

## РЕЦЕНЗИЯ

за дисертационния труд на редовния докторант

**Христина Тонкова Петкова**

от

проф. д-р Славка Стоянова Чолакова

член на научното жури

Представеният дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ на тема „Тънки течни филми, стабилизирани с полимерни повърхностно активни вещества“ представлява комплексно научно изследване в областта на физикохимията на дисперсните системи. Полимерните повърхностно активни вещества намират все по-широко практическо приложение в редица формулировки от типа на шампоаните, балсамите и миещите вещества. Свойствата на полимерните повърхностно-активни вещества се различават съществено от свойствата на конвенционалните синтетични повърхностно-активни вещества (ПАВ), поради което през последните години има нарастващ интерес към изучаване на обемните и повърхностните свойства на техните разтвори. Това показва, че представената ми за рецензия дисертация е в актуална научна област с голямо практическо значение.

### Кратки биографични данни за кандидатката

Христина Тонкова Петкова завършва Софийската математическа гимназия през 2000 г. Бакалавърска степен получава през 2004 година в Химическия факултет на СУ "Св. Климент Охридски". Магистърска степен завършва с награда за първенец на випуск 2006 година в магистратура "Медицинска и фармакологична биофизикохимия" към Химическия факултет на СУ. От септември 2006 до декември 2007 г. работи като химик в секция „Повърхности и колоиди“ към института по Физикохимия на БАН. През януари 2008 г. е зачислена на редовна докторантура към института по Физикохимия на БАН. През декември 2010 година е отчислена с право на защита. По време на докторантурата си е била на 2-месечна научна специализация в „Макс Планк“ – институт по колоиди и повърхности в гр. Голм, Германия. По време на специализацията е провела елипсометрично изследване на адсорбционни слоеве от диетилентриамин-базирани полимерни повърхностно активни вещества. Резултатите от това изследване са включени в дисертационния ѝ труд. От януари 2011 е назначена като асистент в ИФХ на БАН.

### Описание на представените материали

Представеният ми за рецензия дисертационен труд започва с кратко въведение, в което са формулирани целите на дисертацията и е обяснена нейната структура. Следват пет глави, първата от които е литературен обзор, втората е посветена на използваните материали и методи, а в глави от 3 до 5 последователно са представени резултатите от изследванията, насочени към изясняване на влиянието на молекулната структура на полиоксикалирани диетилентриамини върху свойствата на пенните и емулсионни

филми (глава 3); влиянието на рН на разтворите за същите ПАВ (глава 4) и влиянието на степента на заместване в хидрофобно модифицирани инулини върху свойствата на пените и пенните филми (глава 5). В края на дисертацията са представени основните приноси, списъците на публикациите и участията в научни форуми. Дисертацията съдържа 98 страници, в които са включени 37 фигури и илюстрации и са цитирани 89 литературни източника.

Дисертацията е основана на 6 статии, от които 3 са публикувани в списания с импакт-фактор и 3 в сборници от конференции. На две от статиите докторантката е на първо място, в 3 от статиите е на второ място и в една е на трето място. Представените публикации, надхвърлят изискванията за придобиване на образователната и научна степен „доктор“ дадени в закона за развитие на академичния състав на Република България, както и препоръчителните критерии на Института по Физикохимия на БАН. Резултатите, включени в дисертацията, са в основата на 2 доклада и 7 постера, представени на международни конференции и на 4 доклада, представени на национални научни форуми. От документите не е ясно каква част от докладите и постерите са представяни лично от докторантката и каква част от нейните съавтори, но аз лично съм присъствала на два доклада на докторантката на научни форуми и считам, че тя има уменията да представя убедително получените от нея резултати пред научната общественост.

#### **Обща характеристика на дисертационния труд и научните приноси**

Формулираните цели на дисертацията са пет, като първата от тях е свързана с изследване на обемните и повърхностните свойства на диетилентриамин ПАВ (ДЕТА-ПАВ), а останалите четири са свързани с изясняване на факторите, влияещи върху поведението и стабилността на пенните и емулсионните филми, стабилизирани с полимерни ПАВ. До голяма степен формулираните цели са постигнати с резултатите, представени в глави от 3 до 5.

В глава 1 са въведени основните понятия, използвани след това в дисертацията, и е направен литературен обзор, в който специално място е отделено на основните зависимости, известни от литературата за влиянието на рН върху дебелините на филмите на два полимерни ПАВ и едно конвенционално ПАВ. Разгледани са накратко силите, които действат между повърхностите на филмите, образувани от разтвори на амфифилни блок ко-полимери. След това са представени дефинициите на хидрофилно-липофилния баланс, който се използва широко в литературата за определяне на приложимостта на различните ПАВ за стабилизация на емулсии. Направен е и коментар, че това е трудно изчислима величина, но не е пояснено защо. Добре е докторантката да поясни какво има предвид и да обоснове по-добре твърдението си. Следващата част на увода няма подзаглавия и е по-трудна за възприемане. Не е ясно защо е отделено специално внимание на това кои полимери действат като деемулгатори, без в самата дисертация да са определяни и обсъждани деемулгиращите свойства на изследваните полимерни ПАВ. Също така в литературния обзор не са дадени данни от литературата за това какви са

пенообразуващите и пеностабилизиращите свойства на различните полимерни сурфактанти, а повечето от изследванията в дисертацията са насочени към изясняване на влиянието на ПАВ върху свойствата на пенните филми с цел разбиране на стабилността на пените. Добре е докторантката да даде малко по-системна информация за това какво се знае от литературата за изследваните от нея полимерни сурфактанти и как това, което се знае от литературата, се съпоставя с резултатите от нейните изследвания.

В Глава 2 подробно са описани изследваните полимерни сурфактанти, както и микроинтерферометричния метод за изследване на тънки течни филми, методът с порестата пластина, начинът за определяне на дебелината на филмите, процедурите за образуване на пенни и емулсионни филми, методите за измерване на повърхностно и междуфазово напрежение, електропроводност и рН, принципът и процедурите, по които са проведени елипсометричните измервания, както и начинът, по който са охарактеризирани свойствата на пените.

Глава 3 е разделена на 2 раздела, в които последователно са представени данните за повърхностните напрежения и характеристиките на пенните филми (раздел 1) и за междуфазовите напрежения и поведението на емулсионните филми (раздел 2). Впечатляващ е големият набор от експериментални данни, получен от докторантката, с методи които са много времеемки и изискват много прецизна работа. Показано е, че молекулната структура на полимерния сурфактант оказва влияние върху всички изследвани характеристики – критична концентрация на агрегация, повърхностно напрежение, критична електролитна концентрация, критично налягане за късане на единичен филм, както и върху стабилността на емулсионните филми. От представените резултати, обаче, не става ясно въз основа на какво се прави изводът, че *(цитирам)* „Намерени са параметри на базата, на които може да бъде предвидено действието на ДЕТА-ПАВ като стабилизатори/дестабилизатори на дисперсните системи в индустриалните процеси“. Този извод изисква уточняване коя от измерваните характеристики може да се използва за предвиждане на свойствата на пяната и да се представят експерименталните данни, които потвърждават тези предвиждания.

Глава 4 е посветена на изясняване на влиянието на рН на разтвора върху свойствата на пенни филми, стабилизирани с ДЕТА-ПАВ като последователно са изследвани свойствата на пенните филми в рН диапазона от 6 до 1 и в диапазона от 6 до 12. Показано е, че времето на живот на филмите, и наличието и отсъствието на изоелектрична точка зависят от молекулната структура на изследваните ПАВ. Установен е нетривиалният експериментален резултат, че при повишаване на рН на разтвора в алкалната област дебелината на пенните филми нараства в сравнение с дебелината на филмите, получени при същата йонна сила, но при по-ниско рН. За да се обясни този експериментален резултат са направени допълнителни експерименти, при които е измерено повърхностното напрежение на изследваните полимерни ПАВ като функция на рН и е показано, че то намалява с нарастване на рН. Измерени са и елипсометричните характеристики на слоевете като функция на рН на разтвора и е показано, че дебелината

на слоя нараства с увеличаване на рН от 6 до 12, което е в добро съгласие с данните от измерванията на тънките течни филми. Доколкото разбирах от изложението в дисертацията, измерванията на повърхностното напрежение и елипсометричното определяне на дебелината на адсорбционните слоеве са проведени при променлива йонна сила, което поставя въпроса дали част от наблюдаваните ефекти не се дължат на увеличената йонна сила на разтворите при промяна на рН от 6 на 12. На пръв поглед това не е за очакване, тъй като изследваните ПАВ са нейонни, но това са промишлени ПАВ и е възможно да има йонни примеси - затова може би си заслужава да се провери дали част от наблюдаваните ефекти при повишение на рН не са свързани с увеличаване на йонната сила на разтвора. Формулираната хипотеза в дисертацията, че увеличаването на рН води до хидрофилизация на молекулата, което от своя страна води до понижаване на повърхностното напрежение и увеличаване на адсорбцията на повърхността на филмите е нетрадиционна. От литературата е известно, че конвенционалните нейонни ПАВ, които са по-хидрофилни, имат по-висока критична концентрация на мицелообразуване и по-висока стойност на повърхностното напрежение в сравнение с по-хидрофобните нейонни ПАВ (виж напр. част 14 в книгата *Nonionic surfactants*, под редакцията на M. Schick, издадена от Marcel Dekker, 1967). Разбира се, изследваните от докторантката ПАВ не са конвенционални и за тях е възможно тези представи да не важат, но, за да се докаже хипотезата, формулирана в дисертацията, че хидрофилизацията на ПАВ води до наблюдаваното понижаване на повърхностното напрежение и нарастване на дебелината на адсорбционния слой, е добре тази хипотеза да бъде проверена с допълнителни експерименти. Например, да се определи критичната концентрация на агрегиране на полимера при рН = 6 и 12, за да се потвърди, че макар да имаме увеличаване на хидрофилната част на молекулата при нарастване на рН, което би трябвало да доведе до по-висока стойност на критичната концентрация на агрегиране, ще се наблюдава намаление на повърхностното напрежение и нарастване на дебелината на адсорбционния слой.

В глава 5 от дисертацията са представени експериментални данни за влиянието на степента на заместване в хидрофобно модифицирани инулин-съполимери върху свойствата на пени и пенни филми. Показано е, че времето на живот на пяната корелира добре с критичното осмотично налягане за скъсване на единичен пенен филм. Установено е, че времето на живот на пяната нараства с увеличаване на електролитната концентрация. Не е дадено обяснение за наблюдаваното нарастване на стабилността на пяната с увеличаване на електролитната концентрация. Едно възможно обяснение (което може да бъде проверено) е преминаване от монослойна към мултислойна адсорбция на полимера с нарастване на електролитната концентрация и от там нарастване на стабилността на изследваната пяна (подобни ефекти с преминаване към мултислойна адсорбция са наблюдавани с протеиново-стабилизиращи пени и емулсии).

В края на дисертацията са формулирани осем основни приноса, които според мен са твърде много като брой за една дисертация. Като цяло формулираните приноси могат

да бъдат съкратени и обобщени в по-малък на брой приноси, но ясно показващи с какво е обогатена науката от представените в дисертацията изследвания. Ще коментирам последователно формулираните от докторантката приноси:

Принос 1 е свързан с установената зависимост на повърхностните напрежения на критичната концентрация на асоциация от молекулната структура на изследваните полимери, което може да се охарактеризира като получаване на нови експериментални резултати за нови системи, с което се обогатяват съществуващите знания.

По същия начин може да бъде охарактеризирана първата част на принос 2, която е свързана с получените експериментални резултати за влиянието на молекулната структура на полимерните ПАВ върху характеристиките на пенните филми. Втората част на принос 2, изразяваща претенцията, че (*цитирам*): „Доказаната, в резултат на многобройни изследвания, връзка пенен филм-пяна дава основание да считаме, че получените параметри могат да бъдат използвани за предвиждане до голяма степен на поведението на съответните пени“, поне от данните, представени в дисертационния труд, не е достатъчно добре защитена. Разбира се, научният ръководител и научният консултант на докторантката имат такъв принос в науката с многобройните изследвания, които са провели както за пенни филми така и за пени, но в представения ми дисертационен труд, тази връзка е по-слабо застъпена.

Приноси 3, 4 и 7 са важни от практическа гледна точка, защото дават насоки какви молекулни характеристики трябва да притежават полимерните сърфактанти, за да стабилизират пенни и емулсионни филми.

В принос 6 е изказана нова хипотеза за влиянието на рН върху структурата на адсорбционния слой, получен от разтвори на полимерни повърхностно активни вещества, която по мое мнение изисква допълнителни експерименти, за да бъде потвърдена. Ако бъде потвърдена, тя ще може да се охарактеризира като формулиране и обосноваване на нови хипотези и молекулни механизми на стабилизация на пени и емулсии от полимерни сърфактанти.

Принос 8 е свързан с установеното влияние на електролитната концентрация върху стабилността на пените, което има важно практическо значение.

### **Отражение на научните публикации на кандидата в българската и чуждестранната литература**

По включените в дисертацията публикации има забелязан 1 цитат от данните на Scopus. В дадените ми документи за рецензия не са отбелязани цитати.

### **Лични впечатления на рецензента от кандидата**

Личните ми впечатления от докторантката са сравнително малко, но от срещите и дискусиите, които съм имала с нея, общото ми впечатление е много добро. Несъмнено докторантката е провела множество експерименти с експериментални установки, които изискват специални експериментални умения, а именно: (1) Охарактеризиране на

поведението и стабилността на пенни филми в капилярна и порьозна клетка; (2) Разработване на процедура за охарактеризиране на поведението на филми от тип вода-масло-вода, което е много трудна и нетривиална задача, както е видно и от изложението в дисертацията. Наред с нестандартните методи е провела експерименти и със специализирана апаратура за измерване на елипсометричните характеристики на адсорбционните слоеве, измерване на междуфазови и повърхностни напрежения. От големия набор получени експериментални данни е видно, че докторантката се е справила отлично с всички експериментални задачи и с обработката на данните.

В заключение, считам че Христина Петкова е добре подготвен млад специалист-експериментатор в областта на дисперсните системи, който се включва успешно в решаването на сложни научни задачи. Без съмнение, г-ца Петкова има потенциал за развитие като квалифициран научен работник в областта на дисперсните системи. Убедена съм, че тя притежава необходимите качества и знания за успешна научно-изследователска работа в областта на химическите науки.

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Въз основа на научно-метричните показатели, които изцяло съответстват на закона за развитие на академичния състав на Република България, както и на препоръчителните критерии на Института по Физикохимия на БАН, препоръчвам на научното жури да присъди на Христина Тонкова Петкова образователната и научна степен „доктор“.

09/09/2013

София

/проф. д-р Славка Чолакова/