

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на Вероника Ивайлова Яврукова-Иванова
на тема „Сулфонирани метил естери – адсорбция, мицелообразуване и
реология”, представен за присъждане на образователната и научна степен
„доктор”

Рецензент: проф. дхн Иван Панайотов

Изследването на свойствата и организацията на концентрирани мицеларни дисперсии от повърхностно-активни вещества е важен дял от колоидната химия и физиката на меката материя. От приложна гледна точка интересът към подобни системи нараства напоследък и поради важността им за различни технологии. В настоящата дисертация се изследват свойствата на сулфонирани метил естери на мастни киселини (SME) и на техните смесени мицеларни разтвори с други повърхностно-активни вещества (ПАВ) във връзка с тяхното потенциално приложение в препарати за битовата химия. За изследването им са избрани подходящи кондуктометрични, тензиометрични и реологични методи. Да отбележа, че реологичните свойства на подобни мицеларни дисперсии са много чувствителни към специфичната им организация. Колоидните дисперсии показват значително отклонение от характеристиките на течение на нютонова течност, при която визкозната дисипация на енергията е резултат на удари между малки молекули. Анализът на реологичния капацитивен и дисипативен отговор на приложените сили носи информация за структурата им.

В уводната **глава 1** са представени кратко и ясно целите и структурата на дисертацията, както и основните физикохимични идеи и експериментални методи в основата ѝ. Представените на таблици 1.2 и 1.3 класификации на видовете адсорбционни уравнения и реологични модели показват добрите познания на дисертантката в областта на физикохимията на повърхностите и дисперсните системи. Цитираните 103 литературни източника позволяват да се обосноват и съпоставят получените резултати с известното в областта.

Въпрос: Използването на метода на дю Нюи за определяне на равновестната адсорбционна изотерма поставя въпроси за влиянието на затворения периметър от

пръстенчето и на избора на времето за измерване (30, съответно 60 минути при тези изследвания) върху равновесните стойности на повърхностното напрежение (σ).

Същинската изследователска част е представена в глави 2, 3 и 4. Ще изложя някои от най-съществените резултати заедно с бележките и коментарите си към тях.

Глава 2. В голям брой експерименти са получени равновесните изотерми σ (с) и критичните концентрации на мицелообразуване (СМС) за изследвания хомоложен ред SME ($n = 12, 14, 16, 18$) и различни концентрации на добавен електролит. Опитните данни са анализирани с подходящи известни теоретични модели с голям брой константи и нагодяеми параметри. Данните за σ се напасват с четири свободни параметъра и числено линеализирани. Резултатите от този подход, представени на таблици 2.1 и 2.2 и фигури 2.6 и 2.7 изглеждат разумно.

Нека да отбележа, че изложението в дисертацията е затруднено от това, че се използват без подробно пояснение много голям брой от предварително получени връзки, например уравнения (2.11), (2.12), (2.13), (2.14).

Струва ми се, че би било полезно някои величини, например повърхностен потенциал, да бъдат измерени по независими методи.

В най-простият случай на спонтанна агрегация на амфибилни молекули в разреден разтвор до линейни агрегати разглеждането, базиращо се на идеята за термодинамичното равновесие между единични молекули и агрегати с различни дължини, води до нормалното Гаусово разпределение по размери (вж. напр. Ив. Панайотов „Увод в биофизикохимията” - стр. 395, Университетско издателство „Св. Кл. Охридски”, София 2001). Използваният по-сложен теоретичен модел (стр. 32 от дисертацията) описва мицелообразуването в смесен разтвор на йонно и нейонно ПАВ. Какво следва от него за полидисперсността на системата и има ли опитни данни за това?

В **глава 3** се представя интересно и важно за приложението на SME сравнително изследване на повърхностното напрежение в присъствие на Ca^{++} и Na^+ йони. Анализът на резултатите води авторите до заключението, че значителното свързване на Ca^{++} към главата на SME е резултат от по-голямата му концентрация в подповърхността. От друга страна, класически монослойни изследвания доказват образуването на хелатни връзки, водещи до кондензация и уплътняване на слоя. Как да се отчете такъв кондензационен ефект чрез изменение на стойностите за a_{11} ?

Своеобразен център на дисертационния труд е **глава 4**, в която се изследва обемната реология на смесени разтвори на SME и бетаин (CAPB) без и с добавки от ко-сърфактант мастен алкохол и електролит. Ударението е поставено върху интерпретацията на получените резултати при стационарни и осцилационни деформации. Така например на Фиг. 4.3.d изследваните при стационарни деформации трикомпонентни системи (SME, CAPB с добавен C₁₂ алкохол) показват сложно реологично поведение с наличие на максимален вискозитет при нулева деформация η_0 при определена концентрация на електролита NaCl. Детайлната структурна визуализация с помощта на крио-ТЕМ в предшестващата дисертация на Георгиева, показва на какво се дължи сложното реологично поведение на дисперсиите – образуване на нишковидни мицели от ляво на максимума, на гигантски преплетени в максимума и многосвързани такива от дясно на пика.

Максвеловото поведение доказано при осцилационните деформации (напр. с помощта на Коул-Коул диаграмите на фигура 4.7) е едно много добро приближение при ниски честоти. Интерпретацията на наблюдавания реологичен отговор с помощта на модела на Кейтс почива на идеята, че при тази молекулно-кинетична организация на мицелите от SME и CAPB, солубилизирали C₁₂, C₁₄ или C₁₆ отговорът е резултат на два едновременно протичащи процеса: обратимо късане на нишковидните мицели и тяхната криволинейна дифузия. В този модел при характерно време на късане τ_{break} , много по-малко от това на рептилна дифузия τ_{rep} , дисперсиите показват максвелово поведение с време на релаксация τ_R , което е средно геометрично от τ_{break} и τ_{rep} . В модела се изключва влиянието на един трети процес на солубилизация на мастните алкохоли C₁₂, C₁₄ и C₁₆. Поради ограничената разтворимост на последните, добавени във водната дисперсия те могат да се намират във вид на диспергирани частици – капки или кристали с различна форма и големина. Солубилизационният акт се осъществява на повърхността на контакта между мицелата и диспергираната частица и неговата скорост и ефикасност зависят от формата и големината ѝ. Едно моделно 2D изследване в баростатична везна (монослой цетилов алкохол нанесен върху водна дисперсия на мицелите) би могло да донесе информация за механизма и характерната скорост, с която протича солубилизационния процес.

Дисертационният труд е добре оформен и терминологично коректен. За по жив изказ са използвани някои понятия като „стандартно и нестандартно реологично поведение“, „компютърно почистване“. Би бил полезен списък на използваните

съкращения, тъй като на някои места липсват обяснения за означенията, напр. за SDS, F и др.

В заключение, проведени са голям брой експериментални изследвания и са получени достоверни данни за организацията на дисперсната система с приложна стойност SME и CAPB и относно ролята на добавени мастни алкохоли. Подборът на експерименталните техники, с които са получени данните е удачен. Резултатите са коректно интерпретирани в светлината на известните теоретични модели. По мое мнение работата би спечелила ако в нея беше представено по-отчетливо приложното ѝ значение.

В основата на дисертацията са 3 отпечатани публикации в централни списания. Резултатите от дисертацията са докладвани на 4 международни и 6 български конференции. Те са вече забелязани и оценени по достойнство, за което говори забелязания брой цитати - 24. Дисертантката е била организационен секретар на Европейска студентска конференция по колоидна химия, юни 2019 г.

Авторефератът е направен съгласно изискванията и правилно отразява основните резултати и приноси на дисертационния труд.

Представената ми за рецензия дисертация напълно отговаря на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), Правилника за приложението му и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в СУ „Св. Климент Охридски” Въз основа на всичко изложено до тук препоръчвам на уважаемото жури да присъди единодушно на Вероника Ивайлова Яврукова-Иванова образователната и научна степен „доктор”.

София, 1.05.2020 г.

проф. дхн Ив. Панайотов