

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за получаване на образователната и научна степен “доктор” в професионално направление 4.2 „Химически науки” (Теоретична химия)

Автор: Силвия Сталева Цочева,
Катедра „Инженерна химия и фармацевтично инженерство”,
Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Кл. Охридски”

Тема: “Фазово поведение на мастни киселини и алкохоли в смесени мицеларни разтвори на повърхностно активни вещества”

Рецензент: проф. дхн Елена Димитрова Милева, Институт по физикохимия, БАН

Едно важно приложение на химията на повърхностите и колоидите е разработване на комплексни течни състави, които съдържат смеси от повърхностно-активни вещества (ПАВ) с подходящи и допълващи се структура и свойства. Тези системи се използват за целенасоченото създаване на нови продукти, които имат пряко приложение напр. в битовата химия и козметиката. Един интересен и значим проблем е систематичното изследване на условията за възникване и състава на смесени амфифилни агрегати във водни разтвори на ПАВ и наситени мастни киселини или алкохоли.

Основна цел на представения дисертационен труд е да се изследват границата на разтворимост на мастни киселини и алкохоли с различни дължини на въглеродородните вериги в мицели на ПАВ: натриев лаурилетерсулфат (SLES) и кокамидопропил бетаин (CAPB). Водещата идея е, че дължината на веригите е определяща за границата на разтворимост на изследваните мастни съединения в мицеларните агрегати.

Дисертационният труд се състои от увод, две глави и три приложения. В увода е представена накратко мотивацията за проведените изследвания и са формулирани главните задачи, които произтичат от основната цел на дисертацията. Представени са публикациите и справки за научната активност на дисертантката. Двете глави са посветени на систематичното описание на експерименталните изследвания и теоретичните изчисления на свойствата и параметрите на изследваните системи, които охарактеризират границите на разтворимост на веществата в мицелните агрегати, съотв. киселини (в глава 2) и алкохоли (в глава 3). Всяка от главите е построена по обща схема (програма), която обхваща експериментални резултати, интерпретация на експериментите въз основа на теоретичен модел, построяване на фазови диаграми в разтвори на ПАВ и експериментално потвърждение на тези фазови диаграми. В края на дисертацията са формулирани основните приноси и е приложена използваната литература.

В дисертационния труд са цитирани са 66 източника., Особеното в случая е, че той не съдържа обособен литературен обзор върху изследваните проблеми и системи. Литературните източници се упоменават по начин, по който това става в научна публикация като основната част са цитирани в процеса на описание на проведените

изследвания в двете приносни глави. Такава структура донякъде затруднява читателя и, в известна степен, пречи предлаганият материал да се възприема като единно изследване.

Ядрото на дисертацията обхваща глави 2 и 3, където е изложена приносната част в изследванията на Силвия Цочева. В глава 2 са представени резултатите от експерименталните и теоретични изследвания на мицеларни разтвори на повърхностно активните вещества SLES и CAPB и мастни киселини и алкохоли с дължина на въглеродородната верига $n = 10, 12, 14, 16$ и 18 . Измерванията са проведени при четири температури: $25, 30, 35$ и 40 °C. Намерена е ясна зависимост между дължината на въглеродородната верига и концентрацията на насищане на съответната киселина или алкохол. Установени са случаите на идеално и неидеално смесване на ПАВ в мицелите и е определена водещата роля на дължината на веригите на киселината или алкохола. Показано е, че смесените мицели се държат като единна фаза и не се наблюдава фазово разделяне. Направена е оценка на влиянието на температурата в изследваните температурни граници и е намерено, че ефектът на температурата е по-значителен за ниските температури и по-дългите вериги, и има особености за всяко от изследваните ПАВ. Определени са термодинамичните параметри на системите, които позволяват да се построят фазовите диаграми на разтворите на киселина/алкохол в термини на пълна концентрация на ПАВ и общата молна част на киселината/алкохола.

Най-съществените моменти от изследванията в дисертационния труд са следните:

1. За пръв път е предложен теоретичен модел за количествено описание на границата на разтворимост на мастни киселини или мастни алкохоли в мицеларни разтвори на ПАВ и е представена обща картина на фазовото поведение на изследваните системи под формата на фазови диаграми. Граничната разтворимост на мастните киселини/алкохоли в мицелите на ПАВ се обяснява с утаяване на киселината/алкохола в обема, а не с фазово разделяне в смесените мицели. За определянето на параметъра на взаимодействие между компонентите в смесените мицели е предложен нов подход, който се основава на анализ на зависимостта на границата на разтворимост на мастната киселина/алкохол от броя на въглеродните атоми във въглеродородната верига.
2. С получените стойности на термодинамичните параметри са построени фазови диаграми, които описват поведението на смесените мицели. Фазовата диаграма съдържа четири области: смесени мицели; област с мицели и кристали; кристали без мицели; молекулен разтвор. Получени са уравненията, които описват фазовите граници. Установено е, че четирите гранични линии се пресичат в точка, означена като четворна точка.
3. В сравнение с мастните киселини, мастните алкохоли имат по-ниска разтворимост в мицеларните разтвори на ПАВ и по-ниска енергия на разтваряне. Тази разлика е обяснена с по-благоприятното взаимодействие на хидрофилните глави на киселините с хидрофилните части на ПАВ, в сравнение с това при алкохолите и ПАВ. Освен това е намерено, че при 25 °C и $n = 10$ и 12 смесването на мастен алкохол с ПАВ се оказва енергетично изгодно ($\beta < 0$), докато смесването на мастна киселина с ПАВ е енергетично неизгодно ($\beta > 0$). Този ефект е свързан с представата, че молекулите на

алкохола не са „закотвени“ към повърхността на мицела и могат да проникнат по-навътре в него като образуват по-плътна опаковка на въглеродородните вериги.

4. За случая на йонно ПАВ (SLES), е приложена детайлна теория за изчисляване на граничните линии на фазовите диаграми (Danov K, Kralchevsky P, Ananthapadmanathan K. *Adv Coll Interf Sci*, 2014, 206:17). В основата на тази теория е модел за равновесие между мицелите и мономерите, като се отчита както електростатичното взаимодействие в разтворите на ПАВ, така и ефекта от свързване на противойоните. Предсказанията на тази теория за положението на граничните линии на фазовите диаграми са потвърдени и от анализа на експериментални изотерми за повърхностното напрежение на разтвори на SLES и мастен алкохол.

Този тип експериментално и теоретично изследване, в такава пълнота и за тези конкретни системи, се прави за пръв път от дисертантката. Получените резултати допринасят за по-доброто разбиране, количествената интерпретация и предсказване на фазовото поведение на смесени мицеларни разтвори, които съдържат водоразтворими ПАВ и амфифилни молекули с ниска разтворимост.

Дисертационният труд е разработван като част от договор на Катедра „Инженерна химия и фармацевтично инженерство“, Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Кл. Охридски“ и международен индустриален партньор (фирма Unilever). Участието в този договор е позволило на Силвия Цочева не само да усвои експерименталните и теоретични подходи, разработвани в Катедрата, но и да придобие опит за работа в условията на автентично международно научно и научно-приложно сътрудничество.

Научните приноси на дисертацията са със значителна степен на новост и представляват едно систематично проведено експериментално и теоретично изследване на фазовото поведение на смесени мицеларни разтвори, които съдържат водоразтворими ПАВ и амфифилни молекули с ниска разтворимост. Приносите са формулирани в пет точки. Приемам тези приноси и считам, че те могат да се определят като доказване с нови средства на съществени нови страни в съществуващи научни и научноприложни проблеми.

Като цяло текстът на дисертацията е добре организиран, със стегнато представяне на научния проблем, и кратко описание на използваните експериментални и теоретични подходи. Резултатите са ясно формулирани и анализирани след всяка глава с приносен характер (гл.2-3). Нямам никакви възражения по същество.

Ще отбележа само някои употребявани, но недефинирани понятия в дисертацията, напр. „единна псевдофаза“ (стр.36); „фазов преход на повърхността“ (стр.58); „по-силно взаимодействие между главите на киселината и ПАВ“ (стр. 67,84); „осреднен брой съседни на дадена молекула в мицела“ (стр.71). Има и езикови неточности като напр. „тази печалба е слабо отрицателна“ (стр.82-84), налице е и прекомерна употреба на някои чуждици, като напр. „преципитация“ и пр.

Получените резултати са публикувани в основава на 2 научни статии (2012, 2014.) в специализираното международно списание с импакт фактор *Journal of Colloid and Interface Science* (IF-3.583). И в двете докторантката е пръв автор. По публикацията, излязла през 2012 г. досега са забелязани 8 цитата. Резултатите са представяни на

международни и български научни форуми като 4 устни доклада (2 са изнесени лично от докторантката) и 4 постерни презентации. Не познавам лично г-жа Цочева, но от предоставените материали по защитата може обосновано да се твърди, че приносите в дисертационния труд са в значителна степен нейно лично дело.

Авторефератът е направен съгласно изискванията и отразява правилно основните положения и научните приноси на дисертацията.

Въз основа на гореизложеното считам, че предложеният дисертационен труд напълно удовлетворява всички изискванията на ЗРАСРБ и на Препоръчителните критерии при придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ за професионално направление „Химически науки”. Убедено препоръчвам на Почитаемото Научното жури да присъди на докторант Силвия Сталева Цочева образователната и научна степен “доктор” в професионално направление 4.2. „Химически науки” (Теоретична химия).

Рецензент:

23 март, 2015 г., София

(проф. дхн Елена Милева)