

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен „Доктор“ в професионално направление „Химически науки“, шифър 4.2., специалност „Теоретична химия – макрокинетика“ на тема: „Синергизъм при растежа на гигантски мицели в трикомпонентни разтвори на повърхностно-активни вещества“, разработен от Гергана Станиславова Георгиева, редовен докторант в катедрата по Инженерна химия на Факултета по химия и фармация на Софийския университет „Св. Климент Охридски“ с научни ръководители академик проф. дфзн Петър А. Кралчевски и чл.-кор. проф. дмн Красимир Д. Данов и научен консултант гл. ас. д-р Светослав Е. Аначков

Рецензент: доц. д-р Виктория Виткова Виткова, Лаборатория „Течни кристали“, Направление „Физика на меката материя“, Институт по физика на твърдото тяло „Академик Георги Наджаков“, Българска академия на науките

Гергана Станиславова Георгиева е получила своите бакалавърска и магистърска степени във Факултета по химия и фармация (ФХФ) на Софийския университет „Св. Климент Охридски“. Дисертантката е бакалавър по специалността „Компютърна химия“ от 2010 г, а от 2012 г. притежава и магистърска степен по „Колоидни системи в съвременната наука и технологии“. За научните интереси на дисертантката в областта на колоидната химия и физикохимията свидетелстват решението ѝ да започне още през втората година от следването си занимания като кръжочник в Катедрата по инженерна химия и фармацевтично инженерство на ФХФ на СУ, както и изборът ѝ на темите на защитените бакалавърска и магистърска дипломни работи, съответно „Изследване солубилизацията на холестерол в мицеларни разтвори на йонни и цвистер-йонни повърхностно активни вещества“ и „Синергизъм при образуването на гигантски мицели във водни разтвори с три повърхностно активни компонента“. Съвместно с изпълнението на индивидуалния си план за работа като редовен докторант към същата катедра Гергана Георгиева е водила и семинарни упражнения в рамките на четирисеместриалния курс „Информационни технологии“, както и на двусеместриалния курс „Информатика, компютри и статистика“. Заниманията ѝ с преподавателска дейност несъмнено са допринесли за натрупването на безценен опит в работата със студенти, което представлява важна стъпка в изграждането на самостоятелност и критична оценка. Гергана Георгиева е представила по процедурата всички необходими документи.

Темата на представената за рецензиране дисертация е особено актуална в научно-приложно отношение, засягайки научен проблем с практическо значение, какъвто е изследването на връзката между промените в микроструктурата на мицеларни разтвори и тяхното реологично поведение. В дисертационния труд детайлно е изследван ефектът от добавянето на мастни киселини към смесени разтвори на две повърхностно-активни вещества (ПАВ), а именно етоксиланото анионно ПАВ натриев лаурилетерсулфат с една етилен-оксидна група (SLES), и цвистер-йонното ПАВ кокаמידо-пропилбетаин (CAPB) върху тяхната реология и мицеларна структура. Разтвори на изследваните ПАВ са основна компонента в широкоизползвани хигиенни препарати (шампоани, балсами за коса, душ-гелове, течни детергенти за ръце и др.) Всички те се характеризират с гел-

подобна вискоеластична консистенция, която се влияе от включените добавки (сгъстителни, консерванти, ароматизиращи вещества и др.) и налага необходимостта от детайлното изследване на връзката между състава и формулировката на препарата и неговите структура и реологични свойства.

Дисертационният труд е оформен в съответствие с установените стандарти, състои се от пет глави и 96 (деветдесет и шест) страници, съдържащи текст, 37 фигури и 4 таблици (3 от които в основния текст и една в приложенията). Дисертацията включва заглавна страница, съдържание, увод, описание на материалите и методите, използвани в изследването, теоретична част и две глави, представящи получените резултати, дискусия и заключителни бележки въз основа на направените изводи. В началото на дисертацията е поместен списъкът на научните публикации на кандидата във връзка с дисертационния труд, както и списък с участията в научни форуми, на които са докладвани резултатите, включени в дисертацията. Уводът съдържа кратък литературен обзор, формулировка на целта и описание на структурата на дисертацията. Цитирани са 210 литературни източника, над 60% от които са публикувани след 2000 година. Актуалността на разработвания проблем се подчертава в направения аналитичен обзор на литературния материал (в увода на дисертацията и в теоретичната ѝ част), който обхваща както фундаменталните, така и най-новите публикации в изследваната област. Библиографията съдържа заглавия на монографии и оригинални статии, отразяващи основните понятия и постижения в изследването на лиотропните мезофази. Предвид характера на разработвания в дисертационния труд проблем, акцентът е поставен върху класификацията и характеризирането на мицеларните разтвори. Освен добро познаване на предхождащите изследвания по темата, проведени в Катедрата по инженерна химия и фармацевтично инженерство към ФХФ на СУ, дисертантката демонстрира и отлична запознатост със световната библиография в областта. Критичният преглед и творческата оценка на литературния материал, както и резултатите от предварително проведените експерименти за избор на системите, са позволили точното и ясно формулиране на **ЦЕЛТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА**, а именно: **Изследване на немонотонното поведение на вискозитета на разтвори от SLES и CAPB като функция от концентрацията на добавени мастни киселини и идентифициране на структурните изменения в трикомпонентните мицели, които пораждат промените в реологичното поведение на въпросните разтвори.**

В методологично отношение дисертационният труд е на най-високо съвременно ниво. Избраните методи на изследване напълно съответстват на формулираната научноизследователска цел, като позволяват успешното разрешаване на задачите, поставени по пътя на нейното постигане. Използван е богат набор от взаимнодопълващи се, актуални и добре развити експериментални методи. Сред използваните в дисертационния труд методи са поляризационна оптична микроскопия, трансмисионна електронна микроскопия, реологични измервания при стационарна и осцилаторна деформация на пробата. За установяване на фазовото състояние на изследваните формулировки е приложена и ядрено-магнитна резонансна спектроскопия.

Дисертационният труд е подготвен на високо научно ниво и отговаря на чл. 27, ал. (1) и ал. (2) от Правилника за прилагане на Закона за развитие на академичния състав в Република България за придобиване на образователната и научна степен „доктор”. В заключителната глава на дисертацията са обобщени изводите от получените резултати и са формулирани приносите на дисертационния труд. Те са пет на брой и се състоят в получаване на утвърдителни факти и получаване и доказване на нови факти. Установено е, че при добавяне на определени концентрации на октанова или додеканова мастни киселини се наблюдава висок и остър пик във вискозитета на изследваните смесени разтвори от анионно (SLES) и цвитер-йонно (CAPB) ПАВ. В пика на вискозитета е установен и максимум на характерното време на релаксация на разтвора. Доказано е, че височината на максимума на вискозитета нараства при увеличение на пълната концентрация на ПАВ, следвайки степенен закон и на базата на получените резултати са изведени точните изрази за системи, съдържащи октанова или додеканова киселини. Установено е, че гъстотата на мицеларната мрежа, граничната еластичност и характерното време за криволинейна дифузия се увеличават, докато характерните времена на релаксация и обратимо разкъсване на мицелите намаляват при увеличаване на пълната концентрация на ПАВ. Във всички изследвани случаи е доказано съблюдаване на правилото на Кокс-Мерц, т.е. получаването на близки стойности на вискозитета в стационарен режим при нулева скорост на деформация, и на вискозитета в осцилаторен режим при нулева честота. Увеличението на концентрацията на октановата киселина е установено, че води до монотонно нарастване на граничната еластичност. Доказано е вискоеластичното поведение на мицеларните разтвори в съгласие с модела на Максуел (при ниските изследвани честоти) и с модела на М. Кейтс и съавтори (в областта на високите честоти). Резултатите от крио-ТЕМ изследванията на мицеларни разтвори са показали, че и при двете мастни киселини, увеличението на тяхната концентрация първоначално (вляво от пика) води до нарастване на дължината на образувалите се гигантски нишковидни мицели. При двете изследвани мастни киселини са установени различни причини за намаляването на вискозитета вдясно от пика. За октановата киселина е доказано образуването на гигантски многосвързани мицели и е предположена връзка между подвижността на точките на свързване и намалението на вискозитета. Установеното образуване на дисковидни мицели е посочено като причина за измереното намаляване на вискозитета вдясно от пика в присъствие на додеканова киселина. В този случай чрез крио-ТЕМ е показано и съществуването на лентовидни мицели с неравномерна ширина, разглеждани като преходна форма от нишковидни към дисковидни мицели.

Въз основа на докладваното в дисертационния труд имам основание да заключа, че оригиналният материал, включен в дисертацията, е получен напълно коректно. Фигурите и снимките, представящи поляризационно-микроскопските и електронно-микроскопските образи на изследваните смесени мицеларни разтвори с различен състав и при различни условия, убедително илюстрират докладваните резултати и подкрепят направените изводи и заключения. Графичните представяния на получените данни за реологията на изследваните системи при стационарна деформация и в осцилаторен режим са достатъчно

нагледни и подробни, което ми позволява да оценя материала като напълно достоверен. Спазени са методичните изисквания при извършването на всички етапи от експерименталните изследвания, чието успешно изпълнение свидетелства за мултидисциплинарните познания и умения на кандидатката. Изложението на дисертационния труд и материалите по защитата (публикации, участия в научни форуми и др.) дават основание да се заключи, че приносите в значителна степен са дело на кандидатката.

Резултатите от дисертационния труд са публикувани в две статии в авторитетното специализирано издание на Американското химическо общество, *Langmuir*, както и в една публикация, издадена в пълен текст в сборник с материалите от конференция в България. Общият импакт-фактор на публикациите по дисертацията надвишава 6. Вече са забелязани и четири независими цитирания на една от публикациите в рамките на дисертационния труд (по данни на Thomson Reuters), което е безспорен атестат за отражението им в световната научна общност. Научните доклади и постери по дисертацията са общо петнадесет и са представени на научни форуми в страната и чужбина. Дисертантката е представила един устен доклад на национална конференция по химия за студенти и докторанти. Осем от научните доклади и постери са представени на конференции и симпозиуми в Испания, Франция, Португалия, Кипър, Полша и Италия. На един от форумите в Португалия работата, представена от Гергана Георгиева, е спечелила наградата за най-добър постер. В една от публикациите и в седем от докладите на научни форуми дисертантката е първи и представящ автор. Освен на трите статии, съдържащи резултатите от дисертационния труд, кандидатката е и съавтор на още четири публикации във високоцитируеми специализирани издания на Elsevier. Три от публикациите извън дисертацията са в *Journal of Colloid and Interface Science* (ИФ>4), а една от тях – в *Current Opinion in Colloid and Interface Science* (ИФ>6).

Авторефератът достоверно отразява съдържанието на дисертационния труд и представя основните резултати, заключенията и приносите на дисертантката. Изготвен е съгласно общоприетите изисквания, материалът в него е представен много подробно, поради което леко е надвишен общоприетият препоръчителен обем от около 30-40 страници. Номерацията на частите, фигурите, уравненията и таблиците в автореферата съответства на тази в дисертацията, което считам, че улеснява читателя при запознаването му с автореферата и с основния текст на дисертационния труд.

След задълбочения преглед на текста и материалите беше затвърдено изключително високото ми мнение относно дисертационния труд, придобито на предзащитата, когато за първи път се запознах с резултатите от дисертацията на Гергана Георгиева. Много добрият стил на изложението показва висока научна и езикова култура и свидетелства за задълбочени познания по изследвания проблем, както и за владеене от страна на Г. Георгиева на съвременни техники и подходи за реализиране на целите в изследването. На отделни места в текста се забелязват някои дребни технически неточности, например изписване на “С8” вместо “С12” на втория ред на стр. 75; цитат на уравнение (Б.5) вместо (Б.6) на първия ред на стр. 79; стр. 59 е поместена два пъти в дадения ми за рецензиране екземпляр на дисертацията. Включването на списъци на

използваните съкращения, фигурите и таблиците би улеснило четенето и използването на дисертацията в качеството ѝ на много полезен литературен източник. Тези забележки не са съществени и по никакъв начин не променят отличното ми впечатление от дисертационния труд на Гергана Георгиева.

Формулираните, както следват, въпроси се поставят с уточняваща цел. Отговорите от страна на кандидатката биха допринесли за внасяне на допълнителна яснота във връзка с интерпретацията на богатия оригинален материал, включен в дисертационния ѝ труд.

- ~ *Предвид изискванията за малка дебелина на пробите (< 250 nm), изследвани с крио-трансмисионна електронна микроскопия, и отчитайки обстоятелството, че нишковидните мицели са с дължина стотици нанометри, необходимо ли е при анализа на информацията, получена за структурата на мицеларните разтвори, да се отчитат допълнителни ефекти (ако има такива) от малката дебелина на образците?*
- ~ *Какво е предопределило избора на молните съотношения между анионното и цвистер-йонното ПАВ, при които е изследвано влиянието на добавките октанова и додеканова киселини върху структурата, фазовото поведение и реологичните свойства на смесените мицеларни разтвори?*
- ~ *В режим на стационарна деформация еднакво ли е времето за извършване на отделно измерване (една точка) на реологичния отклик на образеца при малки ($0,1\text{ s}^{-1}$) и при големи (10 s^{-1}) стойности на скоростта на деформация?*
- ~ *Очаква ли се хидродинамичното поведение при изследваните скорости на деформация на дисковидните мицели да даде измерваем ефект върху реологичните свойства на пробите, съдържащи додеканова киселина?*

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отчитайки оригиналността и значимостта на научните приноси, тяхното представяне и широката им видимост и оценка в научните среди в международен мащаб, давам своята **висока положителна оценка** за дисертационния труд, автореферата, научните публикации и приноси на дисертантката. Рецензираният дисертационен труд съдържа научни резултати, които представляват оригинален принос в науката и показва, че кандидатката притежава задълбочени знания по научната специалност „Теоретична химия – макрокинетика”, както и изявени способности за самостоятелни научни изследвания. Изложеното дотук ми дава основание убедено да препоръчам на уважаемото научно жури да присъди образователната и научна степен „доктор” на **Гергана Станиславова Георгиева по научната специалност „Теоретична химия – макрокинетика“**, шифър 4.2., професионално направление „Химически науки“.

26.06.2018 г.

Рецензент:

/доц. В. Виткова/