

Резюмета  
на публикациите на  
доц. Кръстанка Георгиева Маринова

представени за участие в конкурс за академична длъжност професор  
по ПН 4.2. Химически науки (Физикохимия – Формулиране на дисперсии за  
козметиката и битовата химия),  
обявен в Държавен вестник, бр. 55 от 28.06.2024 г.

1. N. Alexandrov, K.G. Marinova, K.D. Danov, I.B. Ivanov, “Surface dilatational rheology measurements for oil/water systems with viscous oils”, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, 339, 545–550, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.08.002>

Abstract

This work presents an application of the capillary pressure tensiometry (CPT) for accurate measurements of the surface dilatational elastic and loss moduli of the interface between water and transparent oil phases with viscosities up to 10,000 mPa s. Surface rheological studies involving viscous oils are not possible with other available methods due to the considerable bulk viscous forces. Theoretical estimations show that successful measurements with such systems are possible by using a suitable frequency range of the oscillating spherical drop method by CPT. Measurements with oils having viscosities between 5 and 10,000 mPa s at a frequency smaller than 1 Hz were performed using the oil as outer phase and the aqueous surfactant solution as inner (drop) phase. As predicted by the theory the measured surface elastic modulus did not depend on the viscosity (within experimental accuracy). Three different approaches to account for the contribution of the bulk shear viscosity to the measured pressure signal were analyzed and applied. The results showed that if exact numerical corrections are used the calculated loss modulus also did not depend on the viscosities of the bulk phases. The two other methods used lead to errors, sometimes significant.

Резюме

Тази работа представя едно приложение на метода за определяне на междуфазово напрежение чрез капилярно налягане (CPT, capillary pressure tensiometry) за точни измервания на повърхностните еластичност и вискозитет на разширение на граница вода с прозрачни маслени фази с вискозитет до 10 000 mPa s. Определянето на повърхностните реологични параметри на вискозни масла не е възможно с други налични методи поради значителните обемни вискозни сили. Теоретичните оценки показват, че надеждни измервания с такива системи са възможни с метода на осцилиращата сферична капка чрез CPT при използване на подходящ честотен диапазон. Проведени са серия измервания с масла с вискозитети между 5 и 10 000 mPa s при честота по-малка от 1 Hz с капки от воден разтвор на повърхностно-активни вещества в маслата като външна фаза. В съгласие с теоретичните разглеждания, измереният повърхностен еластичен модул не зависи от обемния вискозитет (в рамките на експерименталната точност). Анализирани и приложени са три различни подхода за отчитане приноса на обемния вискозитет към измереното налягане. Резултатите показват, че при използване на точните числени корекции, изчисленият повърхностен модул на загубите също не зависи от обемния вискозитет на фазите. Използваните други два подхода водят до грешки, които в някои случаи са значителни.

2. R. Stanimirova, K. Marinova, S. Tcholakova, N.D. Denkov, S. Stoyanov, E. Pelan, "Surface Rheology of Saponin Adsorption Layers", *Langmuir* **2011**, 27, 12486–12498, <https://doi.org/10.1021/la202860u>

## Abstract

Extracts of the *Quillaja saponaria* tree contain natural surfactant molecules called saponins that very efficiently stabilize foams and emulsions. Therefore, such extracts are widely used in several technologies. In addition, saponins have demonstrated nontrivial bioactivity and are currently used as essential ingredients in vaccines, food supplements, and other health products. Previous preliminary studies showed that saponins have some peculiar surface properties, such as a very high surface modulus, that may have an important impact on the mechanisms of foam and emulsion stabilization. Here we present a detailed characterization of the main surface properties of highly purified aqueous extracts of *Quillaja* saponins. Surface tension isotherms showed that the purified *Quillaja* saponins behave as nonionic surfactants with a relatively high cmc (0.025 wt %). The saponin adsorption isotherm is described well by the Volmer equation, with an area per molecule of close to 1 nm<sup>2</sup>. By comparing this area to the molecular dimensions, we deduce that the hydrophobic triterpenoid rings of the saponin molecules lie parallel to the air-water interface, with the hydrophilic glucoside tails protruding into the aqueous phase. Upon small deformation, the saponin adsorption layers exhibit a very high surface dilatational elasticity (280 ± 30 mN/m), a much lower shear elasticity (26 ± 15 mN/m), and a negligible true dilatational surface viscosity. The measured dilatational elasticity is in very good agreement with the theoretical predictions of the Volmer adsorption model (260 mN/m). The measured characteristic adsorption time of the saponin molecules is 4 to 5 orders of magnitude longer than that predicted theoretically for diffusion-controlled adsorption, which means that the saponin adsorption is barrier-controlled around and above the cmc. The perturbed saponin layers relax toward equilibrium in a complex manner, with several relaxation times, the longest of them being around 3 min. Molecular interpretations of the observed trends are proposed when possible. Surprisingly, in the course of our study we found experimentally that the drop shape analysis method (DSA method) shows a systematically lower surface elasticity, in comparison with the other two methods used: Langmuir trough and capillary pressure tensiometry with spherical drops. The possible reasons for the observed discrepancy are discussed, and the final conclusion is that the DSA method has specific problems and may give incorrect results when applied to study the dynamic properties of systems with high surface elasticity, such as adsorption layers of saponins, lipids, fatty acids, solid particles, and some proteins. The last conclusion is particularly important because the DSA method recently became the preferred method for the characterization of fluid interfaces because of its convenience.

## Резюме

Екстрактите от дървото *Quillaja saponaria* съдържат естествени повърхностно-активни вещества, наричани сапонини, които много ефективно стабилизират пени и емулсии. По тази причина такива екстракти намират широко приложение. Освен това, сапонините са показали нетривиална биоактивност и в момента се използват като основни съставки във ваксини, хранителни добавки и други продукти за здравни грижи. Предишни проучвания показват, че сапонините имат някои специфични повърхностни свойства, като много висок повърхностен модул, който може да влияе съществено върху механизмите на стабилизиране на пяна и емулсия. В настоящата работа е проведен подробен анализ на основните повърхностни свойства на високо пречистени водни екстракти от *Quillaja* сапонини. Изотермите на повърхностното напрежение показват, че пречистените сапонини *Quillaja* се държат като нейонни повърхностно активни вещества с относително висока критична концентрация на мицелообразуване, ККМ (0,025 тегл.%). Адсорбционната изотерма на сапонин се описва добре от уравнението на Фолмер и площта на молекула е почти 1 nm<sup>2</sup>. От сравнението на тази площ с молекулните размери, е направено заключението, че хидрофобните тритерпеноидни пръстени на сапониновите молекули лежат успоредно на границата

въздух/вода, като хидрофилните глюкозидни опашки са във водната фаза. При малка повърхностна деформация адсорбционните слоеве на сапонин имат много висока повърхностна еластичност на разтягане ( $280 \pm 30$  mN/m) и значително по-ниска еластичност на прехлъзване ( $26 \pm 15$  mN/m). Повърхностните вискозни свойства са незначителни. Измерената еластичност на разширение е в много добро съответствие с теоретичните оценки с адсорбционния модел на Фолмер ( $260$  mN/m). Измереното характерно адсорбционно време на сапониновите молекули е с 4 до 5 порядъка по-голямо от теоретично пресметнатото за дифузионно-контролирана адсорбция, което означава, че адсорбцията на сапонин е бариерно-контролирана при концентрации около и над ККМ. След свиване/разширение сапониновите слоеве релаксират към равновесие по сложен механизъм, с няколко релаксационни времена, като най-дългото от тях е около 3 минути. Където е възможно са предложени молекулярни интерпретации на процесите. Изненадващо, в хода на нашето експериментално изследване установихме, че при използването на метода с анализ на формата на висяща капката (метод DSA, drop shape analysis) систематично се получава по-ниска повърхностна еластичност сравнено с другите два използвани метода: вана на Лангмюир и методът с определяне на капилярно налягане със сферични капки (CPT, capillary pressure tensiometry). Обсъдени са възможните причини за наблюдаваното несъответствие и окончателното заключение е, че DSA методът има специфични проблеми и може да даде неправилни резултати, когато се прилага за изследване на динамичните свойства на системи с висока повърхностна еластичност, като адсорбционни слоеве на сапонини, липиди, мастни киселини, твърди частици и някои протеини. Последното заключение е особено важно, тъй като методът DSA наскоро стана предпочитания метод за характеризиране на флуидни граници поради неговото удобство.

3. K.G. Marinova, L.M. Dimitrova, R.Y. Marinov, N.D. Denkov, A. Kingma, “Impact of the Surfactant Structure on the Foaming/Defoaming Performance of Nonionic Block Copolymers in Na Caseinate Solutions”, *Bulg. J. Phys.* **2012**, 39, 53-64.

#### Abstract

Systematic experimental study of the physico-chemical factors controlling the foaming and defoaming performance of several Pluronic nonionic block copolymers is performed in solutions of sodium caseinate. Dynamic light scattering measurements and microscopic observations confirm that a significant defoaming is observed above the cloud point of the nonionics, which is almost independent on the polymer structure. However significant differences are observed in the foaming below the cloud point, which do correlate with the polymer structure. Dynamic surface tension measurements allow more detailed analysis of the mechanism of polymer and protein adsorption, and of the role of the individual components for the overall stabilization or destabilization of the foams.

#### Резюме

Проведено е систематично експериментално изследване на физико-химичните фактори, контролиращи пенообразуването и разрушаването на пяната от няколко нейонни блок съполимери Pluronic в разтвори на натриев казеинат. Измерванията с динамично лазерно светоразсейване и микроскопските наблюдения потвърждават, че се наблюдава значителен антипенителен ефект над точката на помътняване на нейонните вещества, който почти не зависи от структурата на полимера. Независимо от това се наблюдават значителни разлики в разпенването под точката на помътняване, което корелира със структурата на полимера. На база на данните за динамичното повърхностно напрежение е направен по-подробен анализ на механизма на адсорбция на полимера и протеина и на ролята на отделните компоненти за цялостната стабилизация или дестабилизация на пяната.

4. N.A. Alexandrov, K.G. Marinova, T.D. Gurkov, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, S.D. Stoyanov, T.B.J. Blijdenstein, L.N. Arnaudov, E.G. Pelan, A. Lips., “Interfacial Layers from the Protein HFBII Hydrophobin: Dynamic Surface Tension, Dilatational Elasticity and Relaxation Times”, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 376, 296-306; DOI: 10.1016/j.jcis.2012.03.031.

#### Abstract

The pendant-drop method (with drop-shape analysis) and Langmuir trough are applied to investigate the characteristic relaxation times and elasticity of interfacial layers from the protein HFBII hydrophobin. Such layers undergo a transition from fluid to elastic solid films. The transition is detected as an increase in the error of the fit of the pendant-drop profile by means of the Laplace equation of capillarity. The relaxation of surface tension after interfacial expansion follows an exponential-decay law, which indicates adsorption kinetics under barrier control. The experimental data for the relaxation time suggest that the adsorption rate is determined by the balance of two opposing factors: (i) the barrier to detachment of protein molecules from bulk aggregates and (ii) the attraction of the detached molecules by the adsorption layer due to the hydrophobic surface force. The hydrophobic attraction can explain why a greater surface coverage leads to a faster adsorption. The relaxation of surface tension after interfacial compression follows a different, square-root law. Such behavior can be attributed to surface diffusion of adsorbed protein molecules that are condensing at the periphery of interfacial protein aggregates. The surface dilatational elasticity,  $E$ , is determined in experiments on quick expansion or compression of the interfacial protein layers. At lower surface pressures ( $<11$  mN/m) the experiments on expansion, compression and oscillations give close values of  $E$  that are increasing with the rise of surface pressure. At higher surface pressures,  $E$  exhibits the opposite tendency and the data are scattered. The latter behavior can be explained with a two-dimensional condensation of adsorbed protein molecules at the higher surface pressures. The results could be important for the understanding and control of dynamic processes in foams and emulsions stabilized by hydrophobins, as well as for the modification of solid surfaces by adsorption of such proteins.

#### Резюме

Методът на висяща капка (с анализ на формата на капка) и ваната на Лангмюир са приложени за изследване на характерните релаксационни времена и на еластичността на слоеве от протеина хидрофобин HFBII адсорбиран на междуфазови граници. Тези слоеве претърпяват преход от течни към еластични мембрани. Преходът се регистрира по увеличаването на грешката при описание на профила на висяща капка посредством уравнението на Лаплас за капилярността. Повърхностното напрежение релаксира по експоненциален закон след разширение, което показва бариерно-контролирана кинетиката на адсорбция. Експерименталните данни за релаксационното време показват, че скоростта на адсорбция се определя от баланса на два фактора: (i) бариерата за откъсване на единична протеинова молекула от агрегат, (ii) хидрофобно привличане на отделените молекули към адсорбционния слой. Хидрофобното привличане обяснява защо по-голямото повърхностно покритие води до по-бърза адсорбция. Релаксацията на повърхностното напрежение след компресия се описва с различна зависимост – корен квадратен от времето. Такова поведение може да се дължи на повърхностна дифузия на адсорбирани протеинови молекули, които се кондензират по периферията на повърхностни агрегати. Повърхностната еластичност на разширение,  $E$ , е определена експериментално чрез бързо разширяване или свиване на протеиновите слоеве на повърхността. При ниски повърхностни налягания ( $<11$  mN/m) експериментите с повърхностно разширение, свиване и осцилации дават близки стойности на  $E$ , които нарастват с повишаване на повърхностното налягане. При по-високи повърхностни налягания  $E$  проявява обратната тенденция и данните са разпръснати. Последното поведение може да се обясни с двумерна кондензация на адсорбирани

протеинови молекули при по-високи повърхностни налягания. Резултатите могат да бъдат важни за разбирането и контрола на динамичните процеси в пени и емулсии, стабилизирани от хидрофобини, както и за модифициране на твърди повърхности чрез адсорбция на такива протеини.

5. N.D. Denkov, K.G. Marinova, S.S. Tcholakova. Mechanistic Understanding of the Modes of Action of Foam Control Agents. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2014**, 206, 57-67, <http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2013.08.004>

#### Abstract

In this paper we present briefly our current understanding of the modes of action of foam control agents (often termed “defoamers” or “antifoams”). After summarizing the background knowledge, reviewed in previous articles, the focus of the presentation is shifted to the antifoam studies from the last decade. The new experimental results, obtained by various research groups, are reviewed briefly to reveal the main mechanisms of antifoam action and the related key factors, governing the efficiency of the foam control agents. The role of the entry, spreading and bridging coefficients, of the entry barrier of the antifoam entities, and of the dynamics of surfactant adsorption is specifically discussed.

#### Резюме

В тази статия представяме накратко нашето текущо разбиране за начините на действие на веществата използвани за контрол на пяната (често наричани „пеноразрушители“ („defoamers“) или „антипенители“ (“antifoams”)). След кратко описание на основните представи, обобщени в предишни работи, се разглеждат изследванията на антипенителите от последното десетилетие. Новите експериментални резултати, получени от различни изследователски групи, са прегледани накратко, за да се разкрият основните механизми на антипенителното действие и ключовите фактори, управляващи тяхната ефективност. Дискутира се ролята на коефициентите на изскачане, разтичане и свързване, на бариерата за изскачане на антипенителите и на динамиката на адсорбция на повърхностно-активните вещества.

6. R.D. Stanimirova, K.G. Marinova, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, E.S. Basheva, S.D. Stoyanov, E.G. Pelan, “Competitive adsorption of the protein hydrophobin and an ionic surfactant: Parallel vs sequential adsorption and dilatational rheology”, *Colloids Surf. A* **2014**, 457, 307–317, [dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.06.002](http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.06.002)

#### Abstract

The competitive adsorption of the protein HFBII hydrophobin and the anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) is investigated in experiments on parallel and sequential adsorption of the two components. The dynamic surface tension and the surface storage and loss dilatational moduli are determined by the oscillating bubble method. A new procedure for data processing is proposed, which allows one to collect data from many different runs on a single master curve and to determine more accurately the dependence of the dilatational elasticity on the surface pressure. Experiments on sequential adsorption are performed by exchanging the HFBII solution around the bubble with an SDS solution. Experiments with separate thin foam films bring additional information on the

effect of added SDS. The results indicate that if HFBII has first adsorbed at the air/water interface, it cannot be displaced by SDS at any concentration, both below and above the critical micellization concentration (CMC). In the case of parallel adsorption, there is a considerable difference between the cases below and above the CMC. In the former case, SDS cannot prevent the adsorption of HFBII at the interface, whereas in the latter case adsorption of HFBII is absent, which can be explained with hydrophilization of the hydrophobin aggregates by the SDS in the bulk. The surface dilatational elasticity of the HFBII adsorption layers markedly decreases in the presence of SDS, but it recovers after washing out the SDS. With respect to their dilatational rheology, the investigated HFBII layers exhibit purely elastic behavior, the effect of dilatational viscosity being negligible. As a function of surface tension, the elasticity of the investigated interfacial layers exhibits a high maximum, which could be explained with the occurrence of a phase transition in the protein adsorption layer.

## Резюме

Конкурентната адсорбция на протеина хидрофобин HFBII и анионното повърхностно-активно вещество натриев додецил сулфат (SDS) е изследвана чрез експерименти за паралелна и последователна адсорбция на двете вещества. Динамичното повърхностно напрежение и повърхностните модули на еластичност и вискозитет на разширение са определени чрез метода на осцилиращото мехурче. Предложена е нова процедура за обработка на данните, която позволява да се събират данни от много различни отделни измервания на една основна крива и да се определи по-точно зависимостта на еластичността на разширение от повърхностното налягане. Експериментите за последователна адсорбция се извършват със замяна на разтвора на HFBII около мехурчето с разтвор на SDS. Експериментите с тънки пенни филми дават допълнителна информация за ефекта на добавения SDS. Резултатите показват, че ако HFBII първо се адсорбира на повърхността вода/въздух, той не може да бъде изместен от SDS при каквато и да е използвана концентрация, както под, така и над критичната концентрация на мицелообразуване (ККМ). При паралелна адсорбция има значителна разлика между случаите под и над ККМ. В първия случай SDS не може да предотврати адсорбцията на HFBII на междуфазовата граница, докато във втория случай адсорбцията на HFBII отсъства, което може да се обясни с хидрофилизиране на хидрофобиновите агрегати от SDS в обема на разтвора. Повърхностната еластичност на разширение на адсорбционните слоеве HFBII значително намалява в присъствието на SDS, но се възстановява след десорбиране на SDS. Изследваните слоеве HFBII показват чисто еластично поведение, като повърхностните вискозни ефекти са незначителни. Еластичността на разширение на изследваните слоеве достига до висок максимум като функция от повърхностното напрежение, което може да се обясни с появата на фазов преход в протеиновия адсорбционен слой.

7. K.D. Danov, R.D. Stanimirova, P.A. Kralchevsky, K.G. Marinova, N.A. Alexandrov, S.D. Stoyanov, T.B.J. Blijdenstein, E.G. Pelan. "Capillary meniscus dynamometry – method for determining the surface tension of drops and bubbles with isotropic and anisotropic surface stress distributions". *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *440*, 168-178. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.10.067.

## Abstract

The stresses acting in interfacial adsorption layers with surface shear elasticity are, in general, anisotropic and non-uniform. If a pendant drop or buoyant bubble is covered with such elastic layer, the components of surface tension acting along the "meridians" and "parallels",  $\sigma_s$  and  $\sigma_\phi$ , can be different and, then, the conventional drop shape analysis (DSA) is inapplicable. Here, a method for

determining  $\sigma_s$  and  $\sigma_\phi$  is developed for axisymmetric menisci. This method, called ‘capillary meniscus dynamometry’ (CMD), is based on processing data for the digitized drop/bubble profile and capillary pressure. The principle of the CMD procedure for data processing is essentially different from that of DSA. Applying the tangential and normal surface stress balance equations,  $\sigma_s$  and  $\sigma_\phi$ , are determined in each interfacial point without using any rheological model. The computational procedure is fast and could be used in real time, during a given process. The method is applied to determine  $\sigma_s$  and  $\sigma_\phi$  for bubbles and drops formed on the tip of a capillary immersed in solutions of the protein HFBII hydrophobin. Upon a surface compression, meridional wrinkles appear on the bubble surface below the bubble ‘equator’, where the azimuthal tension  $\sigma_\phi$  takes negative values. The CMD method allows one to determine the local tensions acting in anisotropic interfacial layers (films, membranes), like those formed from proteins, polymers, asphaltenes and phospholipids. The CMD is applicable also to fluid interfaces (e.g. surfactant solutions), for which it gives the same surface tension as the conventional methods.

## Резюме

Напреженията в адсорбционните слоеве с повърхностна еластичност на срязване като цяло са анизотропни и нехомогенни. Ако висяща капка или издигащо се мехурче са покрити с такъв еластичен слой, компонентите на повърхностното напрежение, действащи по дължината на „меридианите“ и „паралелите“,  $\sigma_s$  и  $\sigma_\phi$ , могат да бъдат различни и тогава стандартният метод на анализ на формата на капки с аксиална симетрия (DSA) е неприложим. В настоящата работа е разработен метод за определяне на  $\sigma_s$  и  $\sigma_\phi$  за менискуси с аксиална симетрия. Този метод, наречен „динамометрия на капилярен менискус“ (CMD, capillary meniscus dynamometry), се основава на едновременната обработка на данни за дигитализиран профил на капки/мехурчета и данни за капилярното налягане. Принципът на процедурата CMD за обработка на данни е съществено различен от този на DSA. Прилагайки уравненията за баланс на тангенциалното и нормалното повърхностно напрежение,  $\sigma_s$  и  $\sigma_\phi$ , те се определят във всяка междинна точка, без да се използва какъвто и да е реологичен модел. Изчислителната процедура е бърза и може да се използва в реално време, по време на даден процес. Методът се прилага за определяне на  $\sigma_s$  и  $\sigma_\phi$  за мехурчета и капки, образувани на върха на капиляра, потопена в разтвори на протеина HFBII хидрофобин. При свиване на повърхността се появяват меридионални набръчквания по повърхността на мехурчето под „екватора“ му, където азимуталното напрежение  $\sigma_\phi$  приема отрицателни стойности. Методът CMD позволява да се определят локалните напрежения, действащи в анизотропни повърхностни слоеве (филми, мембрани), като такива, образувани от протеини, полимери, асфалтени и фосфолипиди. CMD е приложим също за флуидни междуфазови граници (напр. разтвори на сърфактанти), за които се получава същото повърхностно напрежение като и от стандартните методи.

8. K.G. Marinova, R.D. Stanimirova, M.T. Georgiev, N.A. Alexandrov, E.S. Basheva, P.A. Kralchevsky “Co-Adsorption of the Proteins  $\beta$ -Casein and BSA in Relation to the Stability of Thin Liquid Films and Foams”, Chapter 18 in Colloid and Interface Chemistry for Nanotechnology, (P.A. Kralchevsky, R. Miller and F. Ravera, Eds.). CRC Press, New York, **2016**; pp. 439-458.

## Abstract

In this chapter, we apply complementary experimental measurements with single bubbles, TLFs, and foams to obtain information on the adsorption behavior and interactions of two proteins at the air/water interface in relation to the stabilization of foams. We selected a pair of rather different

proteins: the disordered protein  $\beta$ -casein and the globular bovine serum albumin (BSA). Our goal is to obtain information for the structure of the mixed adsorption layers and the foam film stability by analysis of data obtained by different methods. For this goal, we employed the DSA technique with buoyant bubbles. This technique is upgraded with the oscillating bubble method and with an option for replacement of the liquid phase. The used device for TLFs also allows phase exchange. These methods yield the dynamic and equilibrium surface tension, the surface dilatation storage and loss moduli, and the film thickness at low and high applied pressures, and allow comparing data from parallel and sequential adsorption of the two proteins. The properties of foams from the mixed solutions are compared with foams from solutions of the separate components. The results give information about the most favorable structure of the compound protein adsorption layer in relation to foam stability.

## Резюме

В тази глава е представено системно експериментално изследване с единични мехурчета, с тънки течни филми, и с пени, на адсорбционното поведение и взаимодействията на два протеина на границата вода/въздух и влиянието им върху стабилността на пени. Избрани са два съществено различни протеина:  $\beta$ -казеин, който няма четвъртична структура, и глобуларен говежди серумен албумин (BSA). Основната цел е да се получи информация за структурата на смесените адсорбционни слоеве и стабилността на пенните филми чрез анализ на данни, получени по различни методи. Изследвано е повърхностното напрежение и еластичността на слоевете по метода на осцилиращото висящо мехурче, който е допълнен с възможност за замяна на течната фаза. Използваната клетка за тънки пенни филми също позволява смяна на фазите. С комбинацията от тези методи са получени данни за динамичното и равновесно повърхностно напрежение, повърхностните модули на еластичност и вискозитет при разширени, и дебелината на филма при ниско и високо приложено налягане. Получените резултати са сравнени в случаите на паралелна и последователна адсорбция на двата протеина. Сравнени са и пени от смесени разтвори с пени от разтвори на отделните протеини. Резултатите дават информация за най-благоприятната структура на смесения адсорбционен слой, осигуряващ най-добра стабилност на пяната.

9. K.D. Danov, R.D. Stanimirova, P.A. Kralchevsky, K.G. Marinova, S.D. Stoyanov, T.B.J. Blijdenstein, A.R. Cox, E.G. Pelan, “Adhesion of Bubbles and Drops to Solid Surfaces, and Anisotropic Surface Tensions Studied by Capillary Meniscus Dynamometry”, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2016**, 233, 223–239. doi: 10.1016/j.cis.2015.06.003.

## Abstract

Here, we review the principle and applications of two recently developed methods: the capillary meniscus dynamometry (CMD) for measuring the surface tension of bubbles/drops, and the capillary bridge dynamometry (CBD) for quantifying the bubble/drop adhesion to solid surfaces. Both methods are based on a new data analysis protocol, which allows one to decouple the two components of non-isotropic surface tension. For an axisymmetric non-fluid interface (e.g. bubble or drop covered by a protein adsorption layer with shear elasticity), the CMD determines the two different components of the anisotropic surface tension,  $\sigma_s$  and  $\sigma_\phi$ , which are acting along the “meridians” and “parallels”, and vary throughout the interface. The method uses data for the instantaneous bubble (drop) profile and capillary pressure, but the procedure for data processing is essentially different from that of the conventional drop shape analysis (DSA) method. In the case of bubble or drop pressed against a substrate, which forms a capillary bridge, the CBD method allows one to determine also the capillary-bridge force for both isotropic (fluid) and anisotropic (solidified) adsorption layers. The experiments on bubble (drop) detachment from the substrate show the existence of a maximal pulling force,  $F_{\max}$ , that can be resisted by an adherent fluid particle.  $F_{\max}$

can be used to quantify the strength of adhesion of bubbles and drops to solid surfaces. Its value is determined by a competition of attractive transversal tension and repulsive disjoining pressure forces. The greatest  $F_{\max}$  values have been measured for bubbles adherent to glass substrates in pea-protein solutions. The bubble/wall adhesion is lower in solutions containing the protein HFBII hydrophobin, which could be explained with the effect of sandwiched protein aggregates. The applicability of the CBD method to emulsion systems is illustrated by experiments with soybean-oil drops adherent to hydrophilic and hydrophobic substrates in egg yolk solutions. The results reveal how the interfacial rigidity, as well as the bubble/wall and drop/wall adhesion forces, can be quantified and controlled in relation to optimizing the properties of foams and emulsions.

## Резюме

Направен е преглед на принципа и приложенията на два наскоро разработени метода: динамометрия на капилярен менискус (CMD) за измерване на повърхностното напрежение на мехурчета/капки, и динамометрия на капилярен мост (CBD) за количествено определяне на адхезията на мехурчета/капки към твърди повърхности. И двата метода се основават на нов протокол за анализ на данни, който позволява да се разделят двете компоненти на неизотропното повърхностно напрежение. За нефлуидна повърхност (напр. мехурче или капка, покрити от протеинов адсорбционен слой със значителна еластичност на сръзване), CMD определя двете различни компоненти на анизотропното повърхностно напрежение,  $\sigma_s$  и  $\sigma_\phi$ , които действат по направление на „меридианите“ и „паралелите“ и се променят по повърхността. Методът използва данни за моментния аксиално-симетричен профил на мехурче (капка) и за капилярното налягане, но процедурата за обработка на данни е съществено различна от тази на стандартния метод за анализ на формата на капка с аксиална симетрия (DSA). В случай на мехурче или капка, притиснати към твърда повърхност и образуващи капилярен мост, методът CBD позволява да се определи и силата на капилярния мост както при изотропни (флуидни), така и при анизотропни (втвърдени) адсорбционни слоеве на междуфазовата повърхност на моста. Експериментите за откъсване на мехурчето (капката) от повърхността показват наличието на максимална сила за откъсване,  $F_{\max}$ , до която мехурчето/капката остават залепени за повърхността.  $F_{\max}$  може да се използва за количествено определяне на силата на адхезия на мехурчета и капки към твърди повърхности. Стойността ѝ се определя от баланса на тангенциалното напрежение на привличане и отблъсквателните сили на разклинящото налягане. Най-високите стойности на  $F_{\max}$  са измерени за мехурчета, залепнали към стъклени повърхности в разтвори на грахов протеин. Адхезията мехурче/повърхност е по-ниска в разтвори съдържащи протеина хидрофобин HFBII, което може да се обясни с влиянието на захванати протеинови агрегати. Приложимостта на метода CBD към емулсионни системи е илюстрирана от експерименти с капки соево масло, залепени за хидрофилни и хидрофобни повърхности в разтвори на яйчен жълтък. Резултатите показват, че твърдостта на междуфазовата граница, както и силите на адхезия мехурче-стена и капка-стена, могат да бъдат определени количествено и контролирани във връзка с оптимизирането на свойствата на пени и емулсии.

10. L.M. Dimitrova, M.P. Boneva, K.D. Danov, P.A. Kralchevsky, E.S. Basheva, K.G. Marinova, J.T. Petkov, S.D. Stoyanov. “Limited coalescence and Ostwald ripening in emulsions stabilized by hydrophobin HFBII and milk proteins”, *Colloids Surf. A* **2016**, 509, 521–538, dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.066

## Abstract

Hydrophobins are proteins isolated from filamentous fungi, which are excellent foam stabilizers, unlike most of the proteins. In the present study, we demonstrate that hydrophobin HFBII can also

serve as excellent emulsion stabilizer. The HFBI adsorption layers at the oil/water interface solidify similarly to those at the air/water interface. The thinning of aqueous films sandwiched between two oil phases ends with the formation of a 6 nm thick protein bilayer, just as in the case of foam films, which results in strong adhesive interactions between the emulsion drops. The drop-size distribution in hydrophobin stabilized oil-in-water emulsions is investigated at various protein concentrations and oil volume fractions. The data analysis indicates that the emulsification occurs in the Kolmogorov regime or in the regime of limited coalescence, depending on the experimental conditions. The emulsions with HFBI are very stable – no changes in the drop-size distributions are observed after storage for 50 days. However, these emulsions are unstable upon stirring, when they are subjected to the action of shear stresses. This instability can be removed by covering the drops with a second adsorption layer from a conventional protein, like  $\beta$ -lactoglobulin. The HFBI surface layer is able to suppress the Ostwald ripening in the case when the disperse phase is oil that exhibits a pronounced solubility in water. Hence, the hydrophobin can be used to stabilize microcapsules of fragrances, flavors, colors or preservatives due to its dense adsorption layers that block the transfer of oil molecules.

#### Резюме

Хидрофобините са протеини, изолирани от гъби, които са отлични стабилизатори на пяна, за разлика от много други протеини. В настоящото изследване е показано, че хидрофобин HFBI може да бъде и отличен стабилизатор на емулсии. Адсорбционните слоеве HFBI на границата масло/вода се втвърдяват подобно на тези на границата въздух/вода. Изтъняването на водните филми, поставени между две маслени фази, завършва с образуването на протеинов дву-слой с дебелина 6 nm, точно както в случая на пенни филми, и това води до силни адхезивни взаимодействия между емулсионните капки. Разпределението на размера на капките в емулсии масло-във-вода стабилизирани с хидрофобин е определено при различни концентрации на протеин и различни обемни части на маслената фаза. Анализът на данните показва, че емулгирането протича в режим на Колмогоров или в режим на ограничена коалесценция, в зависимост от експерименталните условия. Емулсиите с HFBI са много стабилни – не се наблюдават промени в разпределението на размера на капките дори и след 50 дни съхранение. Тези емулсии обаче са нестабилни при разбъркване, т.е. когато са подложени на срязващи напрежения. Тази нестабилност може да бъде отстранена чрез покриване на капките с втори адсорбционен слой от друг протеин, като бета-лактоглобулин. Повърхностният слой HFBI е в състояние да потисне процеса на Оствалдово зреене и когато диспергираната фаза е масло със значителна разтворимост във водата. Следователно, хидрофобинът може да се използва за стабилизиране на микрокапсули от парфюми, аромати, оцветители или консерванти благодарение на плътните му адсорбционни слоеве, които блокират преноса на маслени молекули.

11. K.G. Marinova, K.T. Naydenova, E.S. Basheva, F. Bauer, J. Tropsch, J. Franke, “New surfactant mixtures for fine foams with slowed drainage”, *Colloids Surf. A* **2017**, 523, 54-61, [dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.03.050](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.03.050)

#### Abstract

We form and investigate foams stabilized by a triple surfactant mixture containing a nonionic alkyl polyglucoside (APG) in addition to the combination of ionic sodium lauryl-dioxyethylene sulphate (SLES) and zwitterionic cocamidopropyl betaine (CAPB) surfactants. APG improves the surfactants compatibility at alkaline pH. The addition of a readily biodegradable chelating agent methylglycinediacetic acid (MGDA) in the mixture contributes further for the excellent performance even in very hard water. Foam properties are analyzed and compared to those of the

single components and to the binary mixture without APG. Foam drainage is successfully controlled by introducing additives suitable for the alkaline conditions: fatty alcohol and/or hydrophobically modified starch. Systematic model experiments are performed to characterize the surface tension and dilatational rheology, and thin films drainage. Slowed foam and thin films drainage is confirmed to correlate with the increased surface visco-elasticity in the presence of fatty alcohols. Temperature impact on the surface properties is used for fine tuning of the foam drainage.

## Резюме

Образувани и изследвани са пени, стабилизирани от тройна смес на повърхностно-активни вещества, съдържаща нейонен алкил полиглюкозид (APG) в допълнение към комбинацията от йонен натриев лаурил-диоксиетилен сулфат (SLES) и цвителионен кокамидопропил бетаин (CAPB). APG подобрява съвместимостта на повърхностно-активните вещества при алкално рН. Добавянето на силно биоразградимия хелатиращ агент метилглициндиоцетна киселина (MGDA) в сместа допълнително допринася за отличните пенителни свойства дори и при много твърда вода. Свойствата на пяната се анализират и сравняват с тези на отделните компоненти и с бинарната смес без APG. Изтичането на течност от пяната се контролира успешно чрез добавки, подходящи за алкални условия: мастен алкохол и/или хидрофобно модифицирано нишесте. Извършени са систематични моделни експерименти за охарактеризиране на повърхностното напрежение, повърхностната реология, и изтичането на тънки пенни филми. Потвърдено е, че забавеното изтичане на пяната и на тънките филми корелира с повишената повърхностна виско-еластичност в присъствието на мастни алкохоли. Влиянието на температурата върху повърхностните свойства е използвана за фин контрол върху изтичането на течността от пяната.

12. G.M. Radulova, T.G. Slavova, P.A. Kralchevsky, E.S. Basheva, K.G. Marinova, K.D. Danov, “Encapsulation of oils and fragrances by core-in-shell structures from silica particles, polymers and surfactants: the brick-and-mortar concept”, *Colloids Surf. A* **2018**, 559, 351-364, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.09.079>

## Abstract

Colloidosomes provide a possibility to encapsulate oily substances in water in the form of core-in-shell structures. In this study, we produced microcapsules with shell from colloidal particles, where the interparticle openings are blocked by mixed layers from polymer and surfactant that prevent the leakage of cargo molecules. In other words, the particles and polymer play the role of bricks and mortar. For this goal, we used hydrophilic silica particles, which were partially hydrophobized by the adsorption of potassium oleate to enable them to stabilize Pickering emulsions. Various polymers were tested to select the most appropriate one. The procedure of encapsulation is simple and includes single homogenization by ultrasound. The produced capsules are pH responsive. They are stable in aqueous phase of pH in the range 3–6, but at pH > 6 they are destabilized and their cargo is released. With the optimized formulation of silica particles, polymer, oleate and NaCl, we were able to encapsulate various oils and fragrances, such as tetradecane, limonene, benzyl salicylate and citronellol. All of them have a limited and not too high solubility in water. In contrast, no stable microcapsules were obtained with oils that either have zero water solubility (mineral and silicone oil) or higher water solubility (phenoxyethanol and benzyl alcohol). By analysis of results from additional interfacial-tension and thin-film experiments, we concluded that a key factor for obtaining stable capsules is the irreversible adsorption of the polymer at the oil/water interface. The hydrophobization of the particles by surfactant adsorption (instead of silanization) plays an important role for the pH responsiveness of the produced capsules. The obtained information about the role of various factors for the stabilization of microcapsules, which are based on the brick-and-mortar concept, can be further used to achieve better stability; selection of polymers that are

appropriate for different classes of oils, as well as for the production of smaller capsules stabilized by nanoparticles.

## Резюме

Колоидозомите представят възможност за капсулиране на маслени вещества във вода под формата на структури „капка в черупка“. В това изследване се получават микрокапсули с обвивка от колоидни частици, където отворите между частиците са блокирани от смесени слоеве от полимер и повърхностно-активно вещество, които предотвратяват изтичането на молекули от вътрешността. С други думи, частиците и полимерът играят ролята на „тухли и хоросан“ в образуваната обвивка. Използвани са хидрофилни силикатни частици, които частично се хидрофобизират чрез адсорбция на калиев олеат, за да могат да стабилизират Пикерингови емулсии. Тествани са различни полимери, за да се избере най-подходящият от тях. Процедурата на капсулиране е сравнително проста и включва еднократно хомогенизиране чрез ултразвук. Получените капсули са чувствителни към промяна на рН. Те са стабилни във водна фаза с рН в диапазона от 3 до 6, но при  $\text{pH} > 6$  се дестабилизират и капсулираното вещество се освобождава. С оптимизираната формула от силикатни частици, полимер, олеат и NaCl успешно се капсулират различни масла и аромати, като тетрадекан, лимонен, бензил салицилат и цитронелол. Всички те имат ограничена и не твърде висока разтворимост във вода. Не се получават стабилни микрокапсули с масла, които имат нулева разтворимост във вода (минерално и силиконово масло) или значителна разтворимост във вода (феноксietанол и бензилов алкохол). Чрез анализ на резултатите от допълнителни експерименти с междуфазово напрежение и с тънки филми е направен изводът, че ключов фактор за получаване на стабилни капсули е необратимата адсорбция на полимера на границата масло/вода. Хидрофобизирането на силикатните частици чрез адсорбция на повърхностно-активно вещество (вместо силанизиране) играе важна роля за рН-чувствителността на получените капсули. Получената информация за ролята на различни фактори за стабилизиране на микрокапсули, които се основават на концепцията за „тухли и хоросан“, може да бъде използвана за постигане на по-добра стабилност, за избор на подходящи полимери за различни класове масла, както и за производство на по-малки капсули, стабилизиращи с наночастици.

13. V.I. Yavrukova, D.N. Shandurkov, K.G. Marinova, P.A. Kralchevsky, Y.W. Ung, “Cleaning ability of mixed solutions of sulfonated fatty acid methyl esters”, *J. Surfact. Deterg.* **2020**, 23, 617–627; doi: 10.1002/jsde.12393

## Abstract

Here, we present results from a systematic study on cleaning of oily deposits from solid surfaces (porcelain and stainless steel) by solutions of fatty acid sulfonated methyl esters (SME), sodium salts. The zwitterionic dodecyldimethylamine oxide (DDAO) has been used as a cosurfactant. As representatives of the vegetable and mineral oils, sunflower seed oil and light mineral oil have been used. The process of oil drop detachment from the solid substrates (roll-up mechanism) has been monitored. In the case of porcelain, excellent cleaning of oil is achieved by mixed solutions of SME and DDAO. In the case of stainless steel, excellent cleaning (superior than that by linear alkylbenzene sulfonate and sodium lauryl ether sulfate) is provided by binary and ternary mixtures of SME, which may contain also DDAO. For the studied systems, the good cleaning correlates neither with the oil/water interfacial tension, nor with the surfactant chainlength and headgroup type. The data imply that governing factors might be the thickness and morphology of admicelle

layers formed on the solid/water interface. The results indicate that the SME mixtures represent a promising system for formulations in house-hold detergency, having in mind also other useful properties of SME, such as biodegradability, skin compatibility, and hard water tolerance.

#### Резюме

Представени са резултати от систематично проучване за почистване на мазни отлагания от твърди повърхности (порцелан и неръждаема стомана) с разтвори на натриеви соли на сулфонирани метилови естери на мастни киселини (SME). Цвитерионният додецилдиметиламин оксид (DDAO) е използван като помощен сърфактант. Като представители на растителните и минералните масла са използвани слънчогледово масло и леко минерално масло. Наблюдаван е процесът на отделяне на маслената капка от твърдите повърхности (roll-up механизъм). В случай на порцелан, отлично почистване на маслото се постига чрез смесени разтвори на SME и DDAO. В случай на неръждаема стомана, отлично почистване (по-добро от това с линеен алкилбензен сулфонат и с натриев лаурил етер сулфат) се осигурява от двойни и тройни смеси от SME, които могат да съдържат също DDAO. За изследваните системи доброто почистване не корелира нито с междуфазовото напрежение масло/вода, нито с дължината на веригата на повърхностно-активните вещества и типа на хидрофилната глава. Данните предполагат, че водещите фактори могат да бъдат дебелината и морфологията на адмицелните слоеве, образувани върху границата на твърдата повърхност с водния разтвор. Резултатите показват, че смесите на SME представляват обещаваща система за формулировки в домакински почистващи препарати, като се отчетат и другите полезни свойства на SME (биоразградимост, съвместимост с кожата и устойчивост на твърда вода).

14. I. Bacheva, R. Stanimirova, K. Marinova, “Development of specialized prebiotic shampoo for normal to oily hair”, 31st IFSCC Congress, Cancun, **2021**.

#### Abstract

**Background:** Shampoos for oily hair generally contain strong primary surfactants and do not contain hair conditioners. We formulate a shampoo with inulin, a natural prebiotic, as an active substance to calm the scalp. In addition, we compare formulations with sodium laureth sulfate (SLES) surfactant to such with disodium laureth sulfosuccinate or with sodium cocoyl glutamate instead.

**Methods:** We characterize the formulations rheology, foaming and stability. Compositions with optimal rheology and foaminess were obtained by varying the surfactant concentration, salt and polymer thickeners. Commercial samples were used for comparison.

**Results:** A sulfate-free prebiotic shampoo is formulated with the anionic surfactant disodium laureth sulfosuccinate. The viscosity of the product is regulated with two types of salt – magnesium and sodium chloride, and the addition of polymer Trimethylolpropane Trioleate and Laureth-2. Characteristic viscosity peak was observed upon salt variation similarly to observations with SLES formulations.

**Conclusion:** A prebiotic shampoo has been developed which shows comparable results for viscosity and foaminess to products on the market. The active ingredients that are used are inulin, salicylic and hyaluronic acid. They regulate the microflora on the surface of the skin and slow down the processes of self-secretion from the sebaceous glands. These active ingredients formulated with sulfate free composition would bring satisfaction and self-confidence to the consumers.

#### Резюме

**Обосновка:** Шампоаните за мазна коса обикновено съдържат силни първични повърхностно-активни вещества и не съдържат балсами за коса. Ние формулираме шампоан с инулин, естествен пребиотик, като активно вещество за успокояване на скалпа. Освен това, сравняваме състави с повърхностно-активно вещество натриев лаурет сулфат (SLES) с такива с динатриев лаурет сулфосукцинат или с натриев кокоил глютамат.

**Методи:** Охарактеризирани са формулировките като реологични свойства, пенливост, и стабилност. Съставите с оптимална реология и пенливост са получени чрез промяна на концентрацията на повърхностно-активно вещество, сол и полимерни съгъстители. За сравнение са използвани търговски проби.

**Резултати:** Пребиотичен шампоан без сулфати е формулиран с анионното повърхностно-активно вещество динатриев лаурет сулфосукцинат. Вискозитетът на продукта се регулира с два вида сол – магнезиев и натриев хлорид, и добавяне на полимер триметилпропан триолеат и лаурет-2. Характерен пик на вискозитета се наблюдава при промяна на солта, подобно на наблюденията с формулировки на SLES.

**Заклучение:** Разработен е пребиотичен шампоан, който показва сравними резултати за вискозитет и пенливост с продукти на пазара. Активните съставки, които се използват са инулин, салицилова и хиалуронова киселина. Те регулират микрофлората на кожата и забавят процесите на отделяне от мастните жлези. Тези активни съставки, формулирани със състав без сулфати, биха донесли удовлетворение и самочувствие на потребителите.

15. K.D. Danov, K.G. Marinova, G.M. Radulova, M.T. Georgiev, “Analytical modeling of micelle growth. 5. Molecular thermodynamics of micelles from zwitterionic surfactants”, *J. Colloid Interface Sci.* **2022**, 627, 469–482, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.07.087>

## Abstract

**Hypothesis:** The critical micelle concentration, aggregation number, shape and length of spherocylindrical micelles in solutions of zwitterionic surfactants can be predicted by knowing the molecular parameters and surfactant concentrations. This can be achieved by upgrading the quantitative molecular thermodynamic model with expressions for the electrostatic interaction energy between the zwitterionic dipoles and micellar hydrophobic cores of spherical and cylindrical shapes.

**Theory:** The correct prediction of the mean micellar aggregation numbers requires precise calculations of the free energy per molecule in the micelles. New analytical expressions for the dipole electrostatic interaction energy are derived based on the exact solutions of the electrostatic problem for a single charge close to a boundary of spherical and cylindrical dielectric media. The obtained general theory is valid for arbitrary ratios between dielectric constants, radii of spheres and cylinders, positions, and orientations of dipoles.

**Findings:** The detailed numerical results show quantitatively the effects of the micelle curvature and dielectric properties of the continuum media on the decrease of the dipole electrostatic interaction energy. Excellent agreement was achieved between the theoretical predictions and experimental data for the critical micelle concentration, size and aggregation number of zwitterionic surfactant micelles. This study can be extended to mixed micelles of zwitterionic and ionic surfactants in the presence of salt to interpret and predict the synergistic effect on the rheology of solutions.

## Резюме

**Хипотеза:** Критичната концентрация на мицелообразуване, агрегационното число, формата и дължината на сферо-цилиндричните мицели в разтвори на цвителионни повърхностно-

активни вещества могат да бъдат предсказани, ако се познават молекулните параметри и концентрацията на повърхностно-активно вещество. Това може да се постигне чрез надграждане на количествения молекулярен термодинамичен модел с изрази за енергията на електростатичното взаимодействие между цвителионните диполи и хидрофобните ядра на мицелите със сферична и цилиндрична форма.

Теория: Точното моделиране на средните агрегационни числа изисква прецизни изчисления на свободната енергия на молекула в мицелите. Изведени са нови аналитични изрази за енергията на диполното електростатично взаимодействие чрез точно решене на електростатичната задача за единичен заряд близо до границата на сферична и на цилиндрична диелектрична среда. Получената обща теория е валидна за произволни съотношения между диелектрични константи, радиуси на сфери и цилиндри, позиции и ориентации на диполи.

Постижения: Числените резултати показват количествено ефектите от кривината на мицелите и от диелектричните свойства на средата върху намаляването на енергията на диполно електростатичното взаимодействие. Постигнато е отлично съгласие между теоретичните предсказания и експерименталните данни за критичната концентрация на мицелобразуване, за размера и за агрегационното число на мицели от цвителионни повърхностно-активни вещества. Това изследване може да бъде разширено за смесени мицели от цвителионни и йонни повърхностно-активни вещества в присъствието на сол, за да се интерпретира и предскаже синергичният ефект върху реологията на разтворите.

16. T.N. Stancheva, M.T. Georgiev, G.M. Radulova, K.D. Danov, K.G. Marinova, “Rheology of Saturated Micellar Networks: Wormlike Micellar Solutions vs. Bicontinuous Micellar Phases”, *Colloids Surf. A* **2022**, 625, 129927; doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.129927

#### Abstract

The subject of this work is to investigate the rheological behavior of mixed micellar solutions (sodium lauryl ethersulfate and cocamidopropyl betaine) in the presence of  $Mg^{2+}$  divalent counterions. With the rise of salt concentration, the viscosity of micellar solutions increases to a high maximum followed by a steep decrease because of the initial growth and entanglement of wormlike micelles and a subsequent transition to branched micelles forming of a saturated micellar network. The proposed systematic rheological measurements show considerable variations in the rheological responses of the solutions when increasing the salt concentration. Rheological behavior and data are used to distinguish the micellar phases and to study the relation to micellar structures. The wormlike micellar solutions have a typical shear thinning behavior with a well-defined zero-shear viscosity,  $\eta_0$ , described by the Cates reptation-reaction model or the augmented Maxwell model. Our data show that the power law dependence of  $\eta_0$  on the surfactant concentration is stronger than that reported in the literature and it is influenced of the added electrolytes. The branched micellar structures are characterized by the lower viscosities and larger elasticities, which follow the Maxwell model up to the intermediate values of the frequency of oscillations, however peculiar deviations from the Cole-Cole plot at large frequencies are detected. The isolated bicontinuous micellar phases are Newtonian fluids with viscosity 0.4–0.7 Pa.s independent on the salt concentration up to high shear rates. The threshold salt concentration ensuring the onset of the bicontinuous micellar phase is described by a simple empirical rule. These phases are characterized by large elasticities and not negligible yield stresses. The property of the bicontinuous micellar phases to form spontaneously oil-in-water nanoemulsions could find applications in drug delivery, extraction and separation processes, pharmaceuticals production, etc.

#### Резюме

Настоящата работа представя изследване на реологичното поведение на смесени мицеларни разтвори (от натриев лаурил етер сулфат и кокамидопропил бетаин) в присъствието на  $Mg^{2+}$  двувалентни противойони. С повишаването на концентрацията на солта, вискозитетът на мицеларните разтвори се увеличава достигайки висок максимум, последван от рязък спад на вискозитета, което се обяснява с растежа и преплитането на нишковидни мицели, последващ преход към разклонени мицели и образуване на наситена мицеларна мрежа. Проведените систематични реологични измервания показват значителни разлики в реологичните характеристики на разтворите при увеличаване на концентрацията на сол. Реологичното поведение и данни се използват за разграничаване на мицеларните фази и за изследване на връзката с мицеларните структури. Разтворите с нишковидни мицели имат типично поведение на изтъняване (shear thinning) с добре дефиниран вискозитет при нулева деформация,  $\eta_0$ , което се описва добре от модела на Кейтс и от разширения модел на Максвел. Нашите данни показват, че степенната зависимост на  $\eta_0$  от концентрацията на повърхностно-активното вещество е по-силна от известната в литературата и се влияе от добавените електролити. Разклонените мицеларни структури се характеризират с по-нисък вискозитет и по-голяма еластичност, които следват модела на Максвел до междинните стойности на честотата на осцилации, но се появяват специфични отклонения от графиката на Коул-Коул при големи честоти. Изолираните биконтинуални мицеларни фази са нютонови течности с вискозитет 0,4–0,7 Pa.s, независимо от концентрацията на солта. Праговата концентрация на сол, осигуряваща появата на биконтинуалната мицеларна фаза, се описва с просто емпирично правило. Тези фази се характеризират с голяма еластичност и непренебрежим прагов стрес на протичане. Свойството на биконтинуалните мицеларни фази да образуват спонтанно наноемулсии масло във вода може да намери приложение в процесите на доставяне на лекарства, екстракция и разделяне, фармацевтично производство и др.

17. B. Uzunova, M.G. Bogdanov, G.M. Radulova, K. Marinova, “Black Soldier Larvae Oil in cosmetic emulsions”, 32nd IFSCC Congress, London, **2022**.

#### Abstract

Black soldier fly larvae oil (BSFLO) is rich in lauric acid, and its fatty acid profile is similar to that of palm kernel oil and coconut oil. Therefore, it can be considered an alternative to these vegetable oils. More than 80% of world palm oil yields come from Malaysia and Indonesia, which has caused severe deforestation of equatorial and tropical rainforests. BSFLO is produced by pressing and drying the larval phase of the life cycle of the *Hermetia illucens* (Black soldier fly) of the family Stratiomyidae. Fly larvae feed on biological waste, which they successfully process, so ecologically clean circular oil production is realized. Few attempts have been made to use insect oil to produce value-added products. Fats and oils are commonly used in cosmetics, which are a major component of skin care creams.

Our work aims at presenting exemplary formulations of a cosmetic product hand cream, containing purified black soldier fly larvae oil. We successfully applied a purification procedure consisting of five stages (degumming, dehumidification, neutralization, bleaching, and deodorization) for BSFLO to obtain a lighter and clearer oil suitable for inclusion in cosmetic products. NMR characterization of the oil before and after the purification showed no change in the fatty acid profile. Cosmetic cream formulations were prepared with purified and non-purified oil, and their properties were compared to formulations with palm kernel or coconut oil. Good quality products with purified BSFLO were obtained, resembling those with palm kernel or coconut oil.

#### Резюме

Маслото от ларви на черна муха войник (BSFLO) е богато на лауринова киселина и мастно-киселинният му профил е подобен на този на маслото от палмови ядки и кокосовото масло. Следователно може да се счита за алтернатива на тези растителни масла. Повече от 80% от световните добиви на палмово масло идват от Малайзия и Индонезия, което е причинило сериозно обезлесяване на екваториалните и тропическите гори. BSFLO се произвежда чрез пресоване и изсушаване на ларви от *Hermetia illucens* (черна муха войник) от семейство Stratiomyidae. Ларвите на мухите се хранят с биологични отпадъци, които успешно преработват, така че се реализира екологично чисто кръгово производство на масло. Правени са малко опити да се използва масло от насекоми за производство на продукти с добавена стойност. Мазнините и маслата се използват често в козметиката, която е основен компонент на кремове за грижа за кожата.

Настоящата работа има за цел да изследва примерни формулировки на козметичен продукт крем за ръце, съдържащ пречистено масло от ларви на черна муха войник. Разработена е процедура за пречистване, състояща се от пет етапа (дегумиране, обезвлажняване, неутрализация, избелване и дезодориране) за BSFLO, за да се получи по-леко и по-бистро масло, подходящо за включване в козметични продукти. ЯМР характеризирането на маслото преди и след пречистването не показва промяна в профила на мастните киселини. Съставите на козметични кремове се приготвят с пречистено и с непречистено масло, и техните свойства са сравнени с формулировки с палмово или кокосово масло. Получени са продукти с пречистеното BSFLO с добро качество, които много наподобяват аналогичните с палмово или кокосово масло.

18. M. Georgiev, B. Konstantinov, K. Marinova, J. Petkov, K. Danov, "Investigation of Cationic Surfactants Adsorption Behaviour on Silicon Wafers using Imaging Ellipsometry", *J. Technical Univ. Gabrovo* **2023**, 66, 38–42.

#### Abstract

The research paper explores the adsorption properties of cationic surfactants on silicon wafers through imaging ellipsometry. The objective of this research is to shed light on the layer structures formed by cationic surfactants, specifically those based on dimethyl ammonium chloride, on silicon wafers. The study involved the deposition of three distinct cationic surfactants on the wafer's surface, followed by the measurement of the adsorption layers formed. The findings reveal the creation of thin, smooth, and irregular adsorption layers. Interestingly, no correlation was found between the thickness of the adsorption layer and the surfactant tail's chain length. The research underlines the significant role which the imaging ellipsometry can have for studying surfactants' adsorption properties on surfaces, contributing to their optimal usage in various fields.

#### Резюме

Статията представя изследване на адсорбционните свойства на катионни повърхностно-активни вещества върху силициеви повърхности чрез образна елипсометрия. Целта на изследването е да се охарактеризират слоестите структури, образувани от катионни повърхностно-активни вещества, по-специално тези на базата на диметиламониев хлорид, върху силициеви повърхности. Изследвано е отлагането на три различни катионни повърхностно-активни вещества. Наблюдавани са тънки и гладки като дебелина и с неправилна форма адсорбционни слоеве. Изненадващо не се открива корелация между дебелината на адсорбционния слой и дължината на веригата на повърхностно-активното вещество. Изследването подчертава значителната роля, която може да има образната елипсометрия за изучаване на адсорбционните свойства на повърхностно-активните вещества, допринасяйки за оптималното им използване в различни области.

19. K. Marinova, T. Slavova, R. Stanimirova, K. Danov, “Artificial skin characterization for cleansing observation and quantification”, 33rd IFSCC Congress, Barcelona, **2023**.

#### Abstract

Systematic characterization of the oil and sebum removal processes from an artificial skin surface allowing a detailed physico-chemical characterization of the cleansing mechanism and the controlling parameters was performed. Contact angles determination of test liquids on the artificial skin allowed for surface energy estimation and confirmation for the good resemblance of the human skin surface properties. Direct observation of the soil removal in surfactant solutions of the anionic sodium laureth sulfate (SLES), disodium laureth sulfosuccinate (DSLSS), and sodium cocoyl glutamate (SCG), the cationic dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB), and the nonionic coco glucoside (CG) surfactants was performed with several model soils: dimethicone, castor oil, and artificial sebum. The systematic comparison of the soil removal mechanism, mainly roll up for dimethicone, and emulsification for the sebum, showed important differences for the different soils which could be decisive for the final choice of ingredients in the cleansing formulation. The artificial skin was successfully used to demonstrate the cleansing mechanism and to rank set of anionic, cationic and nonionic surfactants in their cleansing efficiency for several basic soils.

#### Резюме

Представено е систематично охарактеризиране на процесите на отстраняване на масло и себум от повърхност на изкуствена кожата, което позволява детайлно физико-химично описание на механизма на почистване и на контролиращите го фактори. Определени са контактните ъгли на тестовите течности върху изкуствената кожа и е изчислена повърхностната енергия, която е в добро съгласие с литературни данни за повърхностни свойства на човешката кожа. Прякото наблюдение на отстраняването на замърсявания в разтвори на анионните повърхностно-активни вещества натриев лаурет сулфат (SLES), динатриев лаурет сулфосукцинат (DSLSS) и натриев кокоил глутамат (SCG), катионното додецил триметил амониев бромид (DTAB), и нейонното кокосов глюкозид (CG) е проведено с няколко моделни замърсявания: диметикон, рициново масло, и изкуствен себум. Сравнението на механизма за отстраняване на замърсявания, главно roll up за диметикон и емулгиране за себум, показва съществените разлики за различните замърсявания, които биха могли да бъдат решаващи за окончателния избор на съставките в почистващите формулировки. Изкуствената кожа успешно е използвана за демонстриране на почистващия механизъм и за класифициране на набор от анионни, катионни и нейонни повърхностно-активни вещества според тяхната почистваща ефективност за изследваните основни замърсявания.

20. V. Yavrukova, D. Kovacheva, K. Marinova, K. Danov, J. Petkov, “Wettability and Morphology of Cationic Surfactant Layers in the Presence of Nonionic Surfactant on Solid Surfaces”, Международна научна конференция „Мехатроника, еко и енергоспестяващи системи и технологии“, Пловдив, **2023**.

#### Abstract

Cationic surfactants are frequently added to contemporary detergent products mainly to ensure the antibacterial effect of the formulations and might improve the cleansing in some cases. Cationics adsorb on the surfaces and remain adsorbed after rinsing thus ensuring long time antibacterial effect. However, one might find some negative side effects as well – change in the appearance and/or tribology. The latter might have quite a negative effect in industrial applications. The purpose of this study is to compare the adsorption on solid surfaces of the cationic surfactants

dioctyldimethyl ammonium chloride (2C8-DAC) alone and in a mixture with the nonionic surfactant Tergitol 15-S-7. Adsorption layers formed from solutions of different concentrations (from tenth times below and to hundredth times above the critical micellization concentration, CMC) are characterized as wetting and morphology. Wetting by water droplets is characterized by the contact angles: equilibrium, advancing and receding. Imaging ellipsometry is applied to provide information about the morphology of the deposited layers. The obtained results convincingly demonstrate the role of deposited surfactants for surface wetting, and the influence of the concentration and type of surfactants on the formation of homogeneous layers of desired structure.

#### Резюме

Катионните повърхностно-активни вещества често се добавят към съвременните детергенти, главно за да осигурят антибактериалния ефект на съставите, и в редица случаи могат да подобрят почистването. Катионните вещества се адсорбират върху повърхностите и остават адсорбирани след изплакване, като по този начин осигуряват дълготраен антибактериален ефект. Но могат да се проявят и някои отрицателни странични ефекти – промяна във външния вид и/или трибологията. Последното може да има доста негативен ефект в индустриалните приложения. Целта на изследването е да се сравни адсорбцията върху твърди повърхности на катионното повърхностно-активно вещество диоктилдиметил амониев хлорид (2C8-DAC) самостоятелно, и в смес с нейонното повърхностно-активно вещество Tergitol 15-S-7. Адсорбционните слоеве, образувани от разтвори с различни концентрации (от десетки пъти под до стотици пъти над критичната концентрация на мицелообразуване, ККМ), са характеризирани като омокряне и морфология. Омокрянето от водни капки се характеризира с контактните ъгли: равновесен, на настъпване, и на отстъпване. Приложена е образна елипсометрия за визуализиране на морфологията на отложените слоеве. Получените резултати убедително демонстрират ролята на отложените повърхностно-активни вещества за омокрянето на повърхността, и влиянието на концентрацията и вида на повърхностно-активните вещества върху образуването на хомогенни слоеве с предпочитана структура.

#### Патенти и заявки за патенти:

21. US Patent No. US 8,151,635 B2 “Methods and device for fast creation of fluid interfaces and use of this device for determination of liquid-liquid and liquid-gas interfacial properties”  
Inventors: Ivanov, I.B., Marinova, K.G., Vulchev, V., Dimitrova, D.T., Danov, K.D., Denkov, N.D., Russev, S.R., Lyutov, L., Alexandrov, N.; Assignee: Krüss GmbH, Hamburg; filed November 24, 2008; date of patent: Apr. 10, 2012.

#### Abstract

The invention proposes three new methods for the creation of a fresh surface in order to measure the equilibrium and dynamic ST/IFT, realized by a single device. The other aim of the invention is a device which not only allows implements new methods for interface formation but also allows using the two known measurement techniques, ADSA and CPM.

#### Резюме

Изобретението предлага три нови метода за създаване на свежа повърхност с цел измерване на равновесно и динамична повърхностно/междуфазово напрежение, които са реализирани на едно устройство (апаратура). Другата цел на изобретението е устройство (апаратура), което не само позволява прилагането на новите методи за образуване на свежа повърхност, но също така позволява използването и на двете известни техники за измерване на междуфазово напрежение, ADSA (анализ на капка с аксиална симетрия) и CPM (тензиометрия с капилярно налягане).

22. US Patent App. 16/091,353, "Method for cleaning hard surfaces, and formulations useful for said method" F Bauer, J Tropsch, J Franke, N Denkov, KG Marinova, KT Naydenova, filed Apr. 10, 2017.

#### Abstract

Process for cleaning hard surfaces, characterized in that said process is carried out using a foam based on a formulation comprising: (A) at least one complexing agent selected from the alkali metal salts of aminocarboxylic acids and from alkali metal salts of citric acid, gluconic acid, tartaric acid and lactic acid, (B) at least one non-ionic surfactant of general formula (I):  $(G)_x-OR^1$ , (C) at least one anionic surfactant, (D) at least one zwitterionic surfactant, wherein:  $R^1$  is selected from  $C_8 - C_{18}$ -alkyl, straight chain or branched,  $x$  is in the range of from 1.1 to 4,  $G$  selected from monosaccharides with 4 to 6 carbon atoms.

#### Резюме

Разработен е иновативен процес за почистване на твърди повърхности, характеризиращ се с това, че се извършва с помощта на пяна на базата на формула, включваща: (A) най-малко един комплексообразуващ агент, избран от соли на алкални метали на аминокарбоксилни киселини и от соли на алкални метали на лимонена киселина, глюконова киселина, винена киселина и млечна киселина; (B) поне едно нейонно повърхностно-активно вещество с обща формула (I):  $(G)_x-OR^1$ ; (C) поне едно анионно повърхностно-активно вещество; (D) поне едно цвитерйонно повърхностно-активно вещество, където:  $R^1$  е избрана от  $C_8-C_{18}$ -алкил, права или разклонена верига,  $x$  е в диапазона от 1.1 до 4,  $G$  е избран от монозахариди с 4 до 6 въглеродни атоми.