

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на тема:

„Изследване на реологичните характеристики на козметични продукти”,

разработена от инж.Силвия Савова Георгиева, за придобиване на образователната и научна степен **„Доктор”** по научната специалност **„ПРОЦЕСИ И АПАРАТИ В ХИМИЧНАТА И БИОХИМИЧНАТА ТЕХНОЛОГИЯ”**

Научни ръководители: Проф. д-р инж. Иван Пенчев- ХТМУ

Доц. д-р инж. Мария Кършева- ХТМУ

Рецензент: Доц. д-р инж. Агнеса Николова
Катедра „Инженерна химия”
ХТМУ

Настоящата рецензия ми е възложена с писмо № НД-20-93/26.05.2011г. на Ректора на ХТМУ по предложение на катедра « Инженерна химия» и след утвърждаването му от Факултетния съвет на Факултета по химично и системно инженерство. Рецензията е изготвена съгласно «Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности» в ХТМУ. Представените документи от докторантката напълно отговарят на раздел II, чл. 14 от посочения правилник.

1. Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидата

Инж. Силвия Савова Георгиева е родена на 26.12.1969 г. През 1993 г. завършва ХТМУ, специалност „Органичен синтез и горива”, с образователно-квалификационна степен „Магистър”. На 01.03.2005 г. е зачислена като редовен докторант в катедра « Инженерна химия» и е отчислена на 30.07.2008г. с право на защита. В периода 01.12.2007 до 28.04.2008г. тя е била на научно-изследователски стаж във Франция. От 01.08.2008г. постъпва на работа като химик в Института по инженерна химия (ИИХ)-БАН, където работи и в момента като асистент. Научните интереси на докторантката са в областта на: процесите на екстракция от растителни суровини; химичните, микроскопските и спектрофотометрични анализи, както и в областта на реометрията на различни ненютоннови композиции.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Дисертационният труд на тема ***„Изследване на реологичните характеристики на козметични продукти”*** съдържа 163 страници и в неговия текст са цитирани 160 литературни източника, от които 145 на английски език, като 108 от всичките са от последните 10 години. Дисертацията е богато илюстрирана с 83 фигури и 40 таблици.

Актуалността на изследваната тема произтича от факта, че човешкият живот е немислим без използването на различни козметични продукти като: шампоани, гелове, желета, кремове и др. Необходимостта от козметично въздействие може да се дължи на неизбежните неблагоприятни изменения в структурата и функцията на кожата (главно поради възрастта, атмосферните условия, начина на живот), но и на желанието на човек да изглежда привлекателен. И неминуемо всеки потребител очаква от козметичния продукт освен да е ефикасен, той да е дълготраен и безвреден, да се нанася лесно и да не изтича от опаковката, отнасяния пряко или косвено свързани с реологичните свойства на използваната козметика.

В литературния обзор на дисертационния труд, представен на 54 страници, е направен обстоен преглед на:

- видовете ненютонови течности – тяхната физическа същност и характеристични особености; реологичните модели за описание на ненютоновите течности с характеристики, независещи от времето; ненютоновите течности с характеристики, зависещи от времето; вискозноеластичните материали; възможностите на вискозиметрията; състоянието на проблема при изследване на реологичните свойства на козметичните продукти; значението на вискозитета за козметичното производство; избора на водни или неводни съгъстители; приложението на реологичните изследвания за оценка и предсказване на дългосрочната стабилност на емулсиите.

Следва раздел, в който се дискутира спецификата на козметичните продукти и точно се прави класификация на изследваните козметични продукти на гелове и желета. Подробно са разгледани високомолекулните съединения- ВМС, намерили приложение в различни козметични системи и ефектът, който се постига с тях - Табл. 2, стр.35. Достойно място е отделено и на ролята на повърхностно-активните вещества- ПАВ в съвременната козметика като са дадени примери за анионни , за катионни и за амфотерни ПАВ, както и за първични и вторични ПАВ. Специално място в изложението заема и най-разпространената в козметиката дисперсна система- емулсията.

Разгледани са и съвременните тенденции в козметичните композиции, свързани със създаването и прилагането на т.н. слънцезащитни козметични композиции и такива с използването на натурални компоненти. За да подчертае важната роля на реологичните характеристики за козметичните продукти в края на литературния обзор докторантката е представила в табличен вид (Приложение 1) 30 на брой изследвания на козметични композиции с прилагане на натурални и синтетични добавки.

Като резултат от критичния литературен обзор са направени съответните изводи и са дефинирани целта и задачите на дисертационната работа, които са представени на стр. 56, а именно:

«Повишаване ефективността на методите за разработване на различни козметични продукти чрез използване на инструментите на реологията.» (Бих използвала вместо «инструментите на реологията» методите на реологията.)

В изпълнение на така поставената цел са формулирани и следните конкретни задачи:

- Оценяване на връзката между качествата на козметичните продукти и тяхното реологично поведение.
- Влияние на прилаганите методи за снемане на реологичните характеристики върху качествата на крайния продукт.
- Изследване на реологичното поведение на различни козметични продукти-желета на базата на ПАВ и ВМС, козметични емулсии на базата на ВМС, емулсии на базата на висши мастни киселини, установяване на реологичното им поведение и намиране на реологичните параметри.
- Изследване на влиянието на различните съставки: гелообразувател, глицеринови и зехтинови екстракти от лечебни растения, екстрагентите, UV-абсорбер, UV-екран, добавянето на диспергатор, парфюмна композиция и консерванти, върху реологичното поведение на продуктите.
- Изследване на влиянието на различните сгъстители включително и на алтернативни реологични подобрители върху крайните качества на продуктите-снемане на кривите на изсолване .
- Изследване на влиянието на работните условия: температурата и концентрацията на реологичния модификатор върху параметрите на реологичния модел.
- Проверка на стабилността на козметичните композиции.

Експерименталната част на дисертационния труд е представена на 85 страници. В нея подробно са характеризирани използваните суровини и материали. Дадено е също и описание на едни от най-популярните билки, използвани в народната медицина: мащерка (*Thymus vulgaris*), жълт кантарион (*Hypericum perforatum L.*) и невен (*Culendula officinalis*), от които по съответна методика са получавани растителните

екстракти. От апаратите за вискозиметрични измервания са разгледани: често използваният в производството вариант на капиларен вискозиметър (измерва вискозитет в Енглерови градуси- $^{\circ}\text{E}$); представителят на ротационните апарати Rheotest RV2 и реометърът с паралелни пластини Rheometric Scientific-SR-5, който позволява изследване и на вискозноеластичните свойства. За микроскопските си изследвания докторантката е използвала оптичен микроскоп **OLYMPUS IMT** с увеличение 40X10.

Възприемам като логично направеното от докторантката разделяне на експерименталната работа в областта на реологичните изследвания на следните части:

- Получаване и изследване на козметични желета на базата на ПАВ: изследване на промишлено произведени шампоани по търговски рецептури; формулиране на нови композиции шампоани, съдържащи алтернативни съгъстващи агенти и такива, съдържащи натурални и синтетични съставки.
- Оценка на методите за снемане на реологичните характеристики на козметични продукти.
- Получаване и изследване на слънцезащитни композиции на базата на ВМС- поливинилов алкохол (PVOH) и карбоксиметилцелулоза (СМС), съдържащи и натурални екстракти.
- Получаване и изследване на козметични емулсии на база на стеаринова киселина.

При провеждане на горните реологични изследвания на свойствата на козметичните продукти докторантката правилно е приложила методиката на последователно добавяне на всеки следващ компонент и снемане на реологичните криви на течение за всяка проба.

Първата група изследвани козметични желета са били двата промишлено произвеждани шампоана – „Яйчен” и „Зелена ябълка”, на които са определени реологичното поведение в зависимост от компонентите и условията на получаването, при вариране на съдържанието на NaCl (регулатор на вискозитета) и температурата в интервала 20°C - 50°C . Последното позволява да се определи активиращата енергия на вискозното течение. Кривите на течение на шампоаните са описани с модела на Ostwald-de Waele. От сметите „криви на изсолване” е направен важният извод, че за шампоан „Зелена ябълка” съдържанието на NaCl може да се намали до 2,5%, което е благоприятно както за кожата, така и за косата.

Следващата група реологични изследвания са на нови композиции шампоани, съдържащи алтернативни сгъстяващи агенти като Levenol H&B – Glycereth-2Cocoate. За него се знае, че освен че повишава консистентността, той подобрява пенообразуването, има силно обезмасляващи свойства и добра поносимост. Неговото съдържание в 11- тте композиции шампоани е променяно от 0 до 3 % мас., а температурата- в интервала от 20⁰С до 40⁰С . Използваните реологични модели за описание на снетите криви на течение при температури 20⁰С, 30⁰С и 40⁰С са на Ostwald-de Waele и на Шведов-Bingham.

Третата група шампоани и душ-гелове са формулирани на базата на поливинилов алкохол и хидроксиетилцелулоза (ХЕЦ) и е изследвано влиянието на сгъстителя и гелообразувателя върху реологичното поведение на продуктите. То е псевдопластично, като реологичните параметри на степенния модел зависят най-вече от количеството на ХЕЦ. Направен е изводът, че избора на начина на сгъстяване може да се определи от съображения за влиянието на сгъстяващия агент върху кожата и от икономически съображения, отчитайки че често тези два фактора действат в противоположни посоки.

Докторантката правилно е оценила, че определянето на вискозитета в градуси по Енглер не е подходящ за измерване на вискозитета на много от козметичните продукти, особено за тези с по-висока консистентност като: балсами за коса, кремове и пасти за зъби.

Следващите реологични изследвания показват, че създадените две композиции със слънцезащитни и подхранващи свойства: едната – на базата на водни разтвори на хидроксиетилцелулоза- ХЕЦ, другата – на основа на водни разтвори на метилцелулоза- МЦ проявяват псевдопластично поведение. МЦ осигурява обаче значително по-добро сгъстяване на продуктите, отколкото хидроксиетилцелулозата даже без добавяне на ПАВ. Интересно е влиянието на вида на растителния екстракт върху реологичните свойства на композициите. Добавянето на зехтинов екстракт от мащерка понижава коефициента на консистентност близо 3 пъти в сравнение със стойностите му, получени при добавянето на зехтинов екстракт от невен при равни други условия. Освен това всички крайни продукти имат привиден вискозитет в границите на пазарните норми $1 < \mu_{app} < 6 \text{ Pa.s}$ (при скорост на деформация 13.5 s^{-1}), поради което изборът на подходящ сгъстител може да се направи от други полезни качества на произведените продукти, както и от цената им.

При създаване на козметичните гелове на базата на ВМС със слънцезащитно действие като базови желиращи агенти бяха използвани поливинилов алкохол (PVON) с М.м 42000 и карбоксиметилцелулоза (СМС) при допълнително прибавяне на зехтинови и глицеринови екстракти от жълт кантарион и невен. Интересни са отчетените факти че: зехтиновите екстракти и на двете растения проявяват по-висока консистентност от глицериновите и че след добавянето към композициите на консервант (Bronopol) се наблюдава тиксотропия. Проведени са реологични изследвания и на козметични гелове със слънцезащитно действие при желиращ агент PVON с по-висока молекулна маса /М.м. 72000/ от вече използвания, както и на базата на карбоксиметилцелулоза с прибавяне на зехтинови екстракти от жълт кантарион и невен. Изследвано е влиянието на различните добавки върху реологичното поведение на композициите.

Козметичните емулсии на базата на стеаринова киселина освен вискозни проявяват и еластични свойства, които не могат да се определят с ротационния вискозиметър Rheotest RV2. За целта докторантката правилно е използвала реометър ротационен тип- Rheometric Scientific-SR-5 (stress controlled) с паралелни пластини, диаметър на въртящата се горна пластина 25 мм и разстояние между тях 1мм. Установено е влияние на температурата върху т.н. G' фактор /еластичен модул/.

Проверена е и възможността на реологичните и микроскопски измервания да се използват за определяне дългосрочната стабилност на създадените композиции. За целта са сравнявани резултатите при ускорено стареене на създадените композиции чрез температурни цикли и при престой в рамките на срока им на годност. За създадените композиции са установени сроковете на тяхната стабилност.

3. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд

Научните и научно-приложни приноси в дисертационния труд, така както са представени от докторантката на стр.141 от дисертацията, които аз приемам напълно, са следните:

1. Реологичните методи за оценка качеството на козметичните продукти могат да се използват за разработването на крайни продукти с желани от потребителите качества.

2. Въпреки, че повечето козметични продукти проявяват ненютонново псевдопластично поведение, за всеки от тях трябва да се изследва влиянието на различните компоненти върху крайната консистенция.

3. Предложената методика за избор на крайната композиция при разработка на нов продукт, а именно – последователно добавяне на компонентите и снемане на реологичните криви на течение на всяка проба, осигурява оптимален състав на крайния продукт.

2. Мнение за публикациите на дисертанта по темата на дисертационния труд

По темата на дисертационния труд са направени три публикации и четири постери:

ПУБЛИКАЦИИ

1. M. Karsheva, S. Georgieva, S. Handjieva, **The choise of thickeners-a way to improve the cosmetics sensory properties**, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 42, 2, 2007, 187-194
2. Maria Karsheva, Silviya Georgieva, **Flow properties of cosmetic formulations. Effect of plant extracts and thickeners**, Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences, T. 63, 12, 2010, 1725-1732.
3. Силвия Георгиева, Мария Кършева, Ивайло Хинков, Реологични отношения и стабилност на козметични композиции, съдържащи растителни екстракти, публикувана в пълен текст в Сборник Научни Трудове „Хранителна наука, техника и технологии-2010“, Пловдив, 369-374.

ПОСТЕРИ

1. С. Георгиева, М. Кършева, С. Александрова, Изследване връзката между реологичното поведение и температурната стабилност на козметични емулсии, съдържащи натурални екстракти- Постерна сесия на млади научни работници, ХТМУ-2008г.
2. M. Karsheva, S. Georgieva, Flow behaviour during formulation of cosmetic oil jells based on natural and synthetic UV-protection components, Постер, представен на 20 конгрес на химиците- Охрид, Мекедония, 16-20. 09.2008г.
3. M. Karsheva, S. Georgieva, S.Alexandrova, Effect of plant extracts on cosmetic formulations flow properties, P1.12, 18-th International congress on Chemical and Process Engineering CHISA 2008.

4. M. Karsheva, S. Georgieva, S.Alexandrova, Evaluation of flow properties during formulation of sun protection cosmetic compositions, 12eme Congres de la Societe Francaise de Genie des Procedes, SFGP 2009, Marseille(France), 14-16 octobre 2009.

Основните резултати от изследванията са намерили добро отражение и популяризиране в литературата- докладвани са на три международни и една национална конференции. Направените публикации отразяват коректно постигнатите резултати при разработване на дисертационния труд. Те не са включени в списъка на литературните източници. Както се вижда от направения баланс на публикациите, техният брой отговаря на изискванията на Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ.

По първата публикация : M. Karsheva, S. Georgieva, S. Handjieva, The choise of thickeners-a way to improve the cosmetics sensory properties, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 42, 2, 2007, 187-194. има и 1 цитат от български автор:

ЦИТАТ:

Lasheva V., Todorova K., Analyse der Nass- und Fettdichtigkeit von Verpackungsmaterialien, Wochenblatt fuer Papierfabrikation, v.137, 6-7, April 2009, 268-271.

3. Критични бележки и коментари.

1.Знае се, че реологичното поведение на ненютоновите течности зависи от „предисторията на течността“, което предполага строго спазване и на най-малката подробност при приготвяне на козметичните композиции. Това противоречи на забелязаното в дисертацията описание за приготвяне на композициите при „силно разбъркване“ поне по две причини. Измервани ли са оборотите на бъркачката и какъв тип е била тя?

2. За използваните полимери /олигомери като задължителна характеристика трябва да се посочи някакъв вид /средномасова или среднобройна/ молекулна маса, тъй като тя съществено влияе върху реологичните отнасяния. В този смисъл какви данни имате за карбоксиметилцелулозата-СМС? Наши изследвания с СМС българско производство показва, че при определени концентрации разтворите ѝ проявяват т.н. ефект на „приплъзване“.

3. Измервано ли е повърхностното напрежение на композициите и какви мерки са вземани за обезвъздушаване на пробите преди реологичните изследвания?

4. Имате ли претенции за рецептура на козметичен препарат, който бихте внедрили?

5. При някои от композициите има странни промени в реологичното поведение- преход от псевдопластично в дилатантно или от псевдопластично в Бингамово поведение- какво е обяснението Ви?

Общо взето това е и слабата страна на работата- липса на физическо обяснение и тълкуване на многобройните експерименти. По този начин изследванията остават на нивото на установени факти! Не мога да пропусна и многото съкращения за сложните компоненти в композициите, които не са дадени в отделен списък или в текста, а това много затруднява четенето и тълкуването на работата. Отбелязвам като технически грешките в модела на Sutterby- ур. 8 подмяната на функцията: ***arcsinh*** с ***arcsin*** и скоростта на деформация със земното ускорение, както и пропуснатия степенен показател ***($\alpha-1$)*** в знаменателя на модела на Meter- ур. 9. Не е отбелязвана и точността на изведените реологични модели , което обезмисля дадените 4 значещи цифри след десетичната запетая за стойностите на реологичните характеристики.

Отминавам дребните критични бележки, свързани с грешни изписвания на думи и неправилни и неразбираеми конструкции на изречения в текста.

4. Лични впечатления за дисертанта.

Личните ми впечатления от докторантката са сравнително бегли и те са от пребиваването ѝ на територията на катедрата при провеждането на реологичните експерименти. Според мен инж.Силвия Савова Георгиева е сериозен и трудолюбив изследовател с добри перспективи за развитие.

5. Заключение

Авторефератът напълно отразява резултатите и постиженията в дисертацията.

На основата на направения анализ на качеството на изследванията в дисертационната работа, отчитайки научното израстване на инж.Силвия Савова Георгиева като квалифициран изследовател по време на докторантурата ѝ , препоръчвам на Уважаемото научно жури да присъди на докторантката образователната и научна степен „Доктор” по научната специалност „ПРОЦЕСИ И АПАРАТИ В ХИМИЧНАТА И БИОХИМИЧНАТА ТЕХНОЛОГИЯ”.

София, 21.07.2011 г.

Рецензент:

Доц. д-р инж. Агнеса Николова