РЕЦЕНЗИЯ

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

Автор: Татяна Генчева Славова,
Катедра „Инженерна химия и фармацевтично инженерство",
Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Кл.Охридски"

Тема: „Комплексни мицеларни фази: Емулгиращи и солюбилизиращи свойства и приложение"

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

Предлаганият дисертационен труд е в областта на изследване на комплексни мицеларни фази, получени от смеси на повърхностно-активни вещества (ПАВ) в присъствието на неорганични соли. Както е известно, многосвързана мицеларна фаза (ММФ) може да възникне в последния етап от структурното трансформиране на мицеларни агрегати в течни среди: нишковидни мицели→разклонени мицели→биконтинуална фаза. Важно свойство на тези системи е възможността да „поглъщат" определен тип молекули и спонтанно да образуват наноемулсии. Тези явления имат значителен потенциал за насочен дизайн и фино-регулиране свойствата на различни състави, които могат да бъдат използвани за иновативни приложения, напр. за получаване на нови козметични продукти. В тази връзка е проведено системно оптимизиране на състава, както и изследване на структурата, реологичните свойства и устойчивостта на подобни комплексни течни системи.

Главна цел на настоящата дисертация е охарактеризиране на структурата и свойствата на многосвързани мицеларни фази (ММФ), получени от смеси на анионно и цвитерйонно ПАВ в присъствието на едно- или двувалентни соли (NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$). Изследвани са възможностите за включване на биологично-активни компоненти като лимонен и витамин Е, и условията за получаване на наноемулсии. Разработени са in vitro методи, които могат да е прилагат за определяне на почистващите свойства на мицеларните разтвори и подбрани козметични състави върху изкуствена кожа.

Дисертацията се състои от увод, четири глави, преглед на основните приноси, списъци на цитираните литературни източници и публикациите на Татяна Славова.

В уводната част са въведени използваните понятия и методите на изследване на мицеларните фази, както и на техните емулгиращи и солюбилизиращи свойства. Стегнато и аргументирано са представени главните моменти в научната литература, които предхождат проведените изследвания. Изведени са основната цел и произтичащите от нея задачи, представена е схематично структурата на дисертационния труд. В Глава 2 са описани използваните материали и прилаганите процедури за получаване на добре-дефинирани състави на многосвързаните мицеларни фази. Представени са експерименталните методики за получаване и изследване на структурата, физикохимичните свойства и стабилността на изучаваните системи. Накратко е дадена аргументация за изследване на маслени замърсявания върху изкуствена кожа и за подходите при охарактеризиране на почистващите свойства на течни състави в този случай. В Глави 3, 4 и 5 са представени получените нови резултати: за образуване на комплексни мицеларни фази (Глава 3), за физикохимично охарактеризиране при отделяне на маслени замърсявания от изкуствена кожа (Глава 4) и за почистващите свойства на биконтинуални мицеларни фази за козметични продукти. В края на дисертацията са формулирани основните приноси и е приложен списък на цитираните 151 литературни източника.

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

1. Получени са многосвързани мицеларни фази (ММФ) от смесени разтвори на анионни (SDS, SLES-1EO, SLES-3EO) и цвитерйонни (CAPB и DDAO) ПАВ в присъствие на соли ($MgCl_2$, $CaCl_2$, $ZnCl_2$, NaCl). ММФ се формират в тесен диапазон на добавена двувалентна сол, както и в присъствието на по-високи концентрации на NaCl. Установено е, че по-големият брой на етилен оксидните групи в йонните ПАВ възпрепятства преминаването на разклонените мицели в биконтинуална фаза в присъствието на двувалентни соли и смеси със SLES-3EO не формират биконтинуална структура. Намерена е оптималната конфигурация за възникване на ММФ: натриев лаурил етер сулфат с 1 етилен оксидна група (SLES1-EO) и кокамидопропил бетаин (CAPB), или N,N-диметилдодециламин N-оксид (DDAO) в присъствие на $MgCl_2$ или $CaCl_2$. Установено е, че реологичните свойства на изолираните ММФ не зависят от концентрацията на изходния разтвор, имат квази-Нютоново поведение до високи скорости на деформация с вискозитети от 0.3 Pa·s до 0.8 Pa·s и граници ММФ/разтвор се характеризират с много ниско междуфазово напрежение и висока еластичност.

2. Експериментално са определени капацитетите на включване на лимонен и витамин Е в структурите на ММФ, като е установено, че тези вещества се диспергират във възлите на

мицеларната мрежа. При разреждане с вода се образуват наноемулсии с размери на капките от 60-120 nm. Изследванията показват, че ММФ с CAPB има по-висок капацитет на включване в сравнение с ММФ, която съдържа DDAO.

3. Експериментално са изследвани механизмите на почистване на изкуствена кожа (Vitroskin®) с разтвори на повърхностно активни вещества, които са широко използвани в козметиката: (анионни: натриев лаурет сулфат (SLES), динатриев лаурет сулфосуксинат (DSLSS) и натриев додецил сулфат (SDS); катионни: додецил триметил амониев бромид (DTAB); нейонно коко глюкозид (CG)). Изследвани са и почистващите свойства на смеси от ПАВ, моделиращи опростени стандартни почистващи състави, които съдържат овлажнител (хумектант), сол, консервант, и парфюмна композиция. Получените резултати показват, че моделните експерименти с изкуствена кожа могат да бъдат използвани за изучване механизмите на отстраняване на замърсявания и за разграничаване на ефектите на различните видове ПАВ в почистващи състави.

4. Изследвани са почистващите свойства на изолирана многосвързана мицеларна фаза за замърсяване с диметикон, моделен себум и две грим формулировки (течно червило и фон дьо тен) върху изкуствена кожа. Получените данни убедително показват ефективността на отстраняване на изследваните замърсявания от изкуствена кожа с помощта на биконтинуална фаза. Прякото наблюдение на отделяне на маслени замърсявания от изкуствена кожа показва, че отделянето на диметикон и себум от изкуствената кожа се извършва по два основни механизма: (а) roll-up (отделяне на капки диметикон поради свиването на контактната площ на капката спрямо изкуствената кожа и намаляването на трифазния контактен ъгъл); (б) спонтанно емулгиране (с моделен себум, поради смесването на мастните киселини, присъстващи в себума, с повърхностно активните вещества от водната фаза). Методът in vitro, комбиниран с ръчно почистване на грим състави (течно червило и фон дьо тен), демонстрира възможността на биконтинуалната фаза ефективно да почиства фон дьо тен. Разработеният нов подход за изчисляване на параметъра Почистване (%), основан на софтуерен анализ на изображение (чрез Image J), предоставя важна количествена информация за ефективността на разтворите на ПАВ. Тези резултати биха могли да бъдат основа при разработването на нови състави, които са базирани на биконтинуални фази за почистване на меки и твърди повърхности.

Като цяло текстът на дисертацията е много добре организиран, със стегнато представяне на научните и научно-приложните проблеми, целите на проведените изследвания и подробно описание на използваните експериментални подходи.

Получените резултатите са ясно формулирани и имат важно методично значение за оценка на оптималния подход, по който да се моделират свойствата на подобен тип ММФ, за възможностите те да се използват в едно бъдещо развитие на иновативни приложения с фокус върху дизайн на козметични продукти. Бих искала да отбележа само някои незначителни технически/формални неточности, напр. неупотреба на пълен член („фона е…“, стр. 32; „капацитета“, стр. 43), на стр. 33 фиг.16 се цитира като фиг. 17, както и прекомерното използване на жаргонни изрази, като напр. „натурално pH“, „формулировка“ и др.

Имам следните въпроси към докторантката:

1. Защо се работи със състави, в които съотношението на ПАВ е 1:1? Изследвани ли са други съотношения? Има ли ясна връзка или зависимост на образуването на ММФ от това конкретно съотношение, вкл. за различните комбинации от ПАВ? Има ли хипотези за механизмите на възникване на ММФ при различни съотношения на използваните ПАВ? Възможно ли е в някои от получените състави да има смес от мицеларни структури и елементи на ММФ и как това евентуално би се отразило на ефективността на възможните приложения?

2. Как влияе температурата върху процесите на възникване на ММФ? По какъв начин, в каква посока и до каква степен този параметър би се отразил на получените резултати с оглед на основния фокус на дисертацията върху евентуални последващи приложения, напр. в козметичната промишленост?

Научните и научно-приложните приноси на дисертационния труд са оригинални и добре формулирани в пет точки. Приемам тези приноси и считам, че те могат да се определят като получаване на нови данни и доказване на съществено нови страни в съществуващи проблеми. Получените резултати и тяхната интерпретация представляват важна основа за по-нататъшни иновативни приложения в индустриалната практика.

Дисертацията на Татяна Славова се основава на четири публикации: две са излезли в специализирани международни издания с импакт фактор: *Colloids and Interfaces, 2024, 8, 11* (IF = 3.2, Q2), *Molecules, 2025, 30, 1813* (IF = 4.6, Q1); две са в сборници от конференции (*Proceedings of the 33rd IFSCC Congress, Barcelona, Spain, 4–7 September 2023*; *Proc. Int. Sci. Conf. "Mechatronics, eco- and energy saving systems and technologies", Univ. publ. house “V. Aprilov”, 17-22, ISSN: 2815-4924*). В три от статиите тя е първи автор, а в една – втори автор. Това, както и много доброто представяне на докторантката на

предзащитата, ми дава основание да смятам, че приносите в дисертационния труд са в значителна степен нейно лично дело. Резултатите са представяни на български и международни научни форуми като 10 устни доклада (9 са изнесени лично от докторантката) и 7 постерни презентации (5 са представени лично от докторантката). Допълнително Татяна Славова е съавтор и в 5 други научни статии в международни специализирани издания с импакт фактор: *Colloids Surfaces A* (2) (IF=5.4, Q1), *J. Colloid Interface Science* (2) (IF=9.7, Q1), *J. American Oil Chemi*sts'Society (IF=2.4, Q2). Общият брой цитати по работите с нейно участие е 57.

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 професионалното направление „Химически науки". Убедено препоръчвам на Почитаемото Научното жури да присъди на докторант Татяна Генчева Славова образователната и научна степен "доктор" в професионално направление 4.2 Химически науки (Физикохимия – макрокинетика).

Рецензент:

27 април, 2026 г., София (проф. дхн Елена Милева)