

РЕЦЕНЗИЯ

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

Автор: Диляна Стефанова Иванова,
Катедра „Физикохимия”, Факултет по химия и фармация,
Софийски университет „Св. Кл. Охридски,

Тема: “Изтъняване и критична дебелина на пенни филми от водни разтвори на
смеси от n-додецил- β -D-малтозид с нейонни и йонни ПАВ”

Рецензент: проф. д-хн Елена Димитрова Милева, Институт по физикохимия, БАН

Важно приложение на химията на повърхностите и колоидите е разработване на комплексни течни състави, които съдържат смеси от повърхностно-активни вещества (ПАВ) с подходящи и допълващи се структура и свойства. Тези системи могат да се използват за целенасоченото създаване на нови продукти, които имат пряко приложение напр. в битовата химия и козметиката. Основната трудност при оптимизация на тези състави е все още недостатъчната яснота за характера и баланса на водещите взаимодействия, които определят връзката състав-структура-свойства в тези системи. В това отношение особено подходяща експериментална методика за изследване е микроинтерферометричният метод за получаване на пенни филми. Тази методика, в съчетание с подходящо подобрена теоретична интерпретация, дава възможност да се получи информация за свойствата и стабилността на такива комплексни течности.

Дисертационният труд на Диляна Иванова е посветен на изследване свойствата на микроскопични пенни филми от водни разтвори на смеси от захаридно ПАВ ($C_{12}G_2$), с нейногенно ($C_{12}E_6$) или йоногенно ($C_{12}TAB$) ПАВ. Изследванията целят да се свържат предишни представи за свойствата на адсорбционни слоеве в подобни системи и да се използват възможностите на класическата схема на микроинтерферометричната методика на Шелудко и Ексерова за получаване и изследване на тънки течни филми. Водещата идея е, че експерименталните данни за скоростта на изтъняване и критичната дебелина на пенни филми от смесени разтвори от една страна, и целенасочено съпоставяне на кинетичното поведение на филми от смеси с това на филми от разтвори на индивидуалните вещества от друга страна, може да помогне за оценка на съществените взаимодействия в тези системи. Стремежът е да се използват в максимална степен възможностите на микроинтерферометричната експериментална методика, като

същевременно се модифицират известни теоретични модели за механизмите на изтичане и стабилизация на филмите.

Дисертационният труд се състои от увод, три глави и шест приложения. В увода е представена накратко мотивацията за проведените изследвания и са формулирани главните задачи, които произтичат от основната цел на дисертацията. Кандидатът познава добре състоянието на разглежданите проблеми в научната литература, която предхожда представените изследвания. Общият брой цитирани източници е над 110, като те са подбрани внимателно с оглед на конкретните системи, които се изучават и методиката, която се прилага. В глава I е представен литературен обзор върху кинетичните и равновесни свойства на микроскопични пенни филми и теоретичните идеи и хипотези за интерпретация на получените резултати. Представени са предхождащите изследванията на повърхностните свойства и на пенни филми от водни разтвори на индивидуалните вещества, смесите от които са обект на настоящата дисертация. В глава II са описани използваните материали, обяснена е методиката за получаване и изследване свойствата на микроскопични пенни филми, както и прилаганите методи за експериментално измерване и теоретичен анализ на свойствата на адсорбционен слой от различни ПАВ върху свободна фазова граница (въздух/воден разтвор на ПАВ). В глава III и в приложенията (1-6) са представени експерименталните данни, моделните пресмятания и хипотези за интерпретация на получените резултати. В края на дисертацията са формулирани основните резултати и приноси, описани са и пълните наукометричните данни във връзка с представеното изследване.

Най-съществените моменти от изследванията в дисертационния труд, според мен, са следните:

1. Процедурата по експериментално определяне на скоростта на изтъняване и критичната дебелина на пенен филм по микроинтерферометричния метод е допълнена с видео регистрация на изтъняването на филмите. Това позволява по-прецизен избор на участъците от филма, които се използват за определяне неговата дебелина като функция от времето и по-точна оценка на неговия диаметър. Като цяло, тази процедура подобрява възможностите за изследване кинетиката на изтичане на филмите.

2. Получени са систематични данни за промените в дебелините като функция от времето ($h(t)$) за пенни филми, стабилизирани от смеси на нейонни и йонни ПАВ, при различни експериментални условия: промяна във филмовия радиус, ниска и висока обща концентрация на ПАВ; ниска и висока йонна сила в разтворите, различно молно съотношение между компонентите в сместа. На тази основа са определени т. нар. експериментални скорости на изтъняване, критичните дебелини и времената на живот на микроскопичните пенни филми.

3. Предложен е анализ на експериментално получените данни, чрез използване на различните теоретични подходи на определяне скоростта на изтъняване (напр. модели на Reynolds, Манев-Цеков-Радоев, с отчитане на потенциал на течение в изтичащите филми). Установено е, че: (а) за филми от смеси на нейонни ПАВ с по-малки диаметри, и в условия

при които може да се очаква плътно покритие в адсорбционните слоеве на границата разтвор/въздух, е валиден моделът с неподвижни фазови граници (Reynolds) [Шелудко и др., Год. СУ-ХФ (1954/55), 49, 127] ; (б) за по-големите диаметри очаквано е установено , че по-добро описание на кинетиката на изтичане се постига с моделните представи на Манев-Цеков-Радоев [J. Disp. Sci. Technol, (1997), 18, 769]; (в) специално за микроскопични филми от смеси с преобладаващо участие на йонно ПАВ е показано, че в теоретичната интерпретация трябва да се отчита и вероятността за възникване на напр. на потенциал на течение в процеса на изтъняване на филмите.

4. Въз основа на сравнение стойностите на измерените и изчислените критични дебелини при различните подходи е изказана хипотезата, че моделът на Радоев-Шелудко-Манев [JCS ((1983) 95, 254] е най-подходящ за определяне на критичната дебелина на микроскопични пенни филми от изследваните разтвори на смеси от ПАВ. Специално за случая на пресмятане на критични дебелини на филми, получени от разтвори на смеси от нейонни ПАВ с ниска сърфактантна концентрация и висока йонна сила е предложено да се използва корекция чрез въвеждането на допълнителна (към Хамакеровата) константа K_1 [Int.J. Min. Proc. (2012) 102-103, 58], оценена от сумарното разклинящо налягане (P_{eff}).

Този тип експериментално и теоретично изследване за тези конкретни смесени системи, се прави за пръв път от дисертантката. Получените резултатите допринасят за по-доброто разбиране, интерпретация и предсказване на кинетичните и равновесни свойства на пенни филми от разтвори, получени от смеси на различни по сруктура ПАВ. Научните приноси на дисертацията са със значителна степен на новост и представляват систематично проведено експериментално и теоретично-интерпретирано изследване на връзката състав-структура-свойства на комплексни водни разтвори, които съдържат смеси от нискомолекулни ПАВ. Приносите са формулирани в пет точки. Приемам тези приноси и считам, че те могат да се определят като доказване с нови средства на съществени нови страни в съществуващи научни и научноприложни проблеми.

Като цяло текстът на дисертацията е добре организиран, с ясно представяне на научния проблем, и добро описание на използваните експериментални и теоретични подходи. Резултатите са добре формулирани и анализирани. Все пак, ще отбележа някои употребявани, но недефинирани понятия като напр. „ДС, ДФ” (стр.5); „КДС” (стр.22); „диференциална скорост” (стр.81). Има и езикови неточности като напр. „дължина на влияние” (стр.10), „безкрайно число вълни” (стр.14), „издигната е хипотезата” (стр.24), „неутронно пречупване” и „филмите с по-дълга верига...” (стр.33); „повърхностни сили” (стр.56). Налице е прекомерна употреба на определени чуждици, като напр. „генериране”, „вариране”, „планарен”, „компресивни сили”. Има и някои печатни грешки, напр. повторение на **2.2** на стр. 85 и 88.

Имам и няколко въпроса към докторантката, които касаят детайли от дисертацията по същество:

1. Има ли данни за състава и структурата на мицеларните агрегати в обема на разтворите от смеси на ПАВ при СМС? Може ли да се очаква влияние на мицеларните агрегати върху кинетиката на изтичане и стабилността на филмите?
2. Какво е означено с R^2 на Фиг.8 (стр.48)?
3. Каква е причината за възникване на не-DLVO разклинящото налягане, дефинирано в ур (80) (стр.82). Освен от концентрацията, зависи ли то от състава на сместа, от която са получени филмите? Кога може да се пренебрегне?
4. Кое налага в част от експериментите NaCl да се замени с NaBr (вж. напр. стр.97)?
5. Каква е експерименталната точност при определяне на h_{cr} , напр. на Фиг.37 (стр.106)?

Получените резултати са публикувани в 7 научни статии (2010-2016); от тях 4 са в специализираното международно списание с импакт фактор Colloids and Surfaces A (IF=2.834). В 4 от работите (3 в CSA) докторантката е пръв автор. По 2 от публикациите по дисертацията, излезли съотв. през 2011 г. и 2013 г., досега са забелязани 2 цитата. Резултатите са представяни на международни и български научни форуми като 6 устни доклада и 5 постерни презентации. Познавам лично Диляна Иванова, вкл. от участието ѝ в Международната конференция ECIS 2013 и Международния симпозиум SGI-FunD 2015. Поради това, както и от прегледа на предоставените материали по защитата, мога обосновано да твърдя, че приносите в дисертационния труд са в голяма степен нейно лично дело.

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 всички изискванията на ЗРАСРБ и на Препоръчителните критерии при придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ за професионално направление „Химически науки“. Убедено препоръчвам на Почитаемото Научното жури да присъди на докторант Диляна Стефанова Иванова образователната и научна степен “доктор” в професионално направление 4.2. „Химически науки” (Физикохимия).

Рецензент:

26 септември, 2016 г., София

(проф. дхн Елена Милева)