

Резюмета на рецензираните публикации на гл. ас. д-р Николай Александров Грозев на български език и на един от езиците, които традиционно се ползват в съответната научна област (английски език)

Номерирани са спрямо списък 10b

Научни публикации - Хабилитационен труд

(Група от показатели B)

1. Reiter G., Botiz I., Graveleau L., Grozev N., Albrecht K., Mourran A., Moller M. – Morphologies of polymer crystals in thin films, *Lecture Notes in Physics*, **2007**, 714, pp. 179 – 200

Abstract. We present microscopy investigations on the morphology of crystals of poly-2-vinylpyridine-polyethyleneoxid diblock copolymers (P₂VP – PEO) in thin films with thicknesses below and above the thickness of a single lamella. For crystallization temperatures above 45°C, nucleation is highly unlikely. Thus, the resulting morphologies represent essentially single crystals, allowing us to relate morphology to the kinetics of crystal growth. In several examples we demonstrate the influence of thermal history and film thickness on molecular orientation and pattern formation during crystal growth. We discuss the analogies and differences between crystallization of small molecules and polymers.

Conclusions. The here presented examples of morphologies of lamellar polymer crystals strongly suggest that the concept of DLA is the most appropriate way of describing how these crystals have been formed. As this concept can be applied to most crystallising materials, we conclude that polymer crystallization can be treated in such a unified way. It is not necessary to invoke special approaches to explain the various morphologies of polymer crystals.

Although we did not discuss the problem of nucleation in any depth, it is clear that, for the here studied system, it is extremely difficult to initiate crystallisation. Taking advantage of this difficulty allowed us to separate the nucleation step from the subsequent growth process and thus to analyse exclusively the growth kinetics of independent single crystals.

It is quite intriguing to observe that even the simple square-shaped crystals without any empty sites within their envelope seem to result from dendritic growth. There, the positions and the orientations of the square-shaped spirals decorating such “filled” crystals are indicating the growth pattern of the underlying first lamella. The orientation of the spirals is fully parallel to the orientation of the initial lamella. Moreover, these spirals are not distributed fully randomly on the surface. They are located along the supposed junction lines of the side-branches of the underlying dendritic structure. Looking only at the square-shape envelope of such crystals, one may erroneously assume that they grew by attaching polymers to the sides. However, our results indicate that growth is dictated by the tips along the diagonals. One may distinguish several stages during the growth of such crystals. The crystals grow first along these diagonals. As a consequence of the diffusion limited transport process, side branches form in the direction orthogonal to the diagonals. Successive formation of more and more side

branches, also of higher generations leads to the formation of the square shape envelope. At a length-scale much larger than the width of a single side-branch this envelope can be approximated quite well by straight lines.

Experiments with films of different thickness show that the quasi-twodimensional growth morphologies are qualitatively the same, independent if more or less molecules than necessary for the formation of a single lamella are available. The major difference of thicker films arises from the possibility to add polymers in between side branches by taking them from the “reservoir” on top of the lamella. This allows to close the gaps between side-branches.

Our experiments indicate that this growth mode also favours the formation of spirals at the junctions between side-branches. One may speculate that the formation of such spirals, leading to stacked lamellae, is the major mode for growing the polymer crystals in three dimensions, even for single crystals. The slow growth rates together with the possibility to form simple planar morphologies make polymer crystals ideal model systems for fundamental studies of crystal growth. Thus, combining these model experiments with theoretical concepts, including computer simulations, provides a highly promising approach for improving our understanding of polymer crystallisation and may also shed some light on central questions of crystal growth in general.

Резюме. Представени са микроскопски изследвания на морфологията на кристали от поли-2-винилпиридин-полиетилен оксид диблок съполимери (P₂VP - PEO) в тънки филми с дебелина под и над дебелината на една ламела. За температури на кристализация над 45 °C зародишообразуването е много малко вероятно. Следователно, получените морфологии представляват по същество монокристали, което позволява да се свърже морфологията с кинетиката на растежа на кристалите. В няколко примера се показва влиянието на термичната история и дебелината на филма върху молекулната ориентация и формирането на периодични структури (модели) по време на кристалния растеж. Обсъдени са приликите и разликите между кристализацията на малки молекули и на полимери.

Заклучения. Представените в настоящия труд примери за морфологията на ламеларни полимерни кристали категорично предполагат, че концепцията за DLA (diffusion limited aggregation, дифузионно ограничено агрегиране) е най-подходящият начин за описание на кристало-образуването.

Въпреки че въпросът със зародишообразуването не се обсъжда в дълбочина, за изследваната тук система е изключително трудно да се инициира кристализация. Тази трудност дава преимущество да се отдели стъпката на зародишообразуване от последващия процес на растеж и по този начин да се анализира само кинетиката на растеж на независими монокристали.

Доста интригуващо е да се отбележи, че дори обикновените квадратни кристали без празнини в обвивката им изглежда са резултат от дендритен растеж. В този случай, позицията и ориентацията на спиралите с квадратна форма, украсяващи такива „запълнени“ кристали, показват модела на растеж на подлежащата първа ламела. Ориентацията на спиралите е напълно успоредна на ориентацията на първоначалната ламела. Освен това тези спирали не са разпределени напълно произволно на повърхността. Те са разположени по предполагаемите линии на свързване на

страничните клонове на подлежащата дендритна структура. Разглеждайки само плика с квадратна форма на такива кристали, може погрешно да се предположи, че те са нараснали, като се прикрепва полимерен материал по страните им. Резултатите показват, че растежът се диктува от върховете на диагоналите. Може да се разграничат няколко етапа по време на растежа на такива кристали. Кристалите растат първо по тези диагонали. Като следствие от дифузионно ограничения транспортен процес, страничните клонове се образуват в посока, ортогонална на диагоналите. Последователното образуване на все повече странични клонове, също и от по-високи поколения, води до образуването на плик с квадратна форма. В мащаб на дължина, много по-голям от ширината на единичен страничен клон, този плик може да бъде приближен доста добре с прави линии.

Експериментите с филми с различна дебелина показват, че квазидвумерните морфологии на растежа са качествено еднакви, независимо дали са налични повече или по-малко молекули от необходимото за образуването на една ламела. Основната разлика при по-дебелите филми произтича от възможността да се добавят полимери между страничните клонове, като се вземат от „резервоара“ отгоре на ламелата. Това позволява да се запълнят празнините между страничните разклонения.

Нашите експерименти показват, че този режим на растеж също благоприятства образуването на спирали в местата на срещане на страничните клонове. Може да се предположи, че образуването на такива спирали, водещи до подредени ламели, е основният начин за растежа на полимерните кристали в три измерения, дори за монокристали. Бавните темпове на растеж, заедно с възможността за образуване на прости равнинни морфологии, правят полимерните кристали идеални моделни системи за фундаментални изследвания на растежа на кристалите. Комбинирането на тези моделни експерименти с теоретични концепции, включително компютърни симулации, предоставя многообещаващ подход за подобряване на нашето разбиране за кристализацията на полимери и може също така да хвърли светлина върху основните въпроси за растежа на кристалите като цяло.

3. Botiz I., Grozev N., Schlaad H., Reiter G. – The influence of protic non-solvents present in the environment on structure formation of poly(γ -benzyl-L-glutamate) in organic solvents, *Soft Matter*, **2008**, 4(5), pp. 993 – 1002

DOI: 10.1039/b719946e

Abstract. We present an experimental study of structure formation in a polypeptide hetero-arm star block copolymer solution, obtained by swelling thin films in chloroform solvent vapor to variable poly(γ -benzyl-L-glutamate) (PBLGlu) concentrations (c_p). Direct observation by optical microscopy allowed us to follow in real time nucleation and growth of ordered three-dimensional structures of ellipsoidal shape. At low c_p , growth stopped when c_p decreased below the solubility limit ($c_{critical}$) but additional structures were formed when c_p was rapidly increased to a higher value. Although water is not a solvent for this polymer, we demonstrate that water, even in trace amounts, is nonetheless considerably affecting solubility and consequently the process of structure formation. We have varied systematically the amount of water present in the environment. $c_{critical}$ changed from about 0.53 (dry, i.e. desiccated surrounding vapour phase) via $c_{critical} \approx 0.16-0.25$ for 30–50% humidity of the vapour phase to

$c_{critical} \approx 0.03$ for a vapour phase at 100% humidity. We attribute this change in solubility to complexation of water molecules with PBLGlu α -helix, which increases the interfacial tension between the polymer and the solvent. We have tested our hypothesis by replacing water with other non-solvents for the polymer. Only protic non-solvents changed the solubility of PBLGlu in chloroform.

Conclusion. Optical microscopy allows us to directly observe in real time nucleation and growth of ordered polypeptide structures in thin solution films. The variation of the nucleation density (number of nuclei per area) with concentration could be determined by combining optical and atomic force microscopy.

Interestingly, the nucleation density was sensitively affected by the humidity of the surrounding gas-phase. For example, while in dry air up to about 50% of polymer could be homogeneously dissolved in chloroform, only about 20–30% of polymer could be dissolved without formation of ordered structures. The influence of humidity may be expressed in terms of the critical concentration (solubility limit $c_{critical}$) below which no structures were formed. Increasing the humidity of the surrounding gas-phase led to a decrease of the value of the $c_{critical}$.

Independent of humidity, at concentrations slightly above $c_{critical}$, only few isolated objects could be nucleated, which then could only grow as long as the concentration of the surrounding solution stayed above $c_{critical}$, in accordance with theoretical predictions.

All the structures possessed an identical, anisotropic, ellipsoidal shape, which we relate to growth processing at different rates in the various directions. In addition, the surface of these structures exhibited straight parallel stripes of a width similar to the molecular dimension along normal to main chain axis. Based on these results, we tentatively interpret anisotropic structure formation as the result of differently strong specific directional interactions acting along the various axes of the molecules. Intermolecular hydrogen bonds may act normal to long axis of PBLGlu α -helices, which probably explains the existence of parallel straight stripes spaced at a molecular distance covering the whole surface of the grown objects.

The functional dependence of the number N of ordered objects per unit area on polymer concentration (c_p), in combination with theoretical considerations, allowed to determine a value for the interfacial tension σ between the polymer and the solution.

The decrease in $c_{critical}$ with humidity can so be linked to an increase in σ . We believe that complexation between water and the PBLGlu chain, favored by hydrogen bonding interactions, is responsible for the decrease the “solubility” of the polymer, leading to ordering at even very low c_p . Furthermore, we demonstrated that also other protic solvents can cause a similar decrease in solubility. Consequently, the solubility of complex molecules like polypeptides, which contain sites of different polarity, hydrophilicity or hydrophobicity, not only depends on the quality of the solvent chosen but can also be varied by the presence of small amounts of a non-solvent of the whole molecules, which nonetheless can interact locally with specific sites on the molecule.

Резюме. Представено е експериментално изследване на образуването на структури в разтвори на разклонен полипептиден звездовиден блок-съполимер – поли (γ -бензил-L-глутамат) (PBLGlu), получени чрез набъбване на тънките филми в хлороформени пари до различни концентрации на PBLGlu (c_p). В реално време, чрез оптична микроскопия, са проследени както процесът на зародишообразуването, така и

растежа на подредени триизмерни елипсовидни структури. При ниска c_p , растежът спира когато c_p намалява под границата на разтворимост ($c_{critical}$), но когато c_p бързо се повиши до по-висока стойност, се образуват допълнителни структури. Въпреки че водата не е разтворител за този полимер, в статията е показано, че дори в минимално количество, водата оказва значително влияние върху разтворимостта и следователно върху процеса на формиране на структурите. Систематично е променяно количеството вода. При това $c_{critical}$ се променя от около 0,53 (за безводни хлороформени пари), през $c_{critical} \approx 0,16-0,25$ за 30–50 % влажност на парните до $c_{critical} \approx 0,03$ при 100% влажност. Тази промяна в разтворимостта е следствие от взаимодействието на водните молекули с α -спиралата на PBLGlu, което води до увеличение на междуфазното напрежение между полимера и разтворителя. Хипотезата е тествана, като водата е заменена с други неразтворители за полимера. Само протонните неразтворители променят разтворимостта на PBLGlu в хлороформ.

Заклучение. Оптичната микроскопия позволява директно наблюдение в реално време на зародишообразуването и растежа на подредени полипептидни структури в тънки филми от полимерни разтвори. Промяната на плътността на зародишообразуване (брой зародиши на единица площ) с промяна на концентрацията може да се определи чрез комбиниране на оптична и атомно-силова микроскопия.

Интересното е, че плътността на зародишообразуване се влияе чувствително от влажността на околната газова фаза. Влиянието на влажността може да се изрази чрез критичната концентрация (граница на разтворимост, $c_{critical}$), под която не се образуват структури. Увеличаването на влажността на околната газова фаза води до намаляване на стойността на $c_{critical}$.

Независимо от влажността, при концентрации, малко над критичните, се образуват само няколко изолирани зародиши, които след това растат, докато концентрацията на околния разтвор е над критичната, в съответствие с теоретичното предсказание.

Всички структури притежават еднаква, анизотропна, елипсовидна форма, която се дължи на растеж с различни скорости в различните посоки. В допълнение, върху повърхността на тези структури има прави успоредни ивици с ширина, близка на молекулния размер по протежение на нормалната към главната ос на веригата. Въз основа на тези резултати, формирането на анизотропната структура е разгледано като резултат от действието на различни по сила взаимодействия, които се осъществяват по различните оси на молекулите. Така, едно вероятно обяснение за съществуването на успоредните прави ивици, покриващи цялата повърхност на обектите, е възникването на междумолекулни водородни връзки, действащи нормално към дългата ос на PBLGlu α -спиралите.

Стойността на междуфазовото напрежение σ между полимера и разтвора може да се определи от функционалната зависимост на N (броя на подредените обекти на единица площ) от концентрацията на полимера (c_p). Понижението на $c_{critical}$ с влажността може да бъде свързано с повишаване на σ . Приема се, че комплексообразуването между водата и веригата PBLGlu, чрез взаимодействия с водородна връзка, е отговорно за намаляването на „разтворимостта“ на полимера, което води до подреждане дори при

много ниска σ_p . Освен това е показано, че и други протонни не-разтворители могат да причинят подобно намаляване на разтворимостта.

4. Grozev N., Botiz I., Reiter G. – Morphological instabilities of polymer crystals, *European Physical Journal E*, **2008**, 27, pp. 63 – 71

DOI 10.1140/epje/i2008-10352-1

Abstract. We present experimental observations at comparatively low supercooling of morphology transitions from dendritic to faceted structures in polymer crystals growing in thin films of a poly-2-vinylpyridineblock-polyethyleneoxid copolymer. Our results are compared with theoretical concepts describing morphological instabilities of single crystals. Although these concepts originally were not developed for polymers, they allow to describe and interpret our experimental results quite well. In particular, the measured temperature dependence of the width W and frequency of dendritic side branches and the radius of curvature ρ of the growth tips of the crystals follow these concepts. We present preliminary evidence for the influence of polymer attachment kinetics and reorganisation processes behind the growth front. Polymer thin films provide valuable model systems for studying general concepts of crystallisation and allow to distinguish at which point the connectivity of the crystallising units within chain-like molecules starts to play a measurable role.

Conclusions. Our experiments show that polymer thin films provide interesting model systems for studying crystallisation. Such films also allow to test the applicability of theoretical concepts [13, 14, 16, 18, 19, 28, 31, 32] to crystallising polymer systems. Although these concepts originally were not developed for polymers, they allow to describe and interpret our experimental results quite well. This is somewhat surprising as the connectivity of segments within a polymer chain is not taken into account (yet). In contrast to other crystallising systems, polymer crystals are typically very thin compared to their lateral extension and can thus be considered as quasi-two-dimensional systems. This probably explains why the two-dimensional theoretical concepts mentioned above are well suited to describe the morphology of polymer crystals, in particular in thin films.

The quasi-two-dimensional nature of polymer crystals becomes also visible in the thickness dependence of the growth rate (at constant temperature). Even if molecules are arriving at the growth front not only via transport within the plane of the crystal but also come from above (diffusion in three- rather than two-dimensional space), the crystal is still growing essentially only in two dimensions.

However, the thickness of such lamellar crystals is neither independent of temperature nor constant in time.

Moreover, in particular at the very growth front the lamellar thickness may be smaller than some distance behind this front. We believe that such changes in molecular order at the growth front will be reflected in variations of the capillary length d_0 . However, although our results do indicate some potential influence of interface kinetics, i.e. the way polymers get attached to the crystal surface, more detailed and more systematic measurements, e.g. of the radius of the growth tip as a function of temperature and time for different film thicknesses, are needed to quantify such influence.

Резюме. Представено е експериментално изследване на морфологията на преходи от дендритни към фасетиранни структури в полимерни кристали, растящи в тънки филми от поли-2-винилпиридин-блок-полиетиленоксид съполимер при сравнително ниско преохлаждане. Резултатите са сравнени с теоретични модели, описващи морфологични нестабилности на монокристали. Въпреки че първоначално тези концепции не са разработени за полимери, те позволяват да се опишат и интерпретират експерименталните резултати доста добре. По-специално, измерената температурна зависимост на ширината W и честотата на страничните разклонения на дендрита и радиусът на кривина ρ на върховете на растежа на кристалите следват тези концепции. Представени са предварителни доказателства за влиянието на кинетиката на закрепване на полимерните вериги и процесите на реорганизация зад фронта на растеж. Полимерните тънки филми осигуряват ценни моделни системи за изучаване на общите концепции за кристализация и позволяват да се разграничи в кой момент свързаността на кристализиращите звена във верижните молекули започва да играе измерима роля.

Заклучения. Направените експерименти показват, че полимерните тънки филми представляват интересни моделни системи за изследване на кристализацията. Такива филми също така позволяват да се тества приложимостта на теоретичните концепции [13, 14, 16, 18, 19, 28, 31, 32] към кристализиращи полимерни системи. Въпреки че първоначално тези концепции не са разработени за полимери, те позволяват да се опишат и интерпретират нашите експериментални резултати доста добре. Това е донякъде изненадващо, тъй като свързаността на сегментите в рамките на полимерна верига не е взета (все още) предвид. За разлика от други кристализиращи системи, полимерните кристали обикновено са много тънки в сравнение с латералните размери и по този начин могат да се разглеждат като квази-двумерни системи. Това вероятно обяснява защо споменатите по-горе двуизмерни теоретични концепции са подходящи за описване на морфологията на полимерните кристали, по-специално в тънките филми.

Квазидвумерната природа на полимерните кристали става видима и в зависимостта на скоростта на растеж от дебелината на филма (при постоянна температура). Дори и молекулите да пристигат на фронта на растеж не само чрез транспорт в равнината на кристала, но и да идват отгоре (дифузия в три-, а не в двумерно пространство), кристалът, по същество расте само в две измерения. Дебелината на тези ламеларни кристали не е постоянна във времето и зависи от температурата. Така при самия растежен фронт, дебелината на ламелите може да е по-малка от колкото дебелината на ламелите на известно разстояние зад този фронт. Въпреки че резултатите показват някакво потенциално влияние на кинетиката на фазовата граница, т.е. начинът, по който полимерите се прикрепват към повърхността на кристала, по-подробни и по-систематични измервания, напр. от радиуса на върха на растежа като функция от температурата и времето за различни дебелини на филма, са необходими за количествено определяне на такова влияние.

13. Anchev B.A., Tsekova D.S., Mircheva K.M., Grozev N.A. – Monolayer formed by l-Asp-based gemini surfactants self-assembled in 1D nanostructures, *RSC Advances*, **2019**, 9(57), pp. 33071–33079

DOI: 10.1039/c9ra06390k

Abstract. Herein, studies on the surface activities of newly synthesized L-Asp-based gemini surfactants, both nonionic and anionic, are presented. Conductometry, tensiometry, and the Langmuir–Blodgett (LB) film technique were applied for this purpose. p–A isotherms were obtained with a Langmuir trough and Wilhelmy balance. The structures of the monolayers assembled at the air/water interface and those deposited as LB films were studied via Brewster angle microscopy (BAM) and atomic force microscopy (AFM). The 2D films formed by the anion-active compounds show a well-known pattern of a monolayer film, whereas the nonionogenic amphiphiles have been found to be 1D structures with nano-widths and micro-lengths that align with each other during the process of compression; this is the first study where the organization of 1D fibrils in 2D films during compression is reported. The scanning electron microscopy (SEM) study reveals that 1D nanostructure formation is an intrinsic tendency of these molecules as not only nonionogenic surfactants, but also the anion active representatives have been constructed in the solid state by fibrillary structures.

Conclusions. Herein, new representatives of gemini surfactants were synthesized, whose molecules include L-Asp as a hydrophilic part and acyl residues of aliphatic acids as a hydrophobic part. They belong to two structurally related series: four of the new compounds contain two free carboxylic groups (compounds 2a–d) and the other four are their double benzyl esters (compounds 1a–d). Studies of the surface activities of these compounds show that the acetic acid derivatives (1a and 2a) do not possess surface activity. The other six are surfactants, three of which are anion-active (2b, 2c and 2d) and the other three are nonionogenic (1b, 1c, and 1d). Tensiometric and conductometric measurements for the sodium salts of the anionic surfactants (2b, 2c and 2d) showed really lower cac/cmc values than those of the conventional representatives with the same tail length (results are summarised in Table 2).

For example, comparison with the sodium salts of the parent fatty acids shows that the compound 2b has a 36 times lower CAC than caproic acid ($C_5H_{11}COONa$), whereas the compound 2c has a 37 times lower CAC than capric acid ($C_9H_{19}COONa$), and the compound 2d has a 276 times lower CAC than caproic¹ acid ($C_{13}H_{27}COONa$); this means that the new surfactants achieve higher surface activity at significantly lower concentrations.

An increase in the length of the aliphatic fragment led to a 10 times lower CAC for 2c than that for 2b and a 50 times lower CAC for the compound 2d as compared to that for 2c (see data in Table 1).

Investigations on the formation of monolayers at the water/air interface show that the derivatives of decanoic and myristic acids in both anion-active and nonionogenic forms arrange into quasi-monomolecular films, providing typical surface pressure–apparent molecular area (p–A) isotherms. The compounds containing hexanoyl residues (1b and 2b) do not provide such an isotherm. The isotherms of the compounds in which the polar part is not charged and includes benzyl ester groups (1c and 1d) significantly differ from those of the compounds with charged carboxylate groups (2c and 2d). Moreover, two governing factors can be pointed: the area occupied by the head group at the air/water interface and the type of interactions with the subphase. The presence of two benzyl groups leads to a marked difference in the molecular area (MMA). All the isotherms are reproducible. The arrangements of the structure morphology during the compression of the monolayer were examined by BAM.

¹ Миристинова киселина (myristic acid)

To the authors' best knowledge, this is the first time where the formation of fibres with nano- and microdimension ordering in a Langmuir monolayer has been observed by microscopic techniques (BAM and AFM).

Obviously, the molecules of the newly synthesized substances tend to self-organize into 1D supramolecular complexes. The fibers formed secondarily interact with each other under compression to form a dense 2D layer. The physical interactions responsible for formation and existing of this type monolayer is a matter to be explored. Since the isotherms of these compounds are reproducible and the isotherm-defined MMA values are constant (although they do not correspond to the actual size of a single molecule), we can conclude that the dimensions of the 1D aggregates under the same conditions are the same and have a construct behaviour, i.e. these aggregates can be deemed as polymeric molecules based on the physical bonds between monomers.

The pattern of fiber formation and their arrangement in a 2D film have been observed only for the compounds 1c and 1d, which belong to nonionogenic surfactants. Their molecules are double benzyl esters of the compounds 2c and 2d. On the other hand, the compounds 2c and 2d contain free carboxylic groups and represent anion-active gemini surfactants. The observation of the monolayers formed by 2c and 2d using BAM and AFM did not reveal a filamentous nature. Scanning electron microscopy images of the solid samples show that all six amphiphilic compounds 1b–1d and 2b–2d have a filamentous structure.

Herein, some questions arise: how far the molecules with free carboxyl groups align in a 2D layer by forming thinner fibrils that are indistinguishable by techniques such as BAM and AFM, e.g. sodium salt of 2d forms filaments with a diameter of 20–30 nm (SEM Fig. 10B). To what extent the adhesion among the filamentous constructions can happen during compression, simple accumulation or for another reason to form a laminar structure by merging the boundaries between the individual threads? How stable is this type of monolayer (built by nano-filaments)? These and other questions require new studies on the observed phenomenon.

Резюме. В настоящата работа са представени изследвания върху повърхностната активност на новосинтезирани L-Asp базирани близначни (гемини) повърхностноактивни вещества, както нейонни, така и анионни. За целта са използвани кондуктометрични, тензиометрични (метод на Вилхелми и висяща капка) измервания, както и измервания във везна на Langmuir и в допълнение са изтегляни Langmuir – Blodgett (LB) филми. Структурите на монослоевите, нанесени на границата въздух /вода, са изследвани чрез микроскопия под Брюстър ъгъл (BAM), а строежът на LB филмите – чрез атомно-силово микроскопия (AFM). 2D филмите, образувани при нанасяне на анионно-активните съединения са мономолекулни, докато нейногенните ПАВ образуват по-скоро 1D структури с ширина няколко нанометра и дължина от няколко микрометра, които се подреждат една спрямо друга по време на компресия на филма; това е първото проучване, при което се съобщава за организацията на 1D фибрили в 2D филми по време на компресия. Изследването със сканираща електронна микроскопия (SEM) разкрива, че образуването на 1D наноструктури е присъщо за тези новосинтезирани молекули, при това не само за нейногенните повърхностноактивни вещества, но и за анионно-активните представители.

Заклучения. Изследвани са нови представители на повърхностноактивни вещества от близначен тип, чиито молекули включват L-Asp като хидрофилна част и

ацилни остатъци на алифатни киселини като хидрофобна част. Те принадлежат към две структурно свързани серии: четири от новите съединения съдържат две свободни карбоксилни групи (съединения 2a – d), а останалите четири са техните двойни бензилови естери (съединения 1a – d). Изследванията на повърхностните активности на тези съединения показват, че производните на оцетната киселина (1a и 2a) не притежават повърхностна активност. Останалите шест са повърхностноактивни вещества, три от които са анион-активни (2b, 2c и 2d), а останалите три са нейногенни (1b, 1c и 1d). Тензиометричните и кондуктометрични измервания на натриевите соли на анионните ПАВ (2b, 2c и 2d) показват наистина по-ниски стойности на cac/cm^2 от тези на конвенционалните представители със същата дължина на опашката (резултатите са обобщени в таблица 2).

Например, сравнението с натриевите соли на изходните мастни киселини показва, че съединението 2b има 36 пъти по-ниска САС от капроновата киселина ($C_5H_{11}COONa$), докато съединението 2c има 37 пъти по-ниска САС от каприновата киселина ($C_9H_{19}COONa$) и съединение 2d има 276 пъти по-нисък САС от миристиновата киселина ($C_{13}H_{27}COONa$); това означава, че новите повърхностноактивни вещества постигат по-висока повърхностна активност при значително по-ниски концентрации.

Увеличаването на дължината на алифатния остатък доведе до 10 пъти по-ниска САС за 2c от тази за 2b и 50 пъти по-ниска САС за съединението 2d в сравнение с тази за 2c (виж данните в таблица 1).

Изследванията върху образуването на монослое на границата вода/въздух показват, че производните на декановата и миристиновата киселини както в анион-активна, така и в нейногенна форма се подреждат в квазимономолекулни филми, показвайки типични изотерми на повърхностно налягане - молекулна площ (π -A). Съединенията, съдържащи хексаноилови остатъци (1b и 2b), не показват подобни изотерми. Изотермите на съединенията, в които полярната част не е заредена и включва бензилови естерни групи (1c и 1d), значително се различават от тези на съединенията със заредени карбоксилатни групи (2c и 2d). Освен това могат да се посочат два влияещи фактора: площта, заета от групата на главата на границата въздух/вода, и видът на взаимодействия с подфазата. Наличието на две бензилови групи води до значителна разлика в молекулната площ (ММА). Всички изотерми са възпроизводими. Разположението на морфологията на структурата по време на свиването на монослой беше изследвано от ВАМ.

Доколкото е известно на авторите, това е първият път, когато образуването на влакна с нано- и микроразмерна подредба в Лангмюиров монослой е наблюдавано чрез микроскопични техники (ВАМ и АФМ).

Очевидно молекулите на новосинтезираните вещества са склонни да се самоорганизируют в 1D супрамолекулни комплекси. Образуваните влакна вторично взаимодействат помежду си при компресия, за да образуват плътен 2D слой. Физическите взаимодействия, отговорни за образуването и съществуването на този тип монослой, е въпрос, който трябва да бъде подробно проучен. Тъй като изотермите на тези съединения са възпроизводими и определените от изотермата ММА стойности са постоянни (въпреки че не съответстват на действителния размер на единична молекула), можем да заключим, че размерите на 1D агрегатите при същите условия са еднакви и

имат конструктивно поведение, т.е. тези агрегати могат да се считат за полимерни молекули въз основа на физическите връзки между мономерите.

Моделът на образуване на влакна и тяхното разположение във 2D филм са наблюдавани само за съединенията 1c и 1d, които принадлежат към нейногенни повърхностноактивни вещества. Тези молекули са двойни бензилови естери на съединенията 2c и 2d. От друга страна, съединенията 2c и 2d съдържат свободни карбоксилни групи и представляват анион-активни гемини повърхностноактивни вещества. Наблюдението на монослоевите, образувани от 2c и 2d, използващи BAM и AFM, не разкриват нишковидна природа. Изображения от сканиращата електронна микроскопия на твърдите проби, обаче показват, че всичките шест амфибилни съединения 1b – 1d и 2b – 2d имат нишковидна структура.

14. Anchev B., Grozev N.A., Mircheva K.M., Tsekova D.S. – On the synthesis, surface activity and supramolecular structures of pseudo double-chained L-Asp based amphiphiles, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, **2020**, 55(1), pp. 11

Abstract. Eight new final compounds derivatives of L-Asp are synthesized. They contain L-Asp linked by an amide bond both to n-hexyl chain on its C-side and an acyl chain linked to the N-side. Four different acylic residues are condensed to the N side. The newly synthesized compounds belong to two series of structures, as four of them contain L-Asp-b-benzyl ester, while the other four – a typical L-Asp-b-carboxylic group. The structures of the surfactants are categorized as pseudo-double alkyl chained amphiphiles, because one of the tails has a constant length of only six carbon atoms. Some of the newly synthesized surfactants are studied as monolayers on the air/water interface. The properties of the rest of them are determined by tensiometric and conductometric methods. Nano- and micro- sized supramolecular complexes of the compounds studied are observed in monolayers using Brewster Angle Microscopy (BAM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) for samples after solvent evaporation.

Conclusions. Eight new final compounds, derivatives of the alpha amino acid L-Asp, are synthesized. They all contain two alkyl tails. Six of these compounds possess a surface activity. They are called in this communication „pseudodouble-chained surfactants“ since one of the alkyl tails has a length of only six carbon atoms, while the rest contain five, nine or thirteen alkyl carbons and one carbonyl carbon. Three compounds belong to a nonionic series of structures, while another three have anionic structures. They all tend to self-organize in supramolecular arrangements of nano- and microdimensions, but the anionic surfactants form significantly better shaped structures. Two of the non-ionic surfactants (compounds 3 and 4) give stable monolayers (2D structures) of similar characteristics and collapsing pressure values (about 18 mNm⁻¹). The third nonionic surfactant has a higher solubility in water and its π -A isotherm does not show a collapsing point. All anionic analogs do not form monolayers because of their significantly higher solubility in water.

The presence of supramolecular complexes, bigger than micelles, provides to define the determined critical concentrations as critical aggregate concentrations (CAC). The CAC of the anionic surfactants is in the concentration range typical of many surfactants. The phenomena observed are still not well studied, but they are in the focus of different research teams. The appearance of filamentous micro-dimensional objects in the Langmuir monolayer is not so far reported.

The application of the newly synthesized compounds as surfactants and building units in nano- and micro-structural chemistry is a topic of future investigation of the compounds described here as well as of their analogues.

Резюме. Синтезирани са осем нови съединения, производни на L-Asp. Те съдържат L-Asp, свързан с амидна връзка: с n-хексилна верига от C-страната и с ацилова верига, свързана с N-страната. Четири различни ацилови остатъка са кондензирани към N-страната. Новосинтезираните съединения принадлежат към две серии структури: четири от тях съдържат L-Asp- β -бензилов естер, докато останалите четири - типична L-Asp- β -карбоксилна група. Тези вещества могат да бъдат категоризирани като псевдодвойно алкилно верижни ПАВ, тъй като само една от опашките има постоянна дължина от шест въглеродни атома. Свойствата на някои от новосинтезираните повърхностноактивни вещества са изучени чрез монослойната техника на фазовата граница въздух/вода. Свойствата на останалите са определени чрез тензиометрични и кондуктометрични методи. Изследваните съединения образуват нано- и микроразмерни надмолекулни комплекси, които са наблюдавани в реално време в монослоевите с помощта на микроскопия под Брюстъръв ъгъл (ВАМ), както и със сканираща електронна микроскопия (SEM) за проби, получени след изпаряване на разтворителя.

Заклучения. Синтезирани са осем нови съединения, производни на алфа аминокиселината L-Asp. Всички те съдържат две алкилови опашки. Шест от тези съединения притежават повърхностна активност. В тази работа те са наречени „псевдодвойно-вещно повърхностно активни вещества“, тъй като един от алкиловите опашки има дължина само шест въглеродни атома, докато останалите съдържат пет, девет или тринадесет алкилови въглерода и един карбонилен въглерод. Три от съединенията са нейонни, докато другите три са анионни ПАВ. Всички те са склонни да се самоорганизируют в надмолекулни подредби на нано- и микроразмери, но анионните ПАВ образуват значително по-добре оформени структури. Две от нейногенните ПАВ (съединения 3 и 4) дават стабилни монослоеве (2D структури) със сходни характеристики и стойности на налягане при колапс на монослоя (около 18 mNm^{-1}). Третото нейонно ПАВ има по-висока разтворимост във вода и неговата π -A изотерма не показва колапс. Всички анионни аналози не образуват монослоеве поради значително по-високата си разтворимост във вода.

Наличието на надмолекулни комплекси дава възможност да се определят определените критични концентрации като критични концентрации на агрегация (САС). САС на анионните повърхностноактивни вещества е в диапазона на концентрациите, типичен за много повърхностноактивни вещества. Наблюдаваните явления все още не са добре проучени, но са във фокуса на различни изследователски екипи. Появата на нишковидни обекти с микроразмери в Лангмиурови монослоеве не са често срещани.

2. Anastasova S., Milanova M., Kashchieva E., Funakubo H., Kamo T., **Grozev N.**, Stefanov P., Todorovsky D. – Morphology of sol-gel produced composite films for optical oxygen sensors, *Applied Surface Science*, **2008**, 6, pp. 1545 – 1558

doi:10.1016/j.apsusc.2007.07.090

Abstract. The results reported concern the characterization of thin layer SiO₂-based matrices with an oxygen sensing component Ru(II)-tris(4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) immobilized, when a sol-gel process along with dip- and spin-coating deposition methods are used.

SEM, TEM and AFM study, assisted by X-ray energy dispersive microanalysis reveals the influence of the precursors used, sol treatment and the coating conditions on the films morphology and Ru distribution in the matrices. Uniform and smooth surface is produced from tetraethoxysilane (TEOS). The presence of ormosils (methyltriethoxysilane, MtEOS and octyltriethoxysilane, OtEOS) significantly increases the surface roughness exhibited as dots on the SEM image. Their surface concentration and size depend on the number of immersions and withdrawal speed at the dip coating. Spin deposition leads to rather different morphology of the films, based on TEOS/OtEOS. Following commonly used sol preparation procedure (with 1.25–2.5 g Ru-complex/dm³ sol) microcrystallization of the complex occurs with formation of randomly distributed crystals 100–400 nm in size. The ultrasound treatment of the sol by means of ultrasound disintegrator leads to homogeneous distribution of the complex without observable crystallization and significant improvement of the film sensing properties (increase of Stern–Volmer constant and better linearity of the Stern–Volmer plots both in gaseous and aqueous media).

Conclusion. Juxtaposing the data obtained by different techniques some conclusions on the factors influencing the morphology of the studied films could be outlined.

Smooth films with uniform, glass-like surface are produced both by dip- and spin-coating techniques using TEOS as a precursor. The use of ormosil-type of precursors leads to “structuring” of the films surface which strongly depends on the length of the hydrocarbon chain. Regions with chain-like sharp “hills” and “valleys” are result of pure OtEOS application. Hollows with a diameter of 35–65 nm are observed on the surface of the TEOS/OtEOS-based films with a depth double the one of pure TEOS-based films.

The effect of the films thickness on the size and surface concentration of the defects is not simple. It seems that not just the thickness but the particular deposition parameters are responsible for the films roughness.

The presence of the photosensitive dye increases the matrix roughness itself even of the otherwise smooth surface of the TEOS-produced films. Along with the matrix defects microcrystallization of the Ru(II) complex occurs and randomly distributed in the matrix crystals of 0.1–0.4 μm in size are formed with Ru(II) content about five times higher than in the rest of the film. The crystallization is decreased but not avoided with the twofold decrease of the dye concentration in the matrix.

Films produced from sonicated sol reveal significantly improved photoluminescence response to oxygen due to elimination of the microcrystallization which leads to homogeneous distribution of the dye.

Абстракт. Представените са резултатите от характеризирането на тънкослойни матрици, базирани на SiO_2 , съдържащи имобилизиран $\text{Ru}(\text{II})$ -трис (4,7-дифенил-1,10-фенантролин), който е използван като сензор за кислород. Активният компонент е имобилизиран в матрицата чрез използването на зол-гел техника, използваните методи за нанасяне са чрез потапяне (dip-) и въртене на подложката (spin-coating).

Изследвано е влиянието на използваните прекурсори, начинът на приготвяне на зола, както и начинът на нанасяне на покритието върху морфологията на филмите и разпределението на Ru в матриците. За целта са използвани следните техники: SEM, TEM и AFM, Енергийно-дисперсионен рентгенов микроанализ. При използването на тетраетоксисилан (TEOS) се получава еднородна и гладка повърхност. Наличието на метилтриетоксисилан, MtEOS и октилтриетоксисилан, OtEOS значително увеличава грапавостта на повърхността, визуализирана като точки в SEM микрографиите. Броят им на повърхността и размерът им зависят от броя на потапянията, както и от скоростта на изтегляне при нанасянето чрез потапяне. Използването на spin-coating за нанасяне води до доста различна морфология на филмите, базирани на TEOS / OtEOS. Прилагането на често използваната процедура за приготвяне на зол (с $1,25\text{--}2,5 \text{ g Ru-комплекс} / \text{dm}^3$ зол) води до микрокристализация на комплекса – образуват се кристали с размер $100\text{--}400 \text{ nm}$, които са случайно разпределени по повърхността. Ултразвуковото третиране на зола води до хомогенно разпределение на комплекса без забележима кристализация и значително подобряване на сензорните свойства на филма (увеличаване на константата на Щерн-Фолмер и по-добра линейност в графиките на Щерн-Фолмер както в газообразна, така и във водна среда).

Заклучение. Съпоставянето на данните, получени чрез различни техники, позволява да се направят заключения относно факторите, влияещи върху морфологията на изследваните филми.

Гладките филми с еднородна, подобна на стъкло повърхност се получават при използването на TEOS като предшественик както чрез dip-, така и чрез spin-coating. Използването на прекурсори от типа на ормозил води до „структуриране“ на повърхността на филмите, което силно зависи от дължината на въглеродородната верига. Употребата на чист OtEOS води до появата на региони с редуващи се остри „хълмове“ и „долини“. Пори с диаметър $35\text{--}65 \text{ nm}$ се наблюдават на повърхността на филмите, базирани на TEOS / OtEOS, с дълбочина, два пъти по-голяма от дълбочината на порите във филмите, направени при използването на чист TEOS.

Зависимостта на размера и повърхностната концентрация на дефектите от дебелината на филмите не е проста. Изглежда, че не само дебелината, но и конкретните параметри на отлагане са отговорни за грапавостта на филмите.

Наличието на фоточувствителното багрило увеличава грапавостта на матрицата дори и на гладката повърхност на TEOS филмите. Заедно с появата на дефекти на матрицата, настъпва и микрокристализация на комплекса $\text{Ru}(\text{II})$ – в матрицата се образуват кристали с размери $0,1\text{--}0,4 \text{ }\mu\text{m}$, които са случайно разпределени по

повърхността. Съдържанието на Ru (II) е около пет пъти по-високо, отколкото в останалата част от филма. Когато концентрацията на багрилото в матрицата се понижи двойно, кристализацията намалява.

Филмите, произведени от обработен с ултразвук зол, проявяват значително по-добра фотолуминесценция при реакция с кислород. Причината е елиминиране на микрокристализацията, което води до по-хомогенно разпределение на багрилото.

5. Karakashev, S.I., **Grozev, N.**, Díez, I., Ras, R.H.A., Tsekov, R. – Rheology of silver nanocluster solutions under confinement, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2011**, 384 (1-3), pp. 570–573

doi:10.1016/j.colsurfa.2011.05.015

Abstract. Drainage of solutions of silver (Ag) nano-clusters, pressed between the two apexes of a double-concaved drop situated in a capillary holder, was studied. The size of clusters was below 2 nm. The aqueous nanosuspension of Ag nano-clusters was stabilized by poly(methacrylic acid) (PMAA). The two tips of the double-concaved drop were pressed by a capillary pressure thus forming a foam nanofilm, the drainage kinetics of which was monitored by interferometry. For comparison, the drainage of foam films containing PMAA aqueous solutions with and without AgNO₃ was monitored as well. It was found that steric repulsion occurred between the two film surfaces due to the polymeric chains of PMAA. In addition, we observed also a significant change of this steric repulsion in nano-cluster suspensions, which is explained by changes of the polymer network in the film, affecting the entire drainage and stability of the suspension.

Conclusions. The rheology and equilibrium of thin liquid layer of nanosuspension of quantum Ag nano-clusters were studied by means of interferometry. The sizes of the Ag nano-clusters were in the range of 1–2 nm and they were stabilized by poly(methacrylic acid) (PMAA). The theoretical analysis showed significant steric repulsion between the film surfaces in both cases of blank (PMAA) and nano-suspension (Ag nano-clusters, AgNO₃ and PMAA) samples.

The presence of Ag clusters reduces the decay length of the steric repulsion, which is related also with a decrease of the value of the bulk viscosity. This effect stabilizes essentially the suspension equilibrium in a confined state such as nano-films.

Абстракт. Изследвано е изтичането на разтвори на сребърни (Ag) нано-кълстери, притиснати между върховете на двойно вдлъбната капка, разположена в капилярен държач чрез интерферометрия. Размерът на кълстерите е под 2 nm. Водната нано-суспензия на Ag нано-кълстери е стабилизирана от поли-(метакрилова киселина) (РМАА). Двата върха на двойно вдлъбнатата капка се притискат от капилярното налягане, като по този начин се образува пенен филм. Кинетиката на изтичане се наблюдава чрез интерферометрия. За сравнение се наблюдава и изтичането на пенни филми, съдържащи водни разтвори на РМАА със и без AgNO₃. Установено е наличието на стерично отблъскване между двете повърхности на филма, което се дължи на наличието на полимерните вериги на РМАА. В нано-кълстерните суспензии се

наблюдава значителна промяна на стеричното отблъскване, която се обяснява с промени в полимерната мрежа във филма, засягащи изтичането и стабилността на суспензията.

Заклучения:

1. РМАА веригите закачени за повърхностите на филма създават значително стерично отблъскване и стабилизират филма. Това е общо-известен резултат. Влиянието на сребърните нано-кълъстери обаче не е тривиално за предсказване.
2. Наличието на сребърни нано-кълъстери намалява дължината на затихване на стеричното отблъскване, което е свързано и с намаляване на стойността на обемния вискозитет. Този ефект значително стабилизира равновесието на суспензията в ограничени пространства като нано-филми.

6. Tsekov R., **Grozev N.A.**, Delcheva I.V., Ivanov I.T., Balashev K., Karakashev S.I. – Delta-comb potential in modeling three-phase contact line (TPCL) on periodically patterned surfaces, *Journal of Physical Chemistry B*, **2012**, 44, pp. 13248 – 13253

[dx.doi.org/10.1021/jp307250c](https://doi.org/10.1021/jp307250c) |

Abstract. This work is a study of wetting of small water droplets on smooth glass surfaces with periodic patterns in the form of imprinted net with hydrophilic cells and hydrophobic bars. Microcover slides consisted of soda lime glass were used.

The imprinted images of the net were with cell sizes in the range 40–200 μm , which corresponds to a quite narrow scope of hydrophilic surface fractions f_1 (30–36%) due to the relative increase in the size of the hydrophobic bars. The receding contact angles θ_R of small water droplets, positioned on the patterned surfaces, were measured. The experiment showed significantly lower receding contact angles as compared to the theoretical expectations by the Cassie formula, which accounts for the contribution to the contact angle of the surface fraction of the imprinted hydrophobic/hydrophilic net. For this reason, we developed new theory accounting for the periodicity of the surface and the contribution of the three-phase contact line on the contact angle. This new theory considered delta-comb potential energy $\Delta(x,y)$ of the surface, effective line tension κ , and the lattice parameter a . The restriction of theory was discussed as well. It was pointed out that the theory is not valid for very small and very large lattice parameters.

Conclusions. The experiment conducted in the present work showed significant discrepancy between classical Cassie theory and the experimental data. For this reason a new theory accounting for the periodicity of the smooth surface and the effect originating from the line tension is developed. The value of the effective line tension obtained is reasonable.

Абстракт: Изследвано е как малки водни капки омокрят гладки стъклени повърхности с периодични структури, образувани при отпечатването на мрежа с хидрофилни клетки и хидрофобни рамки. За целта са използвани покривни микроскопски стъкла, състоящи се от натриево стъкло.

Размерите на клетките в отпечатаната мрежа са в диапазона 40-200 μm , което съответства на доста тесен обхват на частта на хидрофилната повърхност f_1 (30-36 %)

поради относителното увеличение на размера на хидрофобната рамка. Измерени са контактните ъгли на отстъпване θ_R на малки водни капчици, разположени върху периодичните повърхности. Експериментът показва значително по-малки контактни ъгли на отстъпване в сравнение с теоретичните предсказания от формулата на Cassie, която отчита приноса на повърхностната фракция на отпечатаната хидрофобна / хидрофилна мрежа към контактния ъгъл. Поради тази причина е разработена нова теория, отчитаща периодичността на повърхността и приноса на трифазната контактна линия към контактния ъгъл. Тази теория отчита периодично изменение на потенциалната енергия $\Delta(x, y)$ на повърхността (делта функция), ефективно линейно напрежение k и параметър на решетката a . Обсъдени са и ограниченията на теорията. Установено е, че теорията не е валидна за много малки и много големи параметри на решетката.

Заклучения

1. Получено е експериментално несъответствие с класическата теория на Cassie.
2. По тази причина е разработена нова теория, отчитаща периодичността на гладката повърхност и ефекта, произтичащ от линейното напрежение. Стойността на полученото ефективно линейно напрежение е разумна.

7. Minkov I., Mircheva K., **Grozev N.**, Ivanova T., Panaiotov I. – Properties of mixed monolayers of clinical lung surfactant, serum albumin and hydrophilic polymers, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2013**, 101, pp. 135 – 142

<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2012.05.038>

Abstract. It is now established that the surface activity of the clinically used lung surfactant is reduced by serum proteins and can be restored by adding the hydrophilic polymers. The mechanisms of lung surfactant inactivation by serum proteins and restoring effect by the hydrophilic polymers remain not completely understood.

In this paper the state and rheological dilatational properties of surface films formed from clinical lung surfactant Exosurf, Survanta, Curosurf and Alveofact in the presence of serum albumin (BSA) and hydrophilic polymers polyvinylpyrrolidone (PVP), polyethylene glycol (PEG) and Dextran were studied.

The obtained results suggest that the lung surfactant and BSA mixtures spread at air–water interface form a DPPC/BSA mixed monolayers with lower content of DPPC. The presence of hydrophilic polymers PVP, PEG and Dextran restore the DPPC content in the surface film. The effectiveness of the DPPC spreading and formation of better compacted film increases in order Exosurf, Survanta, Curosurf, Alveofact.

The obtained results are in accordance with the generally admitted ideas about the mechanisms of serum protein inactivation and restoring effect of hydrophilic polymers based on the previously studies of the lung surfactant adsorption rate.

Резюме. Понастоящем е установено, че повърхностната активност на клинично използвания белодробен сурфактант се намалява от серумните протеини и може да бъде възстановена чрез добавяне на хидрофилни полимери. Механизмите на инактивация на

белодробния сърфактант от серумни протеини и възстановяващ ефект от хидрофилните полимери остават не напълно изяснени.

В статията се изследват състоянието и реологичните дилатационни свойства на повърхностни филми, образувани от следните клинични белодробни сърфактанти: Exosurf, Survanta, Curosurf и Alveofact в присъствието на серумен албумин (BSA) и хидрофилни полимери поливинилпиролон (PVP), полиетилен гликол (PEG) и Dextran.

Получените резултати показват, че при нанасянето на границата въздух-вода на смес от белодробния сърфактант и BSA, се образуват DPPC/BSA смесени монослоеове с по-ниско съдържание на DPPC. Наличието на хидрофилни полимери PVP, PEG и Dextran възстановява съдържанието на DPPC в повърхностния филм. Ефективността на разтичането на DPPC и образуването на по-уплътнен филм се увеличава в реда: Exosurf, Survanta, Curosurf, Alveofact.

Получените резултати са в съответствие с общоприетите идеи за механизмите на инактивация на серумен протеин и възстановяващ ефект на хидрофилните полимери въз основа на предишните изследвания на скоростта на адсорбция на белодробния сърфактант.

8. Slavchov R.I., Novev J.K., Peshkova T.V., **Grozev N.A.** – Surface tension and surface $\Delta\chi$ -potential of concentrated Z^+ : Z^- electrolyte solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2013**, 403, pp. 113 – 126

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.04.038>

Abstract. Schmutzer's model for the surface of aqueous electrolyte solutions is generalized to $Z_+ : Z_-$ salts. The thickness of the ion-free layer is calculated from the thickness of the „hydrophobic gap“ at the water surface (1.38 Å) and the radii of the ionic hydration shells. The overlap between the adsorption and the diffuse double layers is accounted for. The proposed model predicts the dependence of the surface tension σ and the surface $\Delta\chi$ -potential on the electrolyte concentration c_{el} in agreement with the available data, without adjustable parameters. The Hofmeister effect on σ for salts of the same valence type is explained with their ion-specific activity coefficients. The negative value (toward air) of the $\Delta\chi$ -potential of most 1:1 electrolytes originates from the dipole moment of the water molecules at the surface. The negative χ -potential due to water dipoles is inversely proportional to the dielectric permittivity ϵ of the solution. Since ϵ diminishes as c_{el} increases, most 1:1 electrolyte solutions exhibit a more negative χ -potential than pure water ($\Delta\chi < 0$). The Hofmeister series of $\Delta\chi$ of 1:1 salts ($\Delta\chi_{LiCl} \approx \Delta\chi_{NaCl} < \Delta\chi_{KCl} < \Delta\chi_{KF}$) follows the corresponding series of ϵ ($\epsilon_{LiCl} \approx \epsilon_{NaCl} < \epsilon_{KCl} < \epsilon_{KF}$). The theory allows the estimation of the surface potential χ_0 of pure water from the experimental data for electrolyte solutions; the result, $\chi_0 \approx -100$ mV, confirms the value currently accepted in the literature.

Резюме. Моделът на Schmutzer за повърхността на водни разтвори на електролитни е обобщен за $Z_+ : Z_-$ соли. Дебелината на слоя без йони е изчислена от дебелината на „хидрофобния процеп“ на водната повърхност (1,38 Å) и радиусите на

хидратационна обвивка на йоните. При това е отчетено припокриването между адсорбцията и дифузните двойни слоеве. Предложеният модел предсказва зависимостта на повърхностното напрежение σ и повърхностния $\Delta\chi$ -потенциал от концентрацията на електролита c_{el} в съгласие с наличните данни, без напасващи параметри. Ефектът на Hofmeister върху σ за соли от същия валентен тип е обяснен с техните йон-специфични коефициенти на активност. Отрицателната стойност (към въздуха) на $\Delta\chi$ -потенциала на повечето 1: 1 електролити произхожда от диполния момент на водните молекули на повърхността. Отрицателният χ -потенциал, дължащ се на водните диполи, е обратно пропорционален на диелектричната проницаемост ϵ на разтвора. Тъй като ϵ намалява с увеличаване на c_{el} , повечето електролитни разтвори 1: 1 проявяват по-отрицателен χ -потенциал от чистата вода ($\Delta\chi < 0$). Редът на Hofmeister за $\Delta\chi$ за 1: 1 соли ($\Delta\chi_{LiCl} \approx \Delta\chi_{NaCl} < \Delta\chi_{KCl} < \Delta\chi_{KF}$) следва съответния ред за ϵ ($\epsilon_{LiCl} \approx \epsilon_{NaCl} < \epsilon_{KCl} < \epsilon_{KF}$). Теорията позволява оценка на повърхностния потенциал χ_0 на чиста вода от експерименталните данни за електролитни разтвори; резултатът, $\chi_0 \approx -100$ mV, потвърждава стойността, приета понастоящем в литературата.

9. Panaiotov I., Ivanova Tz., Balashev K., **Grozev N.**, Minkov I., Mircheva K. – Interfacial reorganization of molecular assemblies used as drug delivery systems, *Chemistry*, **2015**, 6, pp. 891 - 921

Abstract. The number of potential applications of nanosized molecular assemblies such as vesicles, nanocapsules, biodegradable polyester matrix and more complex structures in drug research and nanomedicine is rapidly increasing with the developed technologies to tune and control their bulk and mainly surface properties. For a better understanding of nanoparticle behavior at the membrane interfaces an in vitro study of the mechanisms of loss of mechanical stability and their reorganization on various membrane systems seems indispensable. By using the simplest convenient monolayer models the mechanisms of destabilization and reorganization of various classical or modified nanosized molecular assemblies spread or adsorbed on pure air/water interface or at the preformed model membrane were studied.

Conclusions. Finally, the developed in a series of investigations simple model systems represent an important first step to assess the behavior of various kinds of micro- and nanosized molecular assemblies as drug carriers on interfacial networks in the living environment. They have provided new information about the mechanisms of interfacial reorganization and drug delivery of SUV, LNC, polyester matrix and LS carriers in the complex living systems. Together with the analysis of the behavior of drug carriers in model systems closer to the in vivo situation as well as with in vivo experiments, the developed simple models contribute to better understanding of the behavior in vivo and to select the most efficient formulation of DDS.

Абстракт. Броят на потенциалните приложения на наноразмерни молекулни структури като везикули, нанокапсули, биоразградими полиестерни матрици и т.н. в изследванията на лекарствените форми и наномедицината бързо се увеличава с развитието на технологии за настройка и контрол на техните обемни и най-вече повърхностни свойства. In vitro проучването на механизмите на загуба на механична стабилност и реорганизация на нано-носителите върху различни мембранните системи

е незаменимо за по-доброто разбиране на поведението на наночастиците на граничната мембранна повърхност. В статията са разгледани механизмите на дестабилизация и реорганизация на различни класически или модифицирани наноразмерни молекулни структури, нанесени или адсорбирани върху чиста гранична повърхност вода / въздух или върху предварително оформената моделна мембрана. Резултатите са получени чрез използване на най-простия удобен монослоен подход.

Заклучения: Представени са резултатите от поредица изследвания на прости моделни системи. Разработените модели представляват важна първа стъпка за оценка на поведението на различни видове микро- и наноразмерни структури като носители на лекарствени вещества в живите организми, характеризиращи се с наличието на междуфазови мембранни повърхности.

Получените резултати предоставиха нова информация за механизмите на междуфазовата реорганизация и доставка на лекарства на SUV, LNC, полиестерна матрица и LS носители в сложните живи системи. Така, разработените прости модели, съчетани с анализа на поведението на лекарствените носители в моделни системи подобно до ситуацията „in vivo“, както и с „in vivo“ експерименти, допринасят за по-доброто разбиране на процесите, които се реализират в реални условия и за избор на най-ефективната формулировка на DDS.

10. Karakashev S.I., Stöckelhuber K.W., Tsekov R., Grozev N., Simeonova S., Raykundaliya N., Heinrich G. – Bubble rubbing on hydrophobic solid surfaces, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 555, pp. 638
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.07.037>

Abstract. 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.

Conclusions. The following conclusions can be drawn from this work:

1. The rubbing of a three-phase contact line (TPCL) on a solid surface is related to the friction force, which generates lift pressure tending to detach a bubble from the solid surface. The lift pressure increases upon increasing the speed of the solid surface until reaching a certain specific value at which point the bubble detaches. This critical speed of detachment depends on the pressure inside the bubble (load pressure) and the hydrophobicity of the solid substrate. Usually it is expressed as the speed of detachment U versus the ratio P/P_0 , where P is the

pressure inside of the bubble and P_0 is the pressure at which the wetting film initially forms at zero velocity of the solid substrate. The speed at which the bubble detaches U increases with the increase of the ratio P/P_0 , until reaching a certain critical ratio $(P/P_0)_{cr}$ at which point the dependence becomes very strong (steep slope), which means that small increases in the internal pressure of the bubble correspond to large increases of the speed of the surface to detach the bubble. The critical ratio $(P/P_0)_{cr}$ depends on the level of hydrophobicity of the surface. More hydrophobic solid glass surfaces correspond to smaller values of the critical ratio $(P/P_0)_{cr}$ and vice versa. The very existence of a critical ratio $(P/P_0)_{cr}$ corresponds to the maximal lift pressure at certain speed of motion of the solid surface. When $P/P_0 > (P/P_0)_{cr}$ the bubble cannot be detached from the solid surface. Yet, our experimental analysis shows that bubble detachment at $P/P_0 > (P/P_0)_{cr}$ is still possible but at significantly larger speeds of motion of the solid surface. Detachment of bubbles from more hydrophobic surfaces is more difficult as compared to bubbles attached to less hydrophobic surfaces.

2. A theoretical model of bubble detachment based on the theories of Blake-Haynes [20] and Bretherton [21] assuming very small capillary numbers ($Ca \rightarrow 0$) was developed. According to this model there exists a maximal lift pressure generated by the rubbing of the TPCL with the solid surface. If the internal pressure of the bubble is larger than the maximal lift pressure the bubble cannot be detached. The frequencies K and the length λ values of hopping of the water molecules on the TPCL were obtained as fitting parameters in our theory based on the experimental data on the glass solid substrates.

More hydrophobic surfaces correlate with larger values of the hoping length λ and vice versa. AFM images on the solid substrates show large domains on the more hydrophobic substrates and smaller domains on the less hydrophobic substrates. It is obvious that the water molecules slide on these (hydrophobic) domains and are adsorbed on the (more hydrophilic) areas between the domains.

3. For the case of rubber surfaces: no critical ratios $(P/P_0)_{cr}$ exist. Most likely this is due to local nano- or micro-deformations of the rubber.

Абстракт: Това е оригинално изследване върху триенето на мехурчета, захванати чрез трифазната контактна линия за хидрофобни твърди повърхности. Мехурче, подаващо се от капилярка, прикрепена към обектива на микроскоп, внимателно се притиска към хидрофобна твърда повърхност чрез постепенно увеличаване на налягането вътре в капилярката. При достигането на определена стойност на "процепното разстояние", налягането вътре в капилярката води до образуването на омокращ филм, който се наблюдава интерферометрично.

Кратко време след образуването си, филмът се „къса“, което води до възникването на трифазна контактна линия (TPCL) върху твърдата повърхност. Твърдата подложката се привежда в тангенциално движение, при което TPCL се трие по повърхността ѝ. При определена критична скорост на движение на твърдата повърхност мехурчето се отделя от повърхността. Стойността на тази критична скорост зависи от налягането вътре в мехурчето, от степента на хидрофобност и от вискоеластичния модул на повърхността.

Заклучения. От тази работа могат да се направят следните заключения:

1. Триенето на трифазна контактна линия (TPCL) върху твърда повърхност е свързано със силата на триене, която генерира подемно налягане, стремящо се да отдели мехурчето от твърдата повърхност. Подемното налягането се повишава при увеличаване на скоростта на твърдата повърхност до достигане на определена специфична стойност, при която мехурчето се отделя. Тази критична скорост на отделяне зависи от налягането вътре в мехурчето (налягане на натоварване) и хидрофобността на твърдата подложка. Обикновено тя се изразява като скоростта на отделяне U спрямо съотношението P/P_0 , където P е налягането вътре в мехурчето, а P_0 е налягането, при което първоначално се образува омокрящият филм при нулева скорост на твърдата подложка. Скоростта, при която мехурчето се отделя от твърдата повърхност, се увеличава с увеличаване на съотношението P/P_0 , докато достигне определено критично отношение $(P/P_0)_{cr}$. От този момент зависимостта става много голяма (стръмен наклон), което означава, че мехурчето може да се отдели само при много голямо нарастване на скоростта на движение на пластинката. Това на практика прави неговото откъсване от повърхността почти невъзможно. Критичното съотношение $(P/P_0)_{cr}$ зависи от степента на хидрофобност на повърхността. По-малки стойности на критичното съотношение $(P/P_0)_{cr}$ съответстват на по-хидрофобните твърди стъклени повърхности и обратно. Самото съществуване на критично съотношение $(P/P_0)_{cr}$ съответства на максималното подемно налягане при определена скорост на движение на твърдата повърхност. Когато $P/P_0 > (P/P_0)_{cr}$, мехурчето не може да се отдели от твърдата повърхност. И все пак, нашият експериментален анализ показва, че отделянето на мехурчета при $P/P_0 > (P/P_0)_{cr}$ все още е възможно, но при значително по-големи скорости на движение на твърдата повърхност. Отделянето на мехурчета от по-хидрофобни повърхности е по-трудно в сравнение с мехурчетата, прикрепени към по-хидрофилни повърхности.

2. Разработен е теоретичен модел на отделяне на мехурчета, базиран на теориите на Блейк-Хейнс [20] и Бретертън [21] и приемащ много малки капилярни числа ($Ca \rightarrow 0$). Според този модел съществува максимално подемно налягане, генерирано от триенето на TPCL с твърдата повърхност. Ако вътрешното налягане на мехурчето е по-голямо от максималното подемно налягане, мехурчето не може да се отдели. Стойностите на честотите K и дължината λ на прескачане на водните молекули на TPCL са получени като напасващи параметри при обработването на експерименталните данни от опитите, проведени със стъклени подложки.

По-хидрофобните повърхности корелират с по-големи стойности на дължината на прескачане λ и обратно. AFM изображенията от твърдите подложки показват наличието на големи домейни върху по-хидрофобните субстрати и на по-малки домейни върху по-малко хидрофобните субстрати. Очевидно е, че водните молекули се плъзгат по тези (хидрофобни) домейни и се адсорбират в (по-хидрофилните) области между домейните.

3. За еластични повърхности: не съществуват критични съотношения $(P/P_0)_{cr}$. Най-вероятно това се дължи на локални нано- или микродеформации на еластомера.

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

Abstract. 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.

Conclusions. This work aims at elucidating the basic achievements on superspreading as a unique phenomenon caused by several unique surfactants. The relation between the molecular morphology and superspreading performance was confirmed by the data from the literature, thus explaining the mechanism of superspreading on hydrophobic surfaces. Since the works on thin liquid films with superspreaders are scarce, we have conducted, in addition, our own investigation, to study the difference in the molecular performance between superspreaders and non-superspreaders within the foam films.

The gravitational drainage and stability of vertical foamfilms of nonionic surfactants, namely, the superspreader L-77 ($M_w = 624$ Da) and non-superspreader L-7607 ($M_w = 998$ Da) with the same molecular structure, but larger hydrophilic head than that of the superspreader and of Triton X-100 ($M_w = 625$ Da) at the concentrations $C > CMC$ were studied. In particular, the effect of relative humidity on the drainage and stability of such films was studied in detail. The observed films of L-77, L-7607 and Triton X-100 did not reveal significant increases in the lifetime at low concentrations of up to $50 \times CMC$. At the concentrations $C > 50 \times CMC$, the lifetime of the superspreader L-77 films increases dramatically, whereas those of the non-superspreader L-7607 and of Triton X-100 remain practically the same.

The tensiometrical measurements of the adsorption layers of L-77, L-7607, and Triton X-100 established that the superspreader L-77 is highly surface active and possesses the fastest adsorption kinetics. The surfactant molecules from the bilayer aggregates of the superspreader L-77 are much easier to be displaced as compared to the molecules in the spherical micelles of the non-superspreader L-7607 and of Triton X-100. Even though the non-superspreader L-7607 is sufficiently surface active, it possesses a slower adsorption kinetics. For this reason, the foam

films containing L-7607 are far from equilibrium and are not very stable. Triton X-100 adsorbs very fast on the phase boundaries, but it is less surface active than L-77 and L-7607.

We also showed that the films last longer at higher surrounding humidity as compared to the films in dry atmosphere. This effect is significantly pronounced in the case of the superspreader L-77. In addition, the DLS analysis of the aqueous solutions of L-77, L-7607 and Triton X-100 at concentrations C much higher than their respective CMC revealed aggregates as large as several hundred nanometers. These aggregates possess stability similar to that of their micelles, since as far as these aggregates are a mesh of a network of micelles, they should exhibit stability similar to that of micelles.

It is shown that the significant stabilization of vertical films of the superspreader L-77 is related to a powerful concentrational Marangoni effect associated with its very high surface activity, very fast adsorption of its individual molecules, and an easily disintegrating aggregates. Triton X-100 reveals a similar nature but is significantly less surface active. For this reason it does not stabilize vertical films to the same extent as the superspreader L-77.

The novelty of the work is in the study of the free-standing films, without interaction with a hydrophobic surface, where such factors as the surface energy, surface roughness, and hydrophobic forces are also involved. The results obtained could be used to further explain the spreading of superspreader molecules on surfaces.

Абстракт: В статията се прави подробен обзор върху научната литература върху свръхомокрителите, като са използвани собствени експериментални резултати за механизма на действие на свръхомокрителите върху пенни филми в правоъгълна рамка. Литературата в областта на суперразтичането може да бъде разделена на следните групи: (i) работи върху свойствата на трисилоксановите повърхностно-активни вещества; (ii) работи върху механизмите на супер-разтичане; (iii) молекулно-динамични (MD) симулации; (iv) работи върху ефекта на трисилоксановите повърхностноактивни вещества върху тънки течни филми. Редица обзорни статии, свързани главно с изследвания от групи (i) и (ii) са публикувани през последното десетилетие. Работите, посветени на MD симулации (iii) и ефектите върху трисилоксановите повърхностно-активни вещества върху тънки течни филми (iv) все още са малко, въпреки че са важни от научна гледна точка. В нашата работа сме провели изследвания и върху влиянието на супер-разтичащите се вещества върху пенни филми в правоъгълна рамка. Потвърдено е, че супер-разтичащите се вещества предизвикват мощен ефект на Марангони в пенните филми. Такъв силен Марангони ефект никога не е наблюдаван при обикновените повърхностноактивни вещества.

Заклучения:

1. Направен е подробен обзор на литературата по свръх-разтичане през последните 50 години, като сме наблегнали главно на последните 25 години, през които е постигнат най-съществен напредък в разбирането на механизма на действие на свръхомокрителите.

2. Провели сме собствено изследване на поведението на пенни филми в правоъгълна рамка, стабилизирани с един свръхомокрител и два не-свръхомокрителя, но наподобяващи съответно по структура и молекулна маса свръхомокрителя. Измерили сме техните изотерми на повърхностното напрежение и сме определили техните

адсорбционни параметри с един от последните в литературата адсорбционни модели, както и сме изследвали кинетиката им на адсорбция на повърхността вода/въздух. За последното сме използвали теоретичен модел на кинетика на адсорбция из мицеларни разтвори на ПАВ, като така сме определили характеристичното време на разпад на мицелите. Така ние установихме, че свръхомокрителят се адсорбира ултра бързо на повърхността вода/въздух и достига много ниски стойности на повърхностното напрежение – около 20 mN/m. Другият ПАВ, наподобяващ структурата на свръхомокрителя, но с много по-голяма молекулна маса, също достига посочените стойности на повърхностното напрежение, но се адсорбира много по-бавно на повърхността вода/въздух, а третия, имащ същата молекулна маса като на свръхомокрителя се адсорбира ултра бързо, но достига много по-високи стойности на повърхностното напрежение – около 32 mN/m.

3. В пенните филми свръхомокрителят предизвиква мощен Марангони ефект наподобяващ „буря“ във филма, за разлика от другите два ПАВ. При концентрации 140 пъти критичната им концентрация на агрегация, свръхомокрителят стабилизира значително по-добре пенни филми в сравнение с другите два ПАВ.

4. Нашите изследвания потвърждават, че мощният ефект на Марангони спомага за механизма на свръх-разтичането на капки от водните разтвори на свръхомокрителите.

12. **Grozev, N., Nedyalkova, M., Tzvetkov, G., Mircheva, K., Balashev, K.** – Formation of stable and horse headlike shape platinum nanoparticles at the air/water interface, Proc. SPIE, 2019, 11332, International Conference on Quantum, Nonlinear, and Nanophotonics 2019 (ICQNN 2019), pp. 1133205; doi: 10.1117/12.2552734

Abstract. Efficient preparation of dispersions of platinum nanoparticles was achieved by reduction of chloroplatinate ions (PtCl_6^{2-}) by hexadecylaniline (HDA) as the reaction occurred at the air/water interface where the insoluble monolayer of HDA was spread. The obtaining of the platinum nanoparticles, formed spontaneously at the air–water interface by HDA enables their facile transfer as multilayers onto suitable solid supports by means of the Langmuir–Blodgett technique. Langmuir–Blodgett films were characterized by Atomic force microscopy (AFM) imaging and X-ray photoemission spectroscopy (XPS).

Резюме. Описано е получаването на платинени наночастици на фазовата граница въздух/вода посредством Лангмюрова везна. Реакцията се състои в редукция на хлороплатинетни йони (PtCl_6^{2-}) от молекули хексадециланилин (HDA), организирани в предварително нанесен неразтворим монослой. Така получените платинени наночастици лесно могат да бъдат пренесени от фазовата граница върху подходящи твърди подложки под формата на многослойни структури (филми), чрез техниката на Лангмюр-Блоджет. В последствие, филмите са охарактеризирани чрез атомно-силова микроскопия (AFM) и рентгенова фотоемисионна спектроскопия (XPS).

15. Alexandrova L.A., Grigorov L.S., **Grozev N.A.**, Karakashev S.I. – Investigation of interfacial free energy of three-phase contact on a glass sphere in case of cationic-anionic surfactant aqueous mixtures, *Coatings*, **2020**, 10(6), pp. 573

Abstract: The wetting of adsorbed surfactants solids is important for various technological applications in particular for the process of foam flotation. The present work aims at calculating the surface tensions of the three phase interfaces at different surfactant concentrations using the Girifalco and Good method. For this purpose, the surface tension and contact angle vs. surfactant concentration of the test substances amines and sulfonates and their mixture were measured for liquid–air interface.

Calculated surface tension of solid–air interface vs. concentration for C10 amine and mixed systems are close to those for the liquid–air surface, but are slightly lower. In the case of mixed systems, the graph has a specific structure similar to that of liquid–air surface dependence. In contrast to the solid–air interface results, the solid–liquid surface tension values are significantly lower. In case of the mixed surfactant systems, C10amine/C10 sulfonate, a synergetic effect on the surface tension is observed. The specific behavior of the mixed systems is interpreted with the emergence of aggregates consisting of the anionic and cationic surfactants. It is shown that in the whole area of concentrations complete wetting does not occur.

Абстракт: Омокрянето на частички с адсорбирани върху тях повърхностно-активни вещества (ПАВ) е важно за различни технологични приложения, по-специално за процеса на пенна флотация. Настоящата работа има за цел да се изчисли повърхностното напрежение на трифазната граница при различни концентрации на ПАВ, използвайки метода на Girifalco и Good. За тази цел са измерени повърхностното напрежение на фазовата граница разтвор/въздух, както и контактният ъгъл на стъклени балотини в разтвори с различни концентрации на повърхностноактивни амини и сулфонати .

Изводи:

1. Изчисленото повърхностно напрежение на границата твърда фаза/въздух спрямо концентрацията за C10 амини и за смесени системи са близки до тези за повърхността течност/въздух, но са малко по-ниски.

2. В случая на смесени системи, графиката има характерен ход, подобен на зависимостта за граничната повърхност течност/въздух. За разлика от резултатите за границата твърда фаза/въздух, стойностите на междуфазовото напрежение твърда фаза/течност са значително по-ниски. При смесени повърхностноактивни системи, C10амин / C10 сулфонат, се наблюдава синергичен ефект върху повърхностното напрежение. Специфичното поведение на смесените системи се интерпретира с появата на агрегати, състоящи се от анионни и катионни повърхностноактивни вещества. Показано е, че в изучавания концентрационен интервал не настъпва пълно омокряне.

16. Karakashev S.I., **Grozev N.A.**, Batjargal K., Guven O., Ozdemir O., Boylu F., Çelik M.S. – Correlations for easy calculation of the critical coalescence concentration (CCC) of simple frothers, *Coatings*, **2020**, 10(7), pp. 612

doi:10.3390/coatings10070612

Abstract. Can the critical coalescence concentration (CCC) of the flotation frothers be predictable? What is the relation between their molecular structure and their CCC values? A literature survey found specific correlations between the hydrophilic-lipophilic balances (HLB) and HLB/Mw (where Mw stands for the molecular mass) of homologue series of frothers and their CCC values, but the results are invalid when the molecule's functional groups change. For this reason, 37 frothers with known values of CCC were analyzed. The CCC values of seven frothers were determined, and the rest were taken from the literature. The frothers were subdivided in homologue series with an increasing number of the carbon atoms with an account for the type and the location of the functional group, thus deriving three types of correlations $\ln CCC = f(\text{HLB})$ applicable for: (i) alcohols; (ii) propylene glycols alkyl ethers and propylene glycols; (iii) ethylene glycols alkyl ethers. The average accuracy of these correlations between CCC and HLB is 93%.

Conclusions. The approach of Szyszka et al. [31,44] and Kovalszuk [39], to obtain a correlation between the CCC values, the HLB values of the frothers and their molecular mass. To our knowledge, this is the first study to establish a relation between the CCC value and the molecular structure of the frother. They applied their approach to particular cases of homologue series of frothers and established that it is difficult to switch between frothers belonging to different homologue series. Following a similar approach, we established empirical equations on a number of homologue series of frothers.

The CCC values of many of them were taken from the literature [25–27,31,37,41] while the CCC value of some particular frothers, which are of special interest in the mining industry was measured in our laboratories. We conveniently established the dependence between $\ln(\text{CCC})$ values and the HLB value of the frothers in the form of three empirical equations:

For the homologue series of alcohol frothers, the position of the hydroxyl group (OH) on the main chain of the frother's molecule and the branched alkyl groups attached to the main chain of the was accounted for;

For the homologue series of Propoxy frothers, the number of the Propoxy (C₃H₆O) groups in the main chain of the molecule of the frother was taken into account;

For the homologue series of Ethoxy frothers, the number of the Ethoxy (C₂H₄O) groups in the main chain of the molecule of the frother was considered.

Therefore, the approach of Szyszka et al. [31,44] and Kovalszuk [39] was further extended in the present study. We must confess that our approach, even though it is similar to that of Szyszka et al. [31,44] and Kovalszuk [39] is still limited, because it contains 3 equations of different particular homologue series, instead of one general equation that encompasses all of the homologues series of the different frothers. Moreover, we recognize that such an approach should be applied to a significantly larger amount of frothers (not only 37) with various molecular geometries. Finally, with this work, we call upon the further development of this approach in the literature by other authors.

Абстракт: В тази работа за първи път се прави корелация с точност до 7% между стойността на хидрофилно-липофилния баланс (HLB) на 37 пенители + молекулната им структура и тяхната критична концентрация за коалесценция на мехурчетата (CCC). CCC стойностите на седем от тези пенители са измерени от нас в предходна работа. Корелация между HLB стойността на пенители и тяхната CCC стойност са правени в

литературата от Kovalszuk, но точността на тази корелация е около 40%. Szyszka et al. прави прецизна корелация, но за малки хомоложни серии от пенители. В тази работа са взети предвид много пенители – хомоложни серии с различна молекулна структура, като за всеки хомолог е направена отделна корелация. Разбира се, всеобщата цел е да се създаде универсална корелация, обхващаща пенители с всякаква молекулна структура, но на този етап това не е постигнато. Независимо от това нашата серия от корелации може да се счете като стъпка напред към тази цел.

Заклучения:

1. Тридесет и седем пенителя са разделени на хомоложни серии – алкохоли с нарастваща дължина на веригата и промяна на позицията на хидроксилана група, полипропилен и полиетилен гликоли с различна дължина на пропокси и съответно етокси веригата, пропилен и етиленгликоли с различна дължина на въглеродородната верига и т.н.

2. Изчислена е стойността на хидрофилно-липофилния баланс за всеки един от тях и са направени корелации за всяка хомоложна серия със съответната ССС стойност, като са взети предвид структурните характеристики на техните молекули. Постигнатите корелации са със средна грешка от 7%.

17. Guven O., Batjargal K., Ozdemir O., Karakashev S.I., Grozev N.A., Boylu F., Çelik M.S. – Experimental procedure for the determination of the critical coalescence concentration (CCC) of simple frothers, *Minerals*, **2020**, 10(7), pp. 1 - 12, 617; doi:10.3390/min10070617.

Abstract. In this study, the critical coalescence concentrations (CCC) of selected commercial frother solutions, namely polypropylene glycols (PPG 200, 400, and 600), tripropylene glycol (BTPG), triethylene glycol (BTEG), dipropylene glycol (BDPG), and as a reference, methyl isobutyl carbinol (MIBC), were determined using a bubble column based on light absorption. The results for all seven frothers showed that BTEG has the worst bubble inhibiting performance, and PPG 600 has the best bubble inhibiting performance. While critical coalescence concentration (CCC) was found as 3 ppm for PPG 600, it increased to 25 ppm for BTEG. In the case of MIBC, which was the reference point, the CCC value was found as 10 ppm, which was consistent with the literature. The surface tension isotherms of the frothers were determined and analyzed with one of the latest adsorption models.

The results indicated that the polypropylene glycol frothers showed more surface activity compared to alcohol or other frothers investigated. This is due to the additional reorganization of the PPG molecules on the air/water interface, thus boosting its surface activity.

Conclusions. In this study, the critical coalescence concentrations (CCC) of conventional (commercial) frothers (PPG 200, 400, and 600; BTPG; BTEG; BDPG; and MIBC as a reference) was investigated in terms of bubble-coalescence measurements using a bubble column based on light intensity. The results showed that the CCC value for PPG 600 was 3 ppm (5.00×10^{-6} mol/L); however, BTEG had the highest CCC value at 20 ppm (9.7×10^{-5} mol/L) among the further frothers investigated in this study.

These results indicated that the inhibition of bubble coalescence in the presence of BTEG was the worst one, while PPG 600 exhibited the best performance. This is not surprising because the equilibrium adsorption constant K_s of PPG 600 is significantly higher than that of BTEG. Overall, the adsorption parameters of the frothers correlate well (excluding PPG 200) with their CCC values. The larger the K_s value, the smaller the CCC value of the frother. The surface tension of PPG 600 at 5×10^{-7} mol/L drops with about 6 mN/m (from = 70 mN/m to = 64 mN/m), in contrast to conventional surfactants, with which such sudden drop cannot be observed. This could be due to surface reorganization related to the 2D phase transition of the adsorption layer. The latter can cause such a significant drop in the surface tension value. In addition, PPG 600 is the only frother investigated in the present study whose molecules attract each other ($\beta > 0$). The other frothers have $\beta = 0$.

Overall, our method had similar results to other methods for determining CCC values as verified by MIBC results, and it can be considered to be an easy and quick method for determining the value of CCC in the laboratory.

Абстракт: В това проучване са определени критичните концентрации на коалесценция (CCC) на избрани търговски пенообразуватели: полипропиленгликоли (PPG 200, 400 и 600), трипропиленгликол (ВТПГ), триетиленгликол (ВТЕГ), дипропиленгликол (ВДПГ) и като стандарт - метилизобутилкарбинол (МІВС). Използваният метод е измерване на намалението на интензитета на преминалата през пенна колона светлина. Резултатите за всичките седем пенообразуватели показваха, че ВТЕГ има най-слабо инхибиращо действие върху коалесценцията на мехурчетата, а PPG 600 има най-доброто такова. Установената критична концентрация на коалесценция (CCC) за PPG 600 е 3 ppm и 20 ppm за ВТЕГ. В случая на МІВС, който е използван за сравнително вещество, установената стойност на CCC е 10 ppm, което е в съответствие с литературните данни. Опитно определени са и изотермите на повърхностното напрежение на пенообразувателите. Данните са анализирани с един от последните адсорбционни модели.

Резултатите показват, че пенообразувателите с полипропиленгликол показват по-голяма повърхностна активност в сравнение с изследвания алкохол или другите пенообразуватели. Това се дължи на допълнителната реорганизация на молекулите PPG на границата вода/въздух, като по този начин се засилва повърхностната им активност.

Заклучения

1. Критичните концентрации на коалесценция (CCC) на конвенционалните (търговски) пенообразуватели (PPG 200, 400 и 600; ВТПГ; ВТЕГ; ВДПГ; и МІВС като референция) бяха изследвани по отношение на измерванията на коалесценция на мехурчета с помощта на пенна колона въз основа на намалението на интензивността на светлината. Така, пенителите бяха подредени по сила на тяхната инхибираща способност върху коалесценцията на мехурчетата.

2. Беше направен теоретичен анализ на повърхностните свойства на всеки един от тези пенители чрез измерени изотерми на повърхностното напрежение и един от последните теоретични адсорбционни модели в литературата. Беше направена връзка

между адсорбционните параметри на пенителите и техните критични коцнцентрации на коалесценция.

3. Беше установено, че PPG 600 е най-силен пенител, но и че той има нестандартни свойства на повърхността вода/въздух. При концентрации 1×10^{-7} mol/L и 5×10^{-7} mol/L се наблюдава рязък неестествен спад на повърхностното напрежение от 70 mN/m до 64 mN/m. Такъв спад на повърхностното напрежение при другите конвенционални ПАВ не ни е известен.

4. Като цяло, нашият метод дава сходни резултати с други методи за определяне на ССС стойности, потвърдени от резултатите на МІВС, и може да се счита за лесен и бърз метод за определяне на стойността на ССС в лабораторни условия.

18. Stambolova I., Dimitrov O., Shipochka M., Yordanov S., Blaskov V., Vassilev S., Jivov B., Simeonova Silviya, Balashev K., **Grozev N.**, Lakov L. – Corrosion resistance of sol-gel ZrO₂ coatings deposited on stainless steel, *Journal of Physics: Conference Series*, **2020**, 1492(1), 012025

Abstract. Corrosion-resistant ZrO₂ coatings were deposited on stainless steel plates using organic (A) and inorganic (B) Zr precursors containing polyethylene glycol as structure directing agent. The dipping-drying cycles were repeated five times; the coatings were then treated at 500 °C. The samples were studied by atomic force microscopy (AFM), X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and by automated contact-angle goniometry. The corrosion resistance of the ZrO₂ coatings were examined in NaCl and artificial sea water. The XRD analyses revealed a crystallized monoclinic ZrO₂ phase. The AFM observation proved that after the corrosion attack the surface had no signs of corrosion (scratches or cracks). The A and B coatings had corrosion rates of 4×10^{-5} and 2×10^{-4} g/m² h, respectively. The A coatings possessed a fine grained structure and a lower wettability (contact angle of 107°) and a lower oxygen content than the B coatings, which determined their better corrosion properties in both corrosive media.

Резюме. Върху пластинки от неръждаема стомана са отложени (чрез техника на потапяне – изтегляне, dip-coating) корозионно устойчиви ZrO₂ покрития. За целта са използвани органични (А) и неорганични (В) Zr предшественици, съдържащи полиетиленгликол като структурно насочващо средство (матрица). Циклите на потапяне-сушене се повтарят пет пъти; следва обработка на покритията при 500 °C. Така приготвените проби са изследвани чрез атомно-силова микроскопия (AFM), рентгенова дифракция (XRD), рентгенова фото-електронна спектроскопия (XPS) и чрез измерване на контактния ъгъл. Устойчивостта на корозия на ZrO₂-покрития е изследвана в разтвори на NaCl и изкуствена морска вода. XRD анализите разкриват, че ZrO₂ кристализира в моноклинна форма. Изследванията с AFM показват, че след корозионната атака върху повърхността липсват следи от корозия (драскотини или пукнатини). Скоростите на корозия на покритията А и В са съответно 4×10^{-5} и 2×10^{-4} g / m² h. Покритията А притежават фино-зърнеста структура, по-ниска омокряемост (контактен ъгъл от 107 °) и по-ниско съдържание на кислород от В покритията, което определя техните по-добри корозионно-устойчиви свойства в двете корозивни среди.