



Рецензия

от доц. д-р Жана Крумова Ангарска, Катедра „Обща химия”, Факултет по природни науки, Шуменски университет „Епископ Константин Преславски”, член на Научното жури, назначено със заповед № РД38-641/13.12.2013 на Ректора на СУ „Св. Климент Охридски”

Относно: дисертационния труд на тема „Получаване на порьозни материали от пени, стабилизирани със силикатни частици” на Иван Игорев Лесов за присъждане на **образователната и научна степен „Доктор”** по научна специалност 4. Природни науки, математика и информатика, Професионално направление: 4.2 Химически науки (Теоретична химия)

С решение на Научното жури (първото заседание на 19.12.2013 г.) съм определена да представя рецензия относно дисертационния труд на Иван Игорев Лесов, **докторант** в Катедра по Инженерна химия към Факултета по Химия и Фармация на СУ „Св. Климент Охридски”, с научни ръководители проф. дхн Николай Д. Денков и проф. д-р Славка Чолакова.

1. Оценка на актуалността на темата

Темата на дисертационния труд „Получаване на порьозни материали от пени, стабилизирани със силикатни частици” е актуална, защото тя попада в обсега на най-новото направление на колоидната химия (Колоидни материали и наноматериали), търсещо пътища за създаване на нови материали със специфични свойства чрез използване на знанието за класическите колоидни системи. Актуалността на темата се обуславя от три нужди, важни за практиката:

- необходимост от стабилни порьозни керамични материали с ниска плътност, с голяма междуфазова площ и добри топлоизолационни свойства, които да са с широк спектър на приложимост в практиката;
- търсене на все по-лесни методи за тяхното получаване;
- търсене на пътища за подобряване или модифициране на свойствата на тези материали още в хода на тяхното получаване, благодарение на промени в състава и свойствата на прекурсора, от който те се получават.

В настоящия дисертационен труд са предложени теоретично обосновани и практични проверени пътища за решаване на горните нужди. Показано е, че течната пяна, получена от суспензия на силикатни частици и повърхностно-активни вещества

може да се използва като „прекурсор за получаване на стабилен порьозен материал с ниска плътност и добри топлоизолационни свойства. Намерени са условия за получаване на стабилен и подходящ по свойства прекурсор. Изучени са свойствата на прекурсора и са намерени взаимовръзките им със свойствата на порьозния материал. Това е позволило разработването на нов теоретичен модел, въз основа на който се предсказват характеристиките на порьозния материал въз основа на характеристиките на течния прекурсор.

2. Структуриране на дисертационния труд

Дисертационният труд е написан на 113 страници. Състои се от : увод; използвани методи и материали; три глави с резултати и дискусията им; основни приноси; използвани означения и съкращения и литература. Резултатите и съпоставката им са представени на 45 фигури (фигура 4.11 липсва). За обосновка на темата, за анализ и съпоставка на експерименталните данни и дискусията им са използвани 148 литературни източника (дадени в литературата 156, но в текста не са използвани: Bazelova, 2011] Danov 2004; Denkov 2009; Fuller 2006; Louvet 2010; Mitrinova 2013-два цитата; Rouyer 2010). Структурирането на главите с експерименталните данни е типично за групата на докторанта. За всяка от задачите в Глави 3 и 4 има обособен модул, състоящ се от обект и цели на изследването, експериментални резултати с дискусията им и заключение. В глава 5 са представени аналитичните изрази за характеристиките на порьозния материал и са дадени теоретичните модели за тяхното предсказване, както и проверката им с експериментални данни. Структурирането на дисертационния труд е логично, изложението е последователно и независимо, че експерименталните данни са много и разнообразни те лесно се възприемат. Непосредствената дискусия след резултатите спомага за осмислянето им и дава възможност за изказване на изводите.

3. Увод и формулиране на целта и задачите

Уводът не е обширен, но е достатъчно информативен. Той е представен на 21 стр. и за илюстриране на съществените части от съдържането му са използвани 6 фигури. В него са дефинирани видовете пени и са представени основните им характеристики - обемна част, среден размер на мехурчетата за течните и плътност, размер и вид на порите за твърдите, наричани в дисертацията порьозен материал. Описани и илюстрирани са структурните елементи на течните пени. Представени са трите паралелно протичащи процеса при пенообразуването и е изяснена ролята на ПАВ за тяхното реализиране. Съпоставени са методите, използвани за измерване на пенливостта и е обоснован изборът на метода с „планетарен миксер”. Дефинирани са процесите (изтичане на водата, Оствалдово зреене и коалесценция), водещи до дестабилизацията на течните пени.

В увода е представен обширен обзор с анализ на литературата за ролята на ПАВ, частиците и смеси от ПАВ и частици върху пенообразуването, скоростта на изтичане и

коалесценцията на/или в пяната. В тази част от увода специален акцент е направен върху стабилизацията на пяна с частици, като са разгледани и механизмите на стабилизация без адсорбция и с адсорбция на частиците на фазовата граница. При това са изяснени, илюстрирани и разграничени двата случая на стабилизация (с един или два слоя частици). Тъй като прекурсорът, използван за получаването на порьозен материал в настоящата дисертация е пяна, получена от суспензия на силиконови частици с ПАВ, то е логично в увода дисертантът да систематизира и анализира подробно литературните източници, за влиянието на смеси от ПАВ и частици за стабилизация на пените. Това действително е направено и то много успешно, като е показана ролята на ПАВ за модификацията на повърхността и заряда на частиците и склонността им към агрегация или подреждане, поради увеличената им хидрофобност или понижен дзета потенциал. Според обсъдената литература, становищата за влиянието на вискозитета върху стабилността не са еднопосочни, но дисертантът твърдо застава зад становището, че съществен момент при избора на състава на суспензията за получаване на подходящ прекурсор е правилният подбор на съотношение между ПАВ/частици.

Докторантът успешно обобщава и литературата за нестабилността при прехода на прекурсор към порьозен материал, породена от изпарението на водата. Той анализира факторите (температура, влажност, рН, типове и концентрация на ПАВ и присъствието на електролит) върху кинетиката и режимите на сушене на прекурсора. Изказва становището, че режимите на сушене и полуемпиричните модели за оценка на свиването, здравината и порьозността на получените материали са за образци, които съдържат малко (< 20%) или никакъв въздух. Ясно е издигнат аргументът, че това ги прави неприложими за пени, стабилизирани с частици. Въз основа на това докторантът прави заключение, че въпросът за свиване на пените по времето на сушенето остава теоретично не описан. Това основание се използва при формулирането на целта на дисертацията. Докторантът разделя целта на две: практическа и научна. Научната е диференцирана на три части. Двете цели са дефинирани многословно. Смятам, че те са достатъчно конкретни и изказът им би трябвало да се прецизира. От моя гледна точка те биха звучали така:

Целта е комплексна, състояща се от практическа (i) и две теоретични (ii), (iii) компоненти:

(i) да бъде получен порьозен материал с контролирана плътност от прекурсор „течна пяна”, стабилен спрямо изтичане на водната фаза, Оствалдово зреене, коалесценция и напукване при сушене;

(ii) на базата на експериментални данни да бъдат разкрити и анализирани физикохимичните фактори и основните количествени характеристики, съответно, определящи пенливостта и стабилността на пяната, получена от суспензии с висока концентрация на силиконови частици и ниска концентрация на ПАВ;

(iii) да бъде разработен нов теоретичен модел, свързващ характеристиките на течната пяна с характеристиките на порьозния материал, получен от нея чрез конвективно сушене.

За реализиране на поставените цели е разработена стратегия, представена на Фиг. 1.6, която включва четири етапа. Дефиниране на задачата за всеки етап е съпроводено с пътя на нейното изпълнение, което отново нарушава строгостта и яснотата на дефинирането ѝ. Независимо, че стилът на дефиниране на целта и задачите не ми допада, смятам че това не може да се третира като недостатък, напротив дисертантът е проявил самостоятелност и оригиналност. Освен това комплексността и взаимосвързаността на целите е едно от достойнствата на дисертационния труд.

4. Оценка на експерименталните методи

В настоящия дисертационен труд се анализират три дисперсни системи: суспензия със сложен състав, течна пяна и порьозен материал. Това определя необходимостта от използване на редица експериментални методи за определяне на захванатия въздух, стабилността на пяната, вискозитета и праговото напрежение на протичане за суспензиите, повърхностните свойства на супернатанта, ζ -потенциала на частиците, концентрацията на ПАВ преди и след взаимодействието с частиците и микроскопски методи за наблюдение на пенните филми и пяната в отразена и преминала светлина, методи за определяне на плътността и свиването на порьозните материали и др. Подробно са описани и използваните процедури за приготвяне на суспензиите и пените, както и редица изчислителни процедури. Изборът на методите е обоснован и всеки един от тях е представен достатъчно подробно и може да бъде използван от последователите на тази работа. Като се отчете, че съавтори на публикуваните статии са само ръководителите на докторанта и че благодарности са изказани на няколко студента и колеги може да се смята, че Иван Лесов в годините на докторантското си обучение е получил една сериозна експериментална подготовка и е овладял методи с разнообразна теоретична основа.

5. Оценка на резултатите

В дисертационния труд е представен масив от експериментални данни, получени с различни методи. Данните, съсредоточени в Глава 3 и 4, се отнасят до едни и същи параметри на суспензията и пяната, изследвани като функция от концентрацията на частиците, молното съотношение на ПАВ/частици и времето. Разликата в стойностите и някои функционални зависимости на параметрите в тези глави се дължи на природата на използваните ПАВ, изборът на които е съобразен с целта на работата, т.е. получаване на стабилен прокурсор, подходящ за трансформация към порьозен материал със специфични свойства и изясняване на механизма на пенната стабилизация.

Данните от тези глави са систематизирани в четири групи:

- данни за пенообразуване и стабилност на пяната спрямо изтичането, коалесценция, Оствалдово зреене и сушене, получени от суспензии с вариран състав на частици и съотношение на ПАВ/частици;

- данни за реологичните свойства (привиден вискозитет и прагово напрежение) на суспензиите и влиянието им върху пенообразуването и стабилността на пяната;

- данни от моделните експерименти (измерване на σ , ζ и концентрация на ПАВ);

- данни от оптичните наблюдения на пенни филми и пяна.

Получените данни от Глава 3 и 4 са умело съпоставени и въз основа на теоретичния им анализ са изказани следните аргументираните изводи:

- пенообразуване не се реализира от суспензии, съдържащи само силикатни частици;
- намерена е област от концентрация на частици и ПАВ, наречена 1S, която е подходяща за получаване на стабилни порьозни материали;
- скоростта на пенообразуването зависи от вискозитета на суспензиите, докато стабилността спрямо изтичането на вода от пяната и Оствалдовото зреене зависи от праговото напрежение на суспензиите и средния размер на мехурчетата в пяната;
- агрегацията на частиците в изходните суспензии води до образуването на пукнатини при изсушаване на течната пяна;
- вида на ПАВ повлиява механизма на стабилизация на прекурсора и свойствата на порьозния материал - (i) амфотерното ПАВ слабо хидрофобизира силикатните частици, но добре се адсорбира на филмовите фазови граници и води до получаване на пени, стабилизирани от ПАВ и частици подредени в техните канали; (ii) катионното ПАВ2 модифицира така частиците, че те се адсорбират на филмовите фазови граници и в този случай се получава пяна, стабилизирана от частици; (iii) адсорбцията на частиците върху мехурчетата блокира Оствалдовото зреене при пяна, получена от суспензии на силикатни частици и ПАВ2, вследствие на което размерът на мехурчетата в нея не се променя с времето и полученият порьозен материал е с по-малки пори и по-голяма здравина.

Изказаните изводи са позволили на дисертантът на 74 стр. да формулира условията, на които трябва да отговаря суспензията за получаване на прекурсор, подходящ за получаване на порьозен материал. Тези условия са доказателство за успешната реализация на двете цели на дисертационния труд.

Впечатляващи за мен са резултатите, представени в последната глава на дисертационния труд, относно кинетика на сушене и съпоставката на експерименталните данни за плътността на порьозния материал, ρ_{PM} и степента на свиване, K с предсказаните. Това е постигнато чрез разработване на три модела за сушене на прекурсора и изводи на аналитични изрази за изчисляване на плътността и свиването на материала въз основа на началните характеристики на пяната - обемна

част на въздуха и масова част на частиците. Тези модели са проверени чрез четири много добре премислени серии от експерименти: (i) постоянна масова част и варирана обемна част на въздуха; (ii) постоянна обемна част на въздуха и варирана масова част на частиците; (iii) постоянна масова част с две различни ПАВ и (iv) постоянна масова част и други концентрации на ПАВ-а. Съпоставката на експерименталните данни за ρ_{PM} и степента на свиване K с изчислените по моделите доказва валидността на модел 1, защото докато ρ_{PM} се описва и от трите модела (при това най-добре от модел 1), то резултатите за K се описват само от модел 1. Следва, че дисертантът действително предлага един прост модел (модел 1) за описание на процеса на сушене на пяна, стабилизирана от силиконови частици, чрез който могат да бъдат предсказани плътността на порьозния материал и свиването му в процеса на сушене на базата на обемната част на мехурчетата и масовата част на частиците. С това той решава успешно и третата цел на научното си изследване.

С представения от мен кратък анализ за получените данни и резултати удостоверявам високата си оценка за тях. Начинът на представяне на експерименталните данни, използването и съчетаването им за извличане на стойностни изводи е атестат за добра експериментална работа и високата теоретична подготовка на дисертанта.

6. Оценка на приносите

Съществените нови резултати, получени в дисертационния труд са систематизирани в три приноса. Те са изказани на базата на аргументирано-анализирани експериментални данни. Теоретичните модели за плътността и свиването на порьозния материал по време на сушене са проверени с данни за характеристиките на прекурсора и порьозния материал.

➤ **Принос 1** е най – важния, защото той представя успешната реализация на практическата цел на дисертационния труд. Достойнството на всеки научен продукт се оценява по възможността му той да бъде реализиран в практиката, чрез получаване на патент. Този принос действително показва, че обсъждания научния труд отговаря на това условие. С този си принос дисертационният труд задоволява съществуващата необходимост в практиката от стабилни порьозни керамични материали с ниска плътност, с голяма междуфазова площ и добри топлоизолационни свойства. Освен това той показва, че ако материалите се получават от прекурсор, стабилизиран от частици, то те са с по-голяма здравина.

➤ **Принос 2** е не по-малко значим, защото той съдържа в себе си предпоставките за реализацията на Принос 1 и Принос 3. Той представя експериментално намерената връзка между реологичните характеристики на суспензията и стабилността на пяната спрямо изтичането на водата от нея. Той разкрива причината за образуването на пукнатините в порьозните материали, която може да бъде отстранена чрез модифициране на състава и реологичните свойства на суспензията.

Принос 3 е важен както от теоретична, така и от практична гледна точка. Той представя реализацията на теоретичната цел на дисертационния труд, като доказва валидността на един от предложените модели за предсказване на характеристиките на порьозния материал въз основа на характеристиките на течния прокурсор. Важността на този принос се състои и в това, че той още веднъж показва взаимовръзката между теоретичната и практична цел на дисертационния труд.

7. Критични бележки, въпроси и мнения

Дисертационният труд е написан прецизно и е добре оформен. Незначителен брой технически грешки са констатирани, което е неизбежно, отчитайки обема на работата и масива от експериментални данни. Долу привеждам някои от тях:

- правописни грешки на стр.36, 46, 50, 53, 66, 68,70;
- на стр. 12 на Фиг. 1.4 липсват параметрите α - контактен ъгъл и ψ с – наклон на менискуса;
- на стр. 17 вместо «втори период на забавено изпарение» и написано първи период;
- на стр. 22 -няма клас „аналитична чистота”- има „чисто за анализ” .

Тези пропуски по никакъв начин не намаляват достойнствата на работата. Становището ми за дисертационния труд е напълно положително. Независимо от това си позволявам да направя някои коментари и да отправя въпроси към дисертанта:

1. На фиг. 3.7 са представени кривите σ (t) за моделните разтвори на САРВ и разтворите на САРВ след контакта му с частиците в суспензията. Нито в текста нито легендата под фигурата има данни за концентрацията на частиците. Може би тя е

различна, за да се спази еднакво съотношението $\frac{c_s}{c_p}$? Защо, ако концентрацията е над

ККМ, има такава голяма разлика между равновесните стойности на повърхностното напрежение в две серии разтвори. Може би в кривите σ (t) с празни фигурки повърхностното напрежение не е достигнало до равновесната си стойност. Освен това кривата с лилавите триъгълници е излишна, тъй като няма такава с частици.

2. Сред получаването на пяната тя е била разделяна на три части за изследване на изтичането в дългосрочен, краткосрочен план и стабилност при сушене. За всеки един от тези параметри по колко стойности са били получавани и каква е възпроизводимостта им. Тя отговаря ли на дадените възпроизводимости на използваните методи в Глава 2?

3. На Фиг. 3.9 е показано изтъняването на пенни филми от суспензия с частици без САРВ и суспензия с частици и САРВ. Еволюцията на изтъняване на филмите е използвана за няколко извода: Филмите с частици без ПАВ са нестабилни, следователно и пените са нестабилни (вярно становище). Филмите от частици с ПАВ са стабилни, но с елиптична форма, която се свързва с образуването на тримерна мрежа от частици в менискуса (несъстоятелно и не доказано обяснение). Ако това се

реализира би трябвало симетрията на интерференчната картина да бъде нарушена, а не сферичността на филма. Елиптичната форма на филма обикновено се дължи на образуване на мехур на филмовата повърхност. При отваряне на клетката ще има изпарение, както от филма така и от менискуса. Изпарението от филма ще доведе по скоро до скъсване на филма, отколкото до наблюдение на частиците в менскуса.

4. Изказвам мнение и за темата на дисертационния труд „Получаване на порьозни материали от пени, стабилизирани със силикатни частици” – така изказана тя не подвежда ли читателя, преди прочита на дисертацията, че става въпрос за изследване на пени, получени само от суспензии с частици? Действително, според дисертацията порьозните материали от суспензиите с ПАВ2, което превръща частиците в стабилизиращ фактор, са по-качествени, но в дисертационния труд се представя и обширно изследване на прекурсор, стабилизиран от ПАВ .

8. Публикации, свързани с дисертацията

Резултатите от дисертационния труд са публикувани в **2 статии**, в специализирани списания (RSC Advances и Journal of Colloid and Interface Science). Дисертантът е и съавтор на **1 патент** „Материали с високо термоизолационни свойства”, регистриран в Холандия.

Резултатите от дисертацията са представени чрез 5 доклада и 3 постера на 7 международни форума и чрез 8 доклада на конференции в България. В публикациите Иван Лесов е първи автор. Той е и първи автор на 11 материала, представени на научните конференции.

Становището ми е, че за дисертационен труд за придобиване на **образователната и научна степен „Доктор”** публикационната активност на дисертанта е много добра.

9. Заключение

Документацията на дисертанта е съобразена с изискванията на ЗРАСРБ. Той е бил докторант и е отчислен с право на защита.

Иван Лесов по време на обучението си в докторанската програма участва активно и в учебната дейност на Катедрата по Инженерна химия чрез създаване на лабораторни упражнения към избираеми и задължителни курсове, както и в провеждане на лабораторни упражнения. Той повишава подготовката си по колоидна и повърхностна химия като участва в 6 международни курса и училища. Иван Лесов показва и добра работа в екип, участвайки в организацията на научни мероприятия, в работата със студенти и в представянето на Катедрата пред външни лица. Активно участва и в национални и международни проекти, допринасяйки за финансиране на катедрата.

Въз основа на положителната ми оценка за актуалността на темата, обосновката и важността на поставените задачи и изключително успешната им реализация, довела до съществени приноси в изследваната област, предлагам убедително на Уважаемото жури да оцени достойнствата на дисертационния труд и да присъди на Иван Игорев Лесов **образователната и научна степен „Доктор”** по научна специалност 4.

Природни науки, математика и информатика, Професионално направление: 4.2
Химически науки (Теоретична химия).

31.01.2014

гр. Шумен

Подпис:

/доц. д-р Жана Ангарска/