

## РЕЦЕНЗИЯ

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

Автор: Диана Пейчова Чолакова,  
Катедра „Инженерна химия и фармацевтично инженерство”,  
Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Кл.Охридски”  
Тема: “Спонтанни деформации на емулсионни капки, претърпяващи фазов преход”  
Рецензент: проф. дхн Елена Димитрова Милева, Институт по физикохимия, БАН

Дисертационният труд на Диана Чолакова е в областта на получаване и изследване свойствата на емулсии от типа масло-във-вода. Тези обекти са тясно свързани със съвременните подходи за създаване на нови продукти и иновативни приложения, които имат пряко отношение към подобряване качеството на живот на човека: нанотехнологии, биотехнологии, хранително-вкусова, фармацевтична и козметична индустрии. Развитието на надеждни методики за контрол върху структурните характеристики на емулсионните капки и систематичното изучаване на механизмите за стабилизация в тези системи е много актуален научен и научно-приложен проблем.

Главна цел на представения дисертационен труд е да се изяснят физикохимичните фактори, които определят процеса на спонтанно деформиране на емулсионни капки при охлаждане. Водещата идея е, че при подходящ подбор на състава в системата и на условията, при които протича охлаждането, може да се контролират измененията във формата на капките. Тази концепция се основава на известни от специализираната литература експериментални факти: при прехода на алкани от изотропно течно състояние в подредено кристално състояние, могат да възникват и междинни ротаторни фази (plastic crystals, highly ordered smectics). В дисертацията тази идея е разработена подробно чрез насочен дизайн на моделни експерименти; предложен е и добре обоснован количествен модел за обработка на експерименталните данни, чрез който да се определят важни характеристики на образуваните ротаторни фази в различни емулсионни системи.

Дисертационният труд се състои от Увод и четири глави. Диана Чолакова познава отлично научната литература в областта. Използваната литература включва 142 източника. В Увода ясно са очертани постиженията до работата на докторантката, последователно са въведени основни понятия, подробно са коментирани важни свойства на емулсиите, систематично са описани особеностите при замразяване на алканите, както и възможностите за възникване на ротаторни фази. Специално внимание е отделено на известните досега данни за еволюционната схема при охлаждане и условията за получаване на емулсионни капки с несферична форма. Направен е задълбочен анализ на основните концепции и моделни допускания при интерпретация на резултатите от предишни изследвания, както и на връзката им със спонтанното деформиране на емулсионните капки в процеса на контролирано охлаждане. Важно е да се отбележи, че докторантката се е включила в част от тези по-раншни изследвания още като студентка в ФХФ—СУ (вж. например № 1-4 от

списъка на др. публикации: *Nature*, 2015, 528, 392-395; *Phys. Rev. Lett.*, 2017, 118, 088001-1 – 088001-5; *Nat. Commun.*, 2017, 8, 15012; *Langmuir*, 2017, 33, 12155-12170). Този факт е свидетелство за продължителна и задълбочена предварителна подготовка в тематичната област на дисертацията. В края на уводната част са формулирани основната цел на дисертацията и главните задачи, които произтичат от нея. В Глава 2 са включени данни за използваните материали и описание на прилаганите изследователски инструменти. Отлично впечатление правят както ясната и изчерпателна аргументация относно избора на състава на изследваните системи, така и анализът на избраните експериментални методи и процедури.

В Глави 3-5 е изложена приносната част в изследванията на Диана Чолакова. В тях са представени подробно получените експериментални данни, проведен е систематичен анализ и оценка на тези данни. В Глава 3 последователно са определени факторите и етапите, които влияят върху процесите на спонтанни деформации при охлаждане на диспергирани емулсионни капки от алкани и от други добре подбрани неполярни съединения (напр. 1-алкени, n-алкохоли). Изяснена е ролята на използваните повърхностно-активни вещества (ПАВ), вкл. значението на размера и структурните особености на хидрофобната и хидрофилната част на ПАВ; представена е класификация на системите алкан-ПАВ (в 4 групи А-Г) по отношение на ефектите им върху деформациите, наблюдавани при хексадекановите капки. Намерено е, че ПАВ променят температурата, при която започват деформациите, влияят върху крайната форма, в която замръзват капките, определят и възможността за образуване на специфични структури (пръчковидни капки и тънки нишки при призматичните и елипсоидните капки). В Глава 4 е обсъден подробно механизмът на възникване на деформации на капките при охлаждане, като промените в структурните особености са свързани с възникване на ротаторни фази. Чрез директни експерименти (диференциална сканираща калориметрия и разсейване на рентгенови лъчи) е определен и дялът на подредените молекули в капките, както и видът на подредената структура, съответстваща на пластична ротаторна фаза. В Глава 5 е представен теоретичен модел, с помощта на който е оценена дебелината на образувания повърхностен слой от ротаторна фаза. В края на дисертацията е приложена използваната литература и са формулирани приносите на Диана Чолакова; представени са и допълнителни публикации с участието на докторантката, както и наукометрични данни за изследванията в дисертационния труд.

Най-съществените моменти от дисертационния труд са следните:

1. Установени са водещите фактори за достигане на крайните етапи в универсална еволюционна последователност на деформациите за изследваните емулсионни системи, а именно: (а) по-малки размери на капките; (б) наличие на ПАВ, чиито хидрофобни въглеродородни вериги са с дължини близки или малко по-големи от тези на молекулите в маслената фаза; (в) по-ниски скорости на охлаждане. Показано е, че тези тенденции са общи за емулсиите от типа масло-във-вода, в които маслената фаза е съставена от молекули, които съдържат права наситена въглеродородна верига.
2. Установено е, че възникването на деформации в диспесната фаза при контролирано охлаждане на изследваните прави емулсии включва замръзване на адсорбционния слой от ПАВ по повърхността на капките. Този процес иницира подреждане на прилежащи слоеве от неполярни молекули във фаза със структурни характеристики, които са подобни на тези в кристална фаза. Показано е, че кривината на повърхността на маслената капка и

на прилежащата ѝ повърхностна фаза води до нарушено подреждане на молекулите в обема и до натрупване на дефекти във вътрешните молекулни слоеве, при което те придобиват характеристики на по-слабо подредената ротаторна фаза.

3. Предложен е теоретичен модел, с помощта на който е определена дебелината на образувания повърхностен слой от ротаторна фаза. Оценката показва, че в различните изследвани системи тя варира от няколко молекулни дължини до  $24 \pm 6$  слоя от подредени молекули. Изказана е хипотезата, че структурата на ротаторните фази в капките наподобява тази на твърдите тела. Най-вероятно това е свързано със захващане на отделните слоеве един за друг, което предизвиква значително съпротивление при деформация на прехлъзване. Установено е, че константата на огъване за тези фази е пропорционална на третата степен от дебелина им и техните свойства се описват много добре от теоретичния модел за тънки еластични обвивки, разработен от Kirchoff-Love.

Научните приноси на дисертационния труд са с висока степен на новост и оригиналност. Те представляват в завършен вид систематично и грижливо проведено експериментално изследване, съчетано с много добре аргументирано теоретично моделиране на физикохимичните фактори и механизми, които определят процесите на спонтанно деформиране на емулсионни капки при охлаждане. Приносите са формулирани в четири точки. Приемам тези приноси и считам, че те имат характер на експериментална обосновка и теоретично моделиране на нови методики за получаване и изследване на този клас емулсионни системи от типа масло-във-вода. Получените нови данни и факти представляват доказване с нови средства на съществени нови страни в съществуващи проблеми и хипотези и са важна основа за по-нататъшни фундаментални изследвания и иновативни приложения в индустриалната практика.

Като цяло текстът на дисертацията е отлично организиран, с ясно представяне на научния проблем, целите на изследването, използваните експериментални и теоретични подходи. Получените резултати са много добре формулирани, подробно и убедително анализирани. Те несъмнено допринасят за задълбоченото разбиране на процесите, за по-ясна количествената интерпретация и ефективен контрол върху параметрите на емулсионните системи.

Изследванията в дисертационния труд са публикувани в три научни статии в реномирани специализираните международни списания: *Advances in Colloid Interface Science*, 2016, 235, 90-107 (ИФ= 8.243, Q1) и *Langmuir* 2016, 32, 7985-7991; 2019, 35, 5484-5495 (ИФ= 3.683, Q1). Докторантката е първи автор в две от статиите и втори автор в едната от тях. По тези публикации досега са забелязани 17 цитата. Резултатите са представяни на международни и български научни форуми като 11 устни доклада (6 са изнесени лично от докторантката) и 3 постерни презентации. Трябва да се отбележи, че докладът, представен на 33<sup>rd</sup> European Colloids and Interfaces Society Conference 9-13.09.2019 г., Льовен, Белгия беше отличен с наградата на фондация Enzo Ferroni за най-добър доклад, представен от млад учен. Един постер, представен на международна конференция в Homerton College, Cambridge, UK, 3-6.04.2016 г. е отличен с награда за най-добър научен постер. Тези наукометрични данни позволяват обосновано да се твърди, че приносите в дисертационния труд са в значителна степен лично дело на докторантката.

Допълнително Диана Чолакова е съавтор на още девет научни публикации, като в три от тях тя също е първи автор: 1 в *Nature* (2015), 1 в *Phys. Rev. Lett.* (2017), 1 в *Nat. Commun.*

(2017), 2 в *Langmuir* (2017, първи автор в едната), 1 в *Adv. Colloid Interface Sci.* (2019, първи автор), 1 в *Phys. Rev. Research* (2019), 1 в *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* (2019) и 1 в *Soft Matter*, (2020, първи автор). По тези публикации са забелязани 56 цитата. Предоставените материали по защитата, както и много доброто представяне на предзащитата, са отличен атестат за докторантката и я представят като високообразован, успешен и перспективен млад изследовател.

Дисертационният труд е разработван в Катедра „Инженерна химия и фармацевтично инженерство”, Факултет по химия и фармация, Софийски университет „Св. Кл. Охридски”. Според приложената справка за изпълнението на минималните национални изисквания по чл. 26 от ЗРАСРБ за научна област 4.2 Химически науки, професионално направление "Физикохимия - Макрокинетика", изпълнени са всички изисквания (50 точки в Група от показатели А, 75 точки за Група от показатели Г). 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 и надхвърля по количество и качество всички изисквания на ЗРАСРБ, Правилника за прилагането му (ППЗРАСРБ) и Препоръчителните критерии при придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ „Св. Кл. Охридски“. Напълно убедено препоръчвам на Почитаемото Научно жури да присъди на докторант Диана Пейчова Чолакова образователната и научна степен “доктор” в професионално направление 4.2 Химически науки (Физикохимия – Макрокинетика).**

Рецензент:

10 май, 2020 г., София

(проф. дхн Елена Милева)