

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „Доктор“ по професионално направление 4.2. Химически науки (Теоретична химия - макрокинетика)

Автор на дисертационния труд: Златина Георгиева Митринова, редовен докторант (отчислен, с право на защита), в Катедра по Инженерна химия, ФХФ, Софийски университет “Климент Охридски”

Тема на дисертационния труд: “Контрол на динамичните свойства на пени, чрез използване на ко-сърфактанти”

Научен ръководител: проф. д-р Славка Чолакова

Научен консултант: проф. дхн Николай Денков,

Рецензент: доцент д-р Христо Иванов Христов, член на научното жури

Дисертационният труд за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ на докторант Златина Георгиева Митринова, е на тема: “Контрол на динамичните свойства на пени, чрез използване на ко-сърфактанти” и представлява мащабно, експериментално и теоретично, научно изследване върху възможностите за контрол на динамичните свойства на пяната. Известно е, че пяната е сложна капилярна система и свойствата ѝ зависят от редица термодинамични, хидродинамични и кинетични фактори. Получаването на пени с желани свойства само на базата на научните знания в тази област, без експериментална проверка, все още е почти невъзможно. От друга страна пените намират много широко приложение в различни области на индустрията и практиката и изследванията им допринасящи за разширяване възможностите за известен контрол на свойствата на пяната са много актуални. В тази връзка представения за рецензия дисертационен труд е в актуална научна област с голямо значение за практиката.

Биографични данни

През 2008 година докторант Митринова е придобила бакалавърска степен по „Химия“, със специализация “Неорганична химия”, а през 2010 година магистърска степен по “Химия”, със специализация “Колоидни системи в съвременната наука и технологии” в Химически Факултет (настоящ Факултет по

Химия и Фармация) на Софийски университет „Св. Климент Охридски“. От юни 2010 до януари 2012 година е назначена като химик към НИС на СУ "Св. Климент Охридски" в Катедра по Инженерна химия (настояща Катедра по Инженерна Химия и Фармацевтично инженерство). От 19 януари 2012 година е зачислена на редовна докторантура на тема „Контрол на динамичните свойства на пени, чрез използване на ко-сърфактанти“ с научен ръководител проф. д-р Славка Чолакова. Водила упражнения за бакалавърска програма: „Инженерна химия и съвременни материали“ както следва: по „Химична кинетика“ - 45 учебни часа, „Дисперсни системи“ – 40 часа, „Разделителни процеси с дисперсни системи“ – 78 часа, а за магистърска програма: „Дисперсни системи в химичните технологии“ по „Реология на дисперсии“ - 24 часа, „Получаване и стабилност на дисперсни системи“ - 37 часа, „Дисперсни системи в хранителните технологии“ - 30 часа, „Емулгатори, пеностабилизатори и умокрители“ - 6 часа. Взела е участие в разработката на следните упражнения: За курса „Разделителни процеси с дисперсни системи“ на бакалавърска програма *„Инженерна химия и съвременни материали“* и за курса „Дисперсни системи в хранителните технологии“ и „Получаване и стабилност на дисперсни системи“ на магистърска програма *„Дисперсни системи в химичните технологии“*.

Дисертационният труд на докторант Митринова е в обем от 140 страници, и съдържа 5 глави, 55 фигури и илюстрации, 4 таблици и са цитирани 177 литературни източника. Искам да отбележа, че повече от 40 процента от цитираните научни трудове са публикувани през последните 10 години, което говори, че докторантът е добре запознат със съвременното състояние на научните изследвания в тази област. Съавтор е на 3 статии по темата на дисертацията, излезли от печат в престижни международни научни списания (2 в *Langmuir* и една в *Colloids and Surfaces A*). До момента върху публикациите са забелязани 21 цитата. Резултати от изследванията ѝ са представени на 4 международни и 3 български научни сесии и конференции, като на всички от тях лично е представила устни доклади или постери.

Кратък анализ на отделните глави на дисертацията.

В уводната глава (глава 1) с обем от 37 страници са разгледани основните понятия, процеси и механизми използвани при изследванията на динамичните свойства на пените, проведени в рамките на дисертацията.

Поради факта, че изследваните динамични свойства а именно: процесите на пенообразуване, реологичните свойства и Оствалдовото зреене се различават както по природата си, така и по начините за експериментално изследване и теоретично описание, докторантът се е постарал да даде в увода необходимата информация, която да въведе читателя в темата на изследванията проведени в рамките на дисертацията. В главата последователно са описани главните характеристики на пяната и структурните ѝ елементи: пенни филми, канали на Плато (които се образува при контакта на три мехурчета) и ноди (които се образуват при контакта на 4 канала на Плато). Показано е: (а) че характерните размер на каналите и нодите (радиус на кривина и напречното сечение) зависят от съотношението между течната и газова фази (т.н. кратност на пяната) и (б) че радиусът на филмите се определя също от кратността на пяната, докато равновесната дебелина се определя от баланса на капилярното налягане на стените на канала на Плато и разклинящото налягане, което зависи от силите на взаимодействие между двете противоположни повърхности на филма. Разгледани са повърхностните сили стабилизиращи пенните филми и връзката им със свойствата и стабилността на пените. Подробно са разгледани основните процеси при разрушаване на пените, а именно: изтичане на течността от пяната (синерезиса) под действие на гравитацията и капилярните сили, коалесценция дължаща се на разрушаването на филмите между пенните мехурчета и Оствалдово зреене, т.е. пренос на газ от по-малки към по-големи по размер мехурчета в пенните системи. Анализирани са и съществуващите теоретични модели за описание на процеса на Оствалдово зреене в разредени и концентрирани пени, както и експерименталните изследвания в тази област. Във връзка с процесите на пенообразуване са описани трите режима на кинетиката на адсорбция: дифузионно-лимитирана, бариерно-лимитирана и смесения тип. Разгледани са също и реологични характеристики на концентрирани разтвори на ПАВ, теоретичните модели за описание на реологичното поведение на концентрирани пени, дифузията на газ от мехурче към обемна въздушна фаза през течен филм, ролята на ПАВ за динамичните свойства на пени, мастните киселини като повърхностно-активни вещества и ко-сърфактанти т.н. Тази глава е написана много ясно, последователно и компетентно. Информацията която съдържа въвежда читателя в тема на

дисертационния труд и му позволява да добие достатъчно ясна представа за съвременното състоянието научните проблеми, които са обект на изследванията. В края на главата са дефинирани целите на дисертацията, а именно да се потърсят възможности за контрол на динамичните свойства на пените (пенообразуване, реологични свойства на пени и Оствалдово зреене), както и подходите за решаване на така дефинираните цели.

Във втора глава са разгледани подробно използваните за изследванията повърхностно-активни вещества (ПАВ), експерименталните методи и процедури. Основните повърхностно-активни вещества са натриев додецил-оксиетилен-сулфат (SLES) и кокоамидопропил бетаин (CAPB), а като ко-сърфактанати са използвани следните наситени мастни киселини: Октанова киселина (C8Ac), Деканова киселина (C10Ac), Додеканова киселина (C12Ac), Тетрадеканова киселина (C14Ac), Хексадеканова киселина (C16Ac) и Октадеканова киселина (C18Ac).

Както беше отбелязано по-горе, динамични свойства на пените които са обект на проучването, се различават както по физична си природа, така и по методите за изследването им. Това е наложило докторант Златина Митринова да овладее разнообразни методи и апаратури, за може да изпълни поставената ѝ задача. Ще изброя само някои от тях.

Реологичните свойства са изследвани посредством ротационен реометър модел Gemini (Malvern Instruments, UK), а обемния вискозитет на разредените разтвори е измерен с капиларен вискозиметър.

Измерванията на равновесното повърхностното напрежение на разтворите е проведено по метода на пластинка на Вилхелми, посредством Tensiometer K100, динамичното повърхностно напрежение на изследаните разтвори е изследвано по метода на максималното налягане в мехурче посредством апарат BP2. Повърхностният модул на разширение на изследваните разтвори са измерени по метода на осцилиращата капка на апарат DSA10, а посредством Лангмюирова вана, са определени отклоненията на повърхностното напрежение от равновесната му стойност при бавни свивания и разширения на повърхността, за да се имитира свиването и разширение на площта на мехурчета в пяната по време на процеса на Оствалдово зреене.

Пенливостта на разтворите (пенообразуващата способност) е охарактеризирана по метода на Барч, със специално конструиран автоматичен клатачен тест, както и посредством планетарен миксер. Разпределението на мехурчетата по размери е определена по методика, разработена от Garrett et al.

Реологично измерване на вискозното триене в пяната е определено посредством ротационен реометър Gemini (Malvern Instruments, UK), в геометрия паралелни пластини

За изследване процеса на Оствалдово зреене е използван метод на единичното мехурче (мехурче под повърхност) като се следи промяната в размера на мехурчето, радиуса на филма и дебелината му за определен период.

Стабилността, равновесната дебелина и времето за изтичане на разтвора от пенните филми са изследвани посредством капилярна клетка Шелудко-Ексерова.

От изброеното до тук е видно, че овладяването на толкова разнообразни експериментални методи, както и анализа и интерпретацията на получените данни не е лека задача, с която докторант Златина Митринова се е справила отлично.

В следващите три глави са представени получените експериментални резултати и теоретични разработки.

В трета глава са описани резултатите от проведените многобройни експериментални изследвания за определяне влиянието на дължината на въглеродородната опашка и концентрацията на мастните киселини върху повърхностните и реологични свойства на смесените разтвори на натриев додецил-оксиетилен-сулфат (SLES) и кокоамидопропил бетаин (CAPB). Тези разтвори са наречени “базови разтвори – BS” Добавянето към базовите разтвори на мастни киселини показва, че те съществено влияят, както на реологичното поведение на разтворите, така и на равновестното и динамично повърхностно напрежение. Например: добавянето на мастни киселини C8Ac и C10Ac, като ко-сърфактанти към концентрирани разтвори на SLES+CAPB (10 тегл. %), води до многократно нарастване на вискозитета на тези разтвори, поради образуване на преплетени нишковидни мицели. Добавянето на същите киселини към разредените разтвори на SLES+CAPB (0.5 тегл. %) води до много

по-бърза кинетика на адсорбция на основните ПАВ (SLES и CAPB) и до увеличаване на обема на получената пяна при еднакви други условия на пенообразуване.

Добавянето на всички изследвани мастни киселини към разтворите води до понижаване на равновесното повърхностно напрежение в сравнение с повърхностното напрежение на разтворите приготвени от отделните компоненти в системата, което се дължи най-вероятно на образуването на смесен адсорбционен слой от молекулите на основните ПАВ и тези на съответната киселина. Тези смесени слоеве имат по-ниско повърхностно напрежение.

Намерено е също, че за всички изследвани системи нарастването на рН на разтворите над дадена преходна стойност води до стръмно нарастване на повърхностното напрежение и намаляване на повърхностния модул. Преходното рН варира между 8 и 11, и нараства с нарастване дължината на въглеводородната верига.

В глава 4 са дадени резултатите от изследване на влиянието на мастните киселини върху пенообразуването и реологичните свойства на пени, получени от разтвори на натриев додецил-оксиетилен-сулфат (SLES) и кокоамидопропил бетаин (CAPB) и мастна киселина. Влиянието на мастните киселини върху пенообразуващата способност (обема на получената пяна) е изследвано посредством метода на Барч. Показано е, че ниско верижните мастни киселини (C8Ac и C10Ac) повишават пенливостта на разтворите, а дълго верижните мастни киселини (C14Ac, C16Ac и C18Ac) я понижават. Изследванията на пенообразуването проведени с планетарен миксер са показали, че добавянето на C8Ac и C10Ac към разтвора влияе съществено върху скоростта на пенообразуване, но не влияя върху средния размер на мехурчетата в пяната. Тетрадеканова (C14Ac) и хексадеканова киселина (C16Ac), понижават съществено средния размер на мехурчетата в пяната, но намаляват значително крайния обем на получената пяна. Дадени са и съответните обяснения на получените резултати. Проведени са системните изследвания за влиянието на мастните киселини, рН на разтворите и др., върху реологичните свойства на пените. Показано е, че се образува смесен адсорбционен слой от разтворите на SLES+CAPB+мастни киселини, като преходът от системи с нисък към висок повърхностен модул се осъществява,

когато в адсорбционния слой концентрацията на мастна киселина е около 30 % от запълнен монослой на молекули на киселината.

В пета глава са описани изследванията, целящи да се разбере механизмът, по който ПАВ с висок повърхностен модул влияят върху процеса на Оствалдово зреене в пени. Показано е, че ко-сърфактантите с висок повърхностен модул, имат значителен ефект върху скоростта на Оствалдово зреене, докато тези с нисък повърхностен модул не повлияват скоростта на процеса. Причината за наблюдавания ефект е, че адсорбционният слой в присъствие на дълго верижни мастни киселини с висок повърхностен модул е в кондензирано състояние (двумерно твърдо тяло). Това състояние се характеризира с ниска разтворимост и дифузия на газови молекули в плътно опакования адсорбционен слой. Разработен е и нов теоретичен модел за описание на процеса на Оствалдово зреене (дифузия на газовата фаза между мехурчетата), чрез който са анализирани получените експериментални данни. Анализът е позволил да бъдат установени факторите влияещи върху скоростта на Оствалдово зреене и да бъде оценен приносът от адсорбционния слой и принос от течния слой на филма в общата пропускливост на пенните филми. Проведена е и експериментална проверка на теоретичния модел като стойностите за пропускливостта на газа, определени от експериментите с пени са сравнени с тези, получени по метода на намаляващото мехурче, при което е получено много добро съответствие.

Искам да отбележа, че в анализа на отделните глави на дисертационния труд съм посочил само част от получените резултати. В края на всяка глава са описани подробно основните резултати от изследванията и ако ги бях дискутирал изцяло, рецензията би надхвърлила значително препоръчителния обем. Надявам се, че съм успял да отбележа поне основните от тях.

Основните приноси (пет на брой) са дефинирани много добре и отговарят на поставените цели в дисертацията. Приноси от 1 до 3 и 5 имат както научно, така и научноприложно значение, защото дават насоки как да се регулират динамичните свойства на пените. Принос 4 е относно разработения теоретичен модел за описание на процеса на Оствалдово зреене на мехурчетата в концентрирани пени и има фундаментален характер.

Във връзка с разработения теоретичния модел за описание на Оствалдово зреене в пените бих искал да поставя следния въпрос: Модела е

развит за случая на обикновени черни филми между пенните мехурчета. Структурата на тези филми е от два адсорбционни слоя с свободна водна прослойка между тях, и модела отчита дифузията на газа през адсорбционния слой и водната прослойка. Възможно ли е модела да бъде разширен и за случая когато филмите са бислойни, защото при тези филми дебелината им практически не зависи от налягането и при тях няма свободна водна прослойка, т.е. при тях не е необходимо да се отчита дифузията през водната прослойка. Задавам този въпрос защото поради екологични съображения все по-често се за стабилизиране на пяната се използват природни или био-сърфактанти, като повечето от тях са нейонни и даже при ниски електролитни концентрации се образуват бислойни филми. Ако модела може да се приложи и в този случай, то това би разширило областите му на приложение.

Представеният ми за рецензия дисертационен труд на докторант Златина Митринова е на високо научно ниво и нямам забележки по него. Не открих грешки или пропуски, които заслужават да бъдат коментирани.

Заключение

В заключение, искам да отбележа, че съм впечатлен от дисертационния труд на г-жа Златина Георгиева Митринова. Считаю, че той надхвърля значително изискванията за присъждане на образователната и научна степен “Доктор” по значимост на получените научни резултати. Препоръчвам на уважаемите колеги, членове на Научното жури, да гласуват за присъждане на образователната и научна степен “Доктор” по професионално направление 4.2. Химически науки (Теоретична химия-макрокинетика) на г-жа Златина Георгиева Митринова.

02.04.2015

София

Рецензент:

/Доц. д-р Христо Христов/