Рецензия

на дисертационен труд, представен за получаване на
образователна и научна степен "Доктор" в професионално направление
4.2 Химически науки (Физикохимия - макрокинетика)

Автор: **Васил Стефанов Георгиев**,
катедра „Инженерна химия и фармацевтично инженерство",
Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Кл. Охридски"

Тема: **Пенливост и антипенително действие при пенообразуване**

Научни ръководители: проф. д-р Славка Чолакова, акад. проф. дхн Николай Денков

Рецензент: доц. д-р Пламен Христов Чуков, Институт по физикохимия – БАН,
член на научното жури назначено със заповед на Ректора на СУ „Св. Климент Охридски", № РД 38-45/24.01.2025 год.

Тематиката на дисертационния труд е изключително актуална и с важно приложно значения. Най-общо, предложеният научен труд изследва връзката между молекулната структура на повърхностно активните вещества (ПАВ) и пенообразуващите им свойства. Изследвани са също ефективността и механизмите на действие на смесен силиконово-силикатен антипенител, както и ролята на добавянето на глицерол върху пенливостта на разтворите. За пръв път са проведени систематични експериментални изследвания на динамиката на адсорбция/повърхностно покритие, стабилността на тънките пенни филми и пенообразуващите свойства за серия на поливинил алкохоли (PVA). Получени са важни нови резултати, позволяващи по-добре да се контролират пенните свойства на водни разтвори, което е от особено важно значение при формулирането на продукти за бита и за широк спектър от индустриални приложения.

Васил Стефанов Георгиев е завършил бакалавърска степен със специалност „Инженерна химия и съвременни материали" през 2018 г. и магистратура със специалност „Дисперсни системи в химичните технологии" през 2019 г. в СУ „Св. Климент Охридски". От 1 февруари 2020 година е зачислен като редовен докторант

в научно направление 4.2. Химически науки / Физикохимия - макрокинетика/ към катедра “Инженерна химия и фармацевтично инженерство“ към ФХФ при СУ. Още като студент през 2016 г. той започва научни изследвания като кръжочен студент в същата група. Темата на настоящата докторска работа се явява продължение на неговото висше образование и кръжочна дейност, което свидетелства за траен научен интерес на кандидата в тази област.

Представеният дисертационен труд съдържа 103 страници, 58 фигури и илюстрации, 9 таблици и 5 уравнения. Цитирани са 99 източника. Съдържанието на дисертацията е добре структурирано и организирано в 5 глави. Резултатите са публикувани в две статии в *Colloids and Surfaces A* (Q1, IF: 4.9) през 2024. Въпреки краткия срок от публикуването, вече са забелязани 9 цитати, което показва силен интерес към тези работи. Описаните в глава 5 на дисертацията изследвания с глицерол също се подготвят за публикуване и съответния ръкопис беше представен на научното жури. Резултатите по дисертацията са докладвани на 6 международни и 4 национални конференции. Васил Георгиев е съавтор на още една статия и един международен патент, които не са включени в дисертационния труд. Тези наукометрични показатели напълно покриват изискванията предвидени в Закона за развитие на академичния състав на Република България, както и на препоръчителните критерии на ФХФ-СУ.

В уводната глава, стегнато е представено състоянието на проблема, дискутирани са основни предишни резултати, и са формулирани следните цели на дисертационния труд: (1) Да се охарактеризират повърхностните и пенообразуващите свойства на серия от поливинил алкохоли с различни молекулни маси и степени на хидролиза и да се доразвие подходът, описан в работите на Petkova et al. за връзка между пенливостта и динамичното повърхностно покритие, за описание пенливостта на полимерни разтвори; (2) Да се изследва влиянието на хидродинамичните условия по време на пенообразуване, типа и концентрацията на използвания сърфактант върху действието на смесен силиконово-силикатен антипенител, добавен към пенителния разтвор под формата на антипенителна емулсия или антипенителна дисперсия; (3) Да се изследва механизма, посредством който добавянето на глицерол, влияе върху пенливостта на разтвори на ниско-

молекулни сърфактанти в присъствие и отсъствие на антипенител в тях. Като забележка тук ще отбележа, че формулировката на целите се различава в автореферата и дисертацията, като това не променя смисъла на тяхното съдържане.

Във втора глава са описани използваните материали и експериментални методи. Особено добро впечатлени прави използването на широк спектър от добре подбрани експериментални техники. Така например, за определяне на пенообразуващите свойства на водните разтвори на ПАВ са използвани четири различни метода: Барч тест, вертикална клатачна машина, ротор-статор-хомогенизатор Ultra Turrax и метод на растящата пяна (Бикерман тест). Тези методи се характеризират с различни времена за образуване на въздушните мехурчета. За измерване на повърхностното напрежение са използвани два метода: пластинка на Wilhelmy и метод на максималното налягане в мехурче (MBPM), които взаимно се допълват и покриват широк диапазон на характеристичните времена за адсорбция. Използването на тези допълващи се методи, е позволило ясно да се покаже важното значение на динамичната адсорбция на ПАВ, при характеристични времена съответстващи на метода за получаване на пяната, което често се пренебрегва при подобни изследвания на други автори. За допълнително разкриване на механизмите на пенообразуване са използвани още експерименти с тънки пени филми получени в обикновената клетка на Шелудко-Ексерова, вертикални пенни филми изтеглени в рамка и експерименти по разтичане на антипенител върху водни разтвори с ПАВ. Използването на такъв набор от техники, както и голямото количество получени резултати, свидетелства за завидните експериментални умения на кандидата.

Глава трета е посветена основно на повърхностните и пенообразуващите свойства на поредица поливинил-алкохолни разтвори. Проведени са систематични изследвания за серия от 6 поливинил алкохоли с две различни степени на хидролиза, 88 % и 98 % и молекулна маса между 25 и 207 kDa. Тези високомолекулни ПАВ са сравнени със сравнително добре изучените нискомолекулни ПАВ нейонен полиоксиетилен-23 лаурил етер (Brij 35) и натриев лаурил етер сулфат (SLES). Очаквано, PVA с по-високата степен на хидролиза (98%) проявяват по-слаба повърхностна активност, образуват по-нестабилни пенни филми и имат най-ниска пенообразуваща способност. Отличителна черта на този дисертационен труд е

умелото използване на теоретични модели за анализ на експерименталните резултати. Илюстрация затова е използваният оригинален подход за описание на резултатите за пенливостта на всички изследвани ПАВ, получени по четирите различни метода, с една универсална крива. Тази крива представя относителната пенливост (V/V_{max}) като функция на нормираната концентрация на ПАВ (C/C_{50}). В това представяне, всички данни се описват с едно уравнение с три напасващи параметъра.

Четвърта глава на дисертацията изследва влиянието на хидродинамичните условия по време на пенообразуването върху ефективността на смесен силиконово-силикатен антипенител, добавен като дисперсия или разреден в емулсия. Показано е, че механизмът на стабилизиране на пенните филми влияе съществено на ефективността на силиконово-силикатния антипенител. При стерична стабилизация на филмите, антипенителят е по-ефективен в сравнение със случая на електростатична стабилизация на пените. Също така, по-малка ефективност на антипенителя се наблюдава при по-малки мехурчета на пяната и по-големи характерни времена на адсорбция. Установено е също, че антипенителната дисперсия има по-голяма ефективност от антипенителната емулсия. Изследваният антипенител има най-висока ефективност за пени стабилизирани с PVA с степен на хидролиза 98% и най-ниска за SLES, поради стабилизиращо електростатично взаимодействия между антипенителните глобули и повърхностите на пенния филм.

Пета глава изследва ефекта на добавяне на глицерол върху пенливостта на водни разтвори на додецил триметил амониев бромид (DTAB), цетил триметил амониев бромид (CTAB), натриев додецил сулфат (SDS), Brij 35 и Brij 58, както и на антипенителното действие на смесен силиконово-силикатен антипенител за тези системи. Установено е, че увеличението на вискозитета, вследствие на добавянето на глицерол, води до значително редуциране на пенливостта на разтворите при използването на метода на Барч и не оказа съществено влияние при използване на Ultra Turrax метода. Също така, присъствието на глицерол усилва действието на антипенителя за пени получени по метода на Барч и няма съществено влияние за пените получени посредством Ultra Turrax. Тази разлика е обяснена с

невъзможността за захващане на антипенителните глобули при малките размери на мехурчетата характерни за метода Ultra Turrax.

Приемам напълно формулираните от кандидата основни научни приноси. Те могат да се определят като получаване на нови факти и доказване с нови средства на съществени нови страни на съществуващи научни проблеми. Авторефератът е изготвен съгласно изискванията и правилно отразява основните резултати и научните приноси на дисертационния труд.

Няма да се спирам на дребни технически неточности, които не влияят на отличното общо впечатлени от представения дисертационен труд и подкрепящите материали. Бих помолил кандидата да коментира следния въпрос: При дискусията на резултатите с тънки пенни филми, се разглеждат експерименти със затворена и отворена клетка. Какъв е баланса на налягането върху филма в двата случая, и как се получава допълнителното налягане от ~10^5 Ра за случая на отворена клетка?

Представените материали убедително представят Васил Стефанов Георгиев като изграден специалист, със завидни експериментални умения и задълбочени теоретични знания в областта на физикохимията. Той умело съчетава разнообразни експериментални техники и теоретични модели, за да изясни важни научно-приложни аспекти на образуването и контрола на пените. Убеден съм, че кандидата е напълно подготвен да провежда самостоятелни научни изследвания на високо научно ниво.

Заключение: Въз основа на предложения дисертационен труд, публикуваните статии в престижни научни списание и изпълнението на останалите изисквания на Закона за развитие на академичния състав на Република България, както и на препоръчителните критерии на ФХФ-СУ, **с пълна убеденост препоръчвам на уважаемите членове на Факултетния съвет на ФХФ на СУ „Св. Климент Охридски“ да присъди образователната и научна степен „Доктор“ на Васил Стефанов Георгиев**.

Рецензент:

Дата: 8.04.2025 г. доц. д-р Пламен Чуков