

## РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за получаване на образователната и научна степен “доктор” в професионално направление 4.2 Химически науки (Физикохимия – Макрокинетика)

Автор: Жулиета Недялкова Вълкова,  
Катедра „Инженерна химия и фармацевтично инженерство”,  
Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Кл.Охридски”

Тема: “Разкъсване на капки чрез охлаждане и нагряване на емулсии”

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

Едно от модерните направления във физикохимията на повърхностите и колоидите е получаване и изследване свойствата на емулсионни системи от типа масло-във-вода. Тази тематика е тясно свързана със съвременните методики за създаване на нови продукти и промишлените приложения, които имат пряко отношение към подобряване качеството на живот на човека: нанотехнологии, хранително-вкусовата индустрия, биотехнологии, фармация и козметика. Развитието на надеждни методики за контрол върху размера на емулсионните капчици и систематичното изучаване на механизмите на хомогенизиране и стабилизация в подобни емулсионни системи е много актуален научен и научно-приложен проблем.

Основна цел на представения дисертационен труд е да се определят механизмите на получаване на емулсии при прилагане на методите на самоемулгиране в моделни системи съдържащи алкани, стабилизирани с подходящи повърхностно-активни вещества (ПАВ). Водещата идея е, че процесите, които протичат при охлаждане и нагряване на емулсионни капки предизвикват изменения във формата на капките при тяхното охлаждане и водят до значително намаляване на размера на капките в първоначалните емулсии след един цикъл на охлаждане и нагряване. Идеята се основава на известни от специализираната литература експериментални факти: при прехода на алкани от изотропно течно състояние в подредено кристално състояние, съществуват междинни ротаторни фази (plastic crystals, highly ordered smectics).

Дисертационният труд се състои от увод и две глави. Г-жа Вълкова познава много добре научната литература в областта. Цитирани са 170 източници. В увода ясно са очертани постиженията до работите на дисертантката, въведени са основните понятия, подробно са описани важни характеристики на емулсиите, изяснена е спецификата на наноемулсиите и процесите на самоемулгиране; систематично са описани особеностите при замразяване и топене на алканите, както и условията за възникване на ротаторни фази. Специално внимание е отделено на известните данни за еволюционната схема и условията за получаване на капки с несферична форма. Накратко са представени концепциите за стабилност на тънки емулсионни филми и Плато-Релеева хидродинамична нестабилност. В края на уводната част са формулирани главните задачи, които произтичат от основната цел на дисертацията. В Глава 2 са включени

данни за използваните материали и техните свойства; описани са изчерпателно експерименталните методи и процедури. В Глава 3 е изложена приносната част в изследванията на Жулиета Вълкова. Представени са получените експериментални резултати, проведен е систематичен анализ и оценка на тези резултати. На тази основа са предложени иновативни идеи и концепции за потенциално приложение на получените резултати в хранително-вкусовата и други индустрии. В края на дисертацията са формулирани приносите и е приложена използваната литература.

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

1. Разработена е нова методика за спонтанно намаляване на размера на капките в емулсии от типа алкан-във-вода, чрез прилагане на последователно контролирано охлаждане и нагряване на емулсиите в присъствие на подходящо подобрени емулгатори (ПАВ). Изследвани са линейни алкани с различна дължина на веригата ( $C_{14-20}$ ), Като емулгатори са използвани водоразтворими ПАВ: полиоксиетилен алкил етери ( $C_nEO_m$ ) и полиоксиетилен сорбитан моноалкилати ( $C_nSorbEO_m$ ); хексадецилтриметиламониев бромид ( $C_{16}TAB$ ), октадецилтриметиламониев бромид ( $C_{18}TAB$ ) и натриев октадецил сулфат ( $C_{18}SO_4Na$ ). Експериментите с циклично охлаждане и нагряване на изследваната проба се състоят от няколко последователни цикъла, като всеки цикъл се състои от два последователни етапа – охлаждане и нагряване, проведени в тесен температурен интервал, определен от температурите на фазовите преходи на замръзване и на топене на емулсионни капки от алканите, при поддържане на постоянни скорости на охлаждане и нагряване. При оценка на връзката с индустриални практики и приложения са използвани и тристеатин (ТС), трипалмитин (ТП), соево масло (soybean oil, SBO), натриев алкилбензен сулфонат (LAS).

2. Основният нов научен резултат в дисертационния труд е, че намаляване на размерите на първоначалните капки в изследваните емулсионни системи може да се осъществи по три различни механизма, които са свързани със спонтанно накъсване на деформираните първоначални капки до получаване на много на брой малки капчици. Наблюдаваното самоемулгиране е пряко свързано с наскоро установеното възникване на самодеформиращи се капки (Denkov et al. „Self-shaping of oil droplets via the formation of intermediate rotator phases upon cooling”, *Nature* 2015, 528, 392–395; Cholakova et al. „Control of drop shape transformations in cooled emulsions”, *Adv. Colloid Interface Sci.* 2016, 235, 90-107). При първия механизъм късането на капките се осъществява след образуване на нестабилен тънък маслен филм в капките в процеса на тяхното деформиране при охлаждането на емулсионната система. При втория механизъм късането се осъществява при нагряване на емулсията, когато възниква капилярна нестабилност в дългите алканови нишки, образувани при деформиране на капките в охлажданата емулсия, преди да замръзнат. Третият механизъм се задейства отново при нагряване на емулсията, но е свързан със специфично отмокряне на твърди алканови домени от течни капки от същия алкан, в момента на стопяване на капките.

3. Подробно са анализирани факторите, които могат да се използват за контролиране на всеки от горните механизми за разкъсване на капките. За различните механизми са определени оптималните компоненти, състав на системата, температурни и кинетични условия за провеждане на експериментите. Установено е значително влияние на: (1) дължината на използвания алкан и съотношението ѝ към дължината на хидрофобната

част на ПАВ, особеностите на добавеното ПАВ (което може да принадлежи на една от четири ясно разграничени групи); (2) размера на първоначалните емулсионни капки преди началото на циклите нагриване-охлаждане. Изяснена е ролята на деформацията на капките и необходимостта от достигане на определени етапи от еволюционната схема преди тяхното окончателно замръзване. Особено интересно е наблюдението, че при определени системи кристалните домени на замръзвалата частица не се разтапят едновременно, а за период от няколко секунди. По този начин става възможно течната компонента на алкана да се отдели от кристалните домени на алкана, които са все още в твърдо агрегатно състояние. Това води до отмокряне на твърдата от течната компонента и се получават хиляди малки капки, в резултат от разтапянето на една замръзвала частица.

4. Представена е сравнителна оценка на ефективността на всеки от механизмите и е показано, че най-ефективен е третият механизъм, при който средният размер обем-повърхност намалява повече от 4 пъти след един цикъл на охлаждане и нагриване на емулсията. Приведени са експериментални доказателства, които показват, че разработеният нов метод е сравним по отношение на енергийната си ефективност с тези на оптимизирани, високо-ефективни хомогенизатори, работещи под високо налягане. За предлагания нов процес на самоемулгиране не е необходимо добавянето на високи концентрации на ПАВ, не се изисква никакво специално оборудване (освен термо-устройство, с което да се контролира температурата в пробата). Анализирани са връзката на процесите за самоемулгиране с хранителните технологии; направена е връзка и с потенциално приложение за различни индустриални процеси (напр. във фармацевтична и козметична индустрии).

Научните приноси на дисертационния труд са с много висока степен на новост и оригиналност и представляват в завършен вид едно систематично и грижливо проведено експериментално изследване на значим колоидно-химичен проблем: получаване на (нано)емулсии при прилагане на методите на самоемулгиране. Приносите са формулирани в четири точки. Приемам тези приноси и считам, че те имат характер на формулиране и експериментална обосновка на нови методики за получаване на емулсионни системи от типа масло-във-вода. Получените нови данни и факти представляват доказване с нови средства на съществено нови страни в съществуващи проблеми и хипотези и представляват важна основа за по-нататъшни иновативни приложения в индустриалната практика.

Като цяло текстът на дисертацията е много добре организиран, със стегнато представяне на научния проблем, целите, използваните модели и експериментални подходи. Резултатите са ясно формулирани и подробно анализирани. Нямам никакви възражения по същество. Имам един въпрос към докторантката:

Изследваните емулсионни състави имат редица общи характеристики. Може ли въз основа на проведените експерименти и предложените три различни механизма за спонтанно накъсване на капките да се определят по-обща правила за състава и условията, при които е възможно едновременното оптимално действие на два или три от тези механизми? Ако да, то възможна ли е експериментална методика, която да доведе до синергетично повишаване на ефективността на самоемулгирането в тези системи?

Ще отбележа, че този тип систематично експериментално изследване, в такава пълнота и за тези конкретни системи, се прави за пръв път от дисертантката. Получените резултатите несъмнено допринасят за по-доброто разбиране, количествената интерпретация и ефективен контрол върху параметрите на изследваните емулсионни системи.

Дисертационният труд е разработван в катедра „Инженерна химия и фармацевтично инженерство”, Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Кл. Охридски”, и в сътрудничество с Лабораторията на д-р Стоян Смуков (Laboratory of Active and Intelligent Materials) към университета в Кеймбридж, Великобритания. Получените резултати са публикувани в основава на 2 научни статии в специализираните международни списания Nature Communications (Tcholakova, S.; Valkova, Z.; Cholakova, D.; Vinarov, Z.; Lesov, I.; Denkov, N. D.; Smoukov, S. K.; „Efficient Self-Emulsification via Cooling-Heating Cycles”, Nature Communications, **8**, 2017; doi:10.1038/ncomms15012; IF=12.124) и Langmuir (Valkova. Zh.; Cholakova, D.; Tcholakova, S.; Denkov, N.; Smoukov, S.K.; „Mechanisms and Control of Self-Emulsification upon Freezing and Melting of Dispersed Alkane Drops” Langmuir **33**, 2017, 12155–12170; IF= 3.833). Докторантката е втори автор в първата и първи автор във втората статия. Резултатите са представяни на международни и български научни форуми като 4 устни доклада (2 са изнесени лично от докторантката) и 2 постерни презентации; тя е съавтор и на 2 заявления за патенти. Допълнително тя е съавтор на още три други публикации (2 в Langmuir(2013, 2018) и в Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects). От предоставените материали по защитата и от отличното представяне на г-жа Вълкова на предзащитата 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 Жулиета Недялкова Вълкова образователната и научна степен “доктор” в професионално направление 4.2 Химически науки (Физикохимия – Макрокинетика).**

Рецензент:

30 април, 2018 г., София

(проф. дхн Елена Милева)