

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „Доктор” по професионално направление 4.2. Химически науки (Физикохимия – Макрокинетика)

Автор на дисертационния труд: Жулиета Недялкова Вълкова редовен докторант (отчислен, с право на защита), в Катедра по Инженерна химия, ФХФ, Софийски университет “Климент Охридски”

Тема на дисертационния труд: **“Разкъсване на капки чрез охлаждане и нагриване на емулсии”**

Научни ръководители: проф. д-р Славка Чолакова, д-р Стоян Смуков

Рецензент: доцент д-р Христо Иванов Христов, член на научното жури.

Дисертационният труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ на докторант Жулиета Вълкова на тема “Разкъсване на капки чрез охлаждане и нагриване на емулсии”, представлява обстойно научно изследване на основните фактори и механизми на процесите на само-емулгиране при охлаждане и нагриване на емулсионни капки от алкан стабилизирани с повърхностно активни вещества (ПАВ). Различните видове емулсии се използват в редица промишлени производства и техните свойства и методи за получаване са обект на непрекъснат научен интерес. В тази връзка считам, че дисертационният труд е в актуална научна област с голямо значение за практиката.

Кратки биографични данни

Докторант Жулиета Недялкова Вълкова е получила бакалавърска степен през 2012 година, а магистърска степен през 2014 година в Софийски

Университет „Св. Климент Охридски“. От септември 2013 г. до февруари 2015 г. е работила като химик към Катедрата по Инженерна Химия и Фармацевтично Инженерство към ФХФ на СУ. През февруари 2015 година е зачислена на редовна докторантура в научно направление **4.2. Химически науки /Физикохимия/** с научни ръководители проф. д-р Славка Чолакова и д-р Стоян Смуков от Университета в Кеймбридж. От 22.01.2018 г. е отчислена предсрочно с право на защита. Съавтор е на 5 излезли от печат научни публикации, три в *Langmuir* с импакт фактор (ИФ - 3.83), една в *Colloids and Surfaces A* (ИФ 2.71) и една в *Nature Communications* (ИФ 12.12). Резултатите от изследванията ѝ включени в дисертацията, са докладвани на 3 международни научни конференции и 1 българска. Освен тях докторант Вълкова е представила резултати от изследванията си на шест научни форума с четири доклада и три постера. Тя е съавтор и на две заявки за патент номера: № BG112154/19.11.2015, № PCT/GB2016/053607/18.11.2016. До момента са забелязани общо 9 цитата по трудовете ѝ. Взела е участие в международни школи в Испания, Холандия и Великобритания, както и две специализации в Laboratory of Active and Intelligent Materials, към университета в Кеймбридж. Водила е практически упражнения със студенти върху дисциплините „Дисперсни системи“ (ИХСМ - III курс) и „Разделителни процеси в дисперсните системи“ (ИХСМ – IV курс) за бакалавърска програма „Инженерна химия и съвременни материали“, както и „Технология на лекарствените форми, част I“ за магистърска програма „Фармация“ – общо 228 учебни часа. *Предвид сравнително кратката научна кариера на докторант Вълкова, посочените наукометрични данни са впечатляващи.*

Дисертационният труд е в обем от 119 страници, 44 фигури и 6 таблици. Цитирани са 170 литературни източника. Дисертацията се основава на 2 статии, като една е публикувана в *Nature Communications*, с ИФ 12.12 и

една *Langmuir*, ИФ 3.83. Резултатите по дисертацията са представени на 4 научни форума с доклади.

Дисертационният труд съдържа 3 глави: Увод, Експериментални методи и процедури и Експериментални резултати. В уводната глава с обем от 40 страници са разгледани основните понятия, процеси и механизми използвани при изследванията на разкъсване на капки чрез охлаждане и нагряване на емулсии проведени в рамките на дисертацията. Цитирани са 130 източника, като почти половината от тях (58) са публикувани през последните 10 години, което недвусмислено говори, че докторант Вълкова е отлично запозната със съвременното състояние на научните проблеми свързани с дисертационният ѝ труд. В главата са разгледани последователно основните свойства на емулсиите и нано-емулсиите и различните методи за получаването им. Подробно са описани предимствата и недостатъците на различните методи и е обоснован избора на метода за получаване нано-емулсии чрез само-емулгиране, при охлаждане и нагряване на емулсионни капки от алкан. Разгледано е поведението на алканите при топене, кинетиката и механизма на кристализацията на алкани в емулсионни капки, начините за контрол на формата на капки претърпяващи фазов преход, основните фактори, влияещи върху трансформациите на капки, механизма на деформация на капките и др.

Свойствата на тънките филми разделящи капките в емулсията е от съществено значение за това, дали една дисперсна система ще е стабилна с времето. Поради тази причина в главата са разгледани процесите на изтъняване и стабилност на филмите от типа вода/масло/вода. Тази глава е написана много ясно, последователно и компетентно. Информацията която съдържа въвежда читателя в тема на дисертационния труд и му позволява да добие достатъчно ясна представа за съвременното състоянието на

научните проблеми, които са обект на изследванията. В края на главата са дефинирани целите на дисертацията, а именно да се изяснят основните фактори и механизми, контролиращи процесите на само-емулгиране, които протичат при охлаждане и нагряване на емулсионни капки от алкан стабилизирани с ПАВ, и са формулирани пет конкретни задачи по предмета на изследванията.

Считам че, докторант Вълкова е направила задълбочен литературен обзор на съответната специфичната научна област, анализирала е получените от други автори резултати, ясно е разграничила решените от нерешените научни проблеми свързани с темата на дисертацията. За мен няма никакво съмнение, че е отлично запозната със съвременното състояние на научните проблеми свързани с дисертационния ѝ труд.

Във втора глава озаглавена “Експериментални методи и процедури” са разгледани използваните за изследванията линейни алкани от C_{14} до C_{20} , и различни йонни и нейонни повърхностно-активни вещества (ПАВ), като в две таблици (3 и 4) са дадени физикохимичните им данни, описани са и другите материали необходими за изследванията. Подробно са разгледани експерименталните методи и процедури използвани в експерименталните изследвания. Първоначалните емулсии са получавани чрез мембранна емулсификация посредством микропорозна мембрана от стъкло, керамика или метал, с приблизително еднакви по размер пори, което позволява получаването на проби със сравнително монодисперсен състав. Процесите на циклично охлаждане и нагряване на изследваните проби са проведени в стъклена плоска капиляра поставена в термостатираща клетка свързана с с крио-термостат. Разпределението по размер на емулсионните капки се осъществява чрез оптична микроскопия или с динамично лазерно светоразсейване в обема на емулсиите. Междуфазовото напрежение на

границата алкан/вода в присъствие на ПАВ се определя посредством метода на висящата капка, с апарат за определяне профила на капката DSA 100 (Krüss, Germany). Контактните ъгли на маслени капки върху тристеаринови подложки са измерени с инструмент за на контактни ъгли DSA 10 (Krüss, Germany).

От отбелязаното по горе е видно, че овладяването на тези разнообразни експериментални методи, както и анализа и интерпретацията на получените от тях данни не е лека задача, с която докторант Вълкова се е справила отлично.

В следващата трета глава са представени получените експериментални резултати. В резултат на подробни изследвания на факторите влияещи на процесите на разкъсване на капките по време на охлаждане или нагриване са установени три механизма на само-емулгиране, които не са описани в литературата. При механизъм 1 разкъсването на капката при охлаждане на пробата, е в резултат от късането на тънкия маслен филм, който се образува в най-тънката част на капката при нейната деформация. При механизъм 2 разкъсването на капките се осъществява в етапа на нагриване на емулсията, поради настъпването на капилярната нестабилност в дългите нишки, които са образувани при охлаждане на пробата. При механизъм 3 късането се осъществява при нагриване на пробата, като образуването на дъщерните капки се дължи на отмокрянето на течната компонента на алкана от кристалните домени на същия алкан. Изследвано е влиянието на дължината на въглеводородната верига на алкана, вид ПАВ, първоначалния размер на емулсионните капки, скоростта на охлаждане на емулсията и др., върху процесите протичащи при трите механизма. От получените резултати е установено че, новооткритият метод на само-емулгиране е много ефикасен за получаването на капки с нано-размери,

като ефективността на процеса е съизмерима с тази на конвенционалните апарати за емулгиране, работещи под високо налягане или при високи обороти, при четири пъти по нисък разход на енергия. Трябва да се отбележи обаче че механизъм 3 може да се използва само при системи при които дължината на хидрофобната опашка на ПАВ е съизмерима или по-дълга с не повече от 2 въглеродни атома спрямо молекулата на алкана.

Важно предимство на процеса на само-емулгиране е, че може да се използва при емулсии с по-голям обем и с по-голяма обемна част на дисперсната фаза, което е важно за приложението му в при технологични производства, използващи процесите на емулгиране. При използването на конвенционалните апарати за емулгиране често се получават високите механични и топлинни напрежения, които могат да повлияят на свойствата на използваните материали. Друго важно предимство на предложението в дисертационният труд метод за само-емулгиране е, че той позволява процесът на емулгиране да се осъществи в непрекъснат режим на работа и може да се приложи в различни индустриални процеси използващи термо-чувствителни вещества. В заключение искам да отбележа че при разработеният метод на само-емулгиране включващ три отделни механизма, не е необходимо използването на високи концентрации на ПАВ. Разработеният метод не изисква специално оборудване, освен термо-устройство с което да се контролира температурата в пробата, и позволява получаването на емулсионни капки с размер под 1 μm , чиято полидисперсност е съизмерима с тази на проби приготвени посредством емулгиращи устройства работещи под високо налягане или при висока скорост.

Получените резултати и тяхната интерпретация представляват оригинални научни приноси с фундаментален и научно-приложен характер. Основните

научни приноси (четири на брой) са дефинирани много добре и отразяват точно научните и научно приложните резултати получени в рамката на поставените цели в дисертацията.

Авторефератът на дисертацията е изготвен съгласно изискванията, като вярно отразява получените в дисертационния труд резултати и приноси.

Към докторант Вълкова имам следния въпрос: каква е причината да използвате едновременно градуси Целзий и Келвин. Например на Фигура 8 е отбелязано “скорост на охлаждане $0.05^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ”, а на Фигура 12 “скорост 2 K min^{-1} ”, Температурите на топене Таблица 3 са в градуси Целзий, Точността на измерването е около $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$, Скоростите на охлаждане и загряване са в К и т.н.

Заклучение

Представеният ми за рецензия дисертационен труд и научните приноси, отговарят напълно на изискванията за присъждане на образователната и научна степен “Доктор”, както по качество, така и по значимост на получените научни резултати. С удоволствие ще гласувам за присъждане на образователната и научна степен “Доктор” на Жулиета Недялкова Вълкова по професионално направление 4.2. Химически науки (Физикохимия – Макрокинетика)

25.04.2018

Рецензент:

/доцент д-р Христо Иванов Христов/