

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за получаване на образователната и научна степен
“Доктор” по номенклатурна специалност **01.05.05. Физикохимия**

Автор на дисертационния труд: Димитринка Димитрова Арабаджиева, асистент към секция „Повърхности и колоиди” на Институт по Физикохимия "Ростислав Каишев", БАН.

Тема на дисертационния труд:”Влияние на адсорбционните слоеве върху кинетиката на изтичане на тънки течни филми от водни разтвори на нейногенни ПАВ

Рецензент: Доцент д-р Христо Иванов Христов

1. В дисертационния труд г-жа Арабаджиева си е поставила две главни задачи:
а) да се установи връзката между адсорбционните слоеве и поведението на тънките течни филми

б) как образуването на прамицеларни структури в обема на разтвор на нейногенни повърхностно активни вещества (ПАВ) би повлияло върху свойствата на адсорбционните слоеве и тънките филми.

Считам, че дисертационния труд е напълно актуален защото, както самоорганизацията на амфифилните молекули, така и връзката адсорбционен слой - тънък течен филм, са едни от основните научни проблеми на колоидната наука.

2. Г-жа Арабаджиева е завършила през 1999 г. Пловдивския университет „Паисий Хилендарски”, специалност – Университетска Химия, степен – *Магистър по химия*. През 2005 година е назначена като химик в секция „Повърхности и колоиди” в Институт по физикохимия към БАН, а през 2011 г. като асистент.

Специализации: 2006 г. Макс Планк институт по Повърхности и Колоиди, Германия – 3 месеца, 2007 г Макс Планк институт по Повърхности и Колоиди, Германия – 2 месеца, и през 2007 г. в Институт по енергетика и повърхности, Италия - 1 месец.

От месец ноември 2008 г е зачислена като аспирант на самостоятелна подготовка с научен ръководител проф. дхн Елена Милева.

Асистент Димитринка Арабаджиева е представила всички необходими документи по процедурата за присъждане на образователната и научна степен „доктор”.

3. Дисертацията е в обем от 141 страници и съдържа 63 фигури. Цитирани са 195 литературни източника но трудове под номера 73 и 84, както и 124 и 125 съвпадат, следователно броя на източниците е 193. По темата на дисертацията са представени 7 публикации, като 2 от тях са публикувани в *Colloids and Surfaces A* (импакт фактор 2.36) една е изпратена за печат в същото списание, 2 са публикувани в книгата „*Nanoscale Phenomena and Structures*, с редактор чл. кореспондент Д. Кашчиев, издателство Марин Дринов, 1 в сборника „*Nanoscience & Nanotechnology*, Ed. by J. Dragieva, E. Balabanova, и една в „*Ukrainian J. Physics*. Резултатите са представени с 9 доклада и 13 постера на редица международни и национални научни форуми. Забелязани са 4 цитата. Дисертацията се състои от увод и пет основни глави, които ще анализирам последователно.

4. В първа глава е направен литературен обзор на научни трудове имащи връзка с темата на дисертацията. Представени са експерименталните и теоретични резултати относно “самоорганизацията” и образуването на “прамицели” във водни разтвори на йоногенни нискомолекулни ПАВ при концентрации значително по-ниски от концентрациите на мицелообразуване. В литературата има данни, получени чрез молекулно-динамични симулации, че времеви интервал в който се образуват и разпадат прамицелните агрегати, (димери, тримери и т.н.) е в рамките на наносекунди. Това вероятно е една от причините за момента да липсва експериментален метод за директно наблюдение на тези явления. За наличието на прамицели в разтворите се съди от косвени резултати, като особености в изотермите на повърхностното напрежение, промени в електропроводността на разтворите и др. За постигане целите на дисертацията г-жа Арабаджиева е използвала главно два сравнително независими експериментални метода. Първият е метод за изследване свойствата на адсорбционните слоеве, получаването на динамични и равновесни изотерми на повърхностното напрежение, като са използвани различни модификации на метода. Вторият е метода за изследване на тънките

течни филми. В тази връзка в литературния обзор е направен обстоен преглед на наличните данни получени с тези методи, както и теоретичните основи на методите, необходими за анализ и интерпретация на получените резултати. Разгледани са и свойствата на нейногените ПАВ използвани при изследванията проведени в рамките на дисертацията. Тази глава е написана много ясно, последователно и компетентно, което ми дава основание да заключа, че г-жа Арабджиева е много добре запозната със съвременното състояние на научния проблем.

5. Във втора глава са разгледани подробно експерименталните методи и техники използвани при проведените изследвания, като е дадена и подробна характеристика на използваните материали. Описани са три варианта на апаратите за измерване на повърхностното напрежение а именно: тензиометъра по метода за максимално налягане в мехурче, тензиометъра с профилен анализ, и тензиометъра с регулиране на капилярното налягане. Първите два са комерсиални апарата, а третия е конструиран в лабораторията на проф. Лигери, Институт по енергетика и повърхности, Италия, където г-жа Арабджиева е провела част от изследванията. Дадени са и теоретичните основи на методите за определяне на динамичното и равновесно повърхностното напрежение и реологичните свойства на адсорбционните слоеве, на които са базирани съответните апарати. Дадена е кратка характеристика на Лангмюировата вана (комерсиален апарат) използвана за изследване на взаимодействието на пентаетиленгликол монододецилов етер с фосфолипиди. Детайлно е описан последния вариант на апаратурата за изследване на тънки течни филми и по-специално частта за видео регистрация и анализ на получените изображения. Този вариант на апаратурата позволява да бъдат изследвани бързи процеси (в рамките на части от секундата), каквито са образуването на черни точки и петна в кратко живущи филми. От тази глава ясно личи, че докторант Арабджиева владее отлично експерименталните методи и апарати използвани при изследванията.

6. Трета глава съдържа основните експериментални резултати. В първата част е използвана равновесна изотерма на повърхностното напрежение за хептилов алкохол получена от други автори с цел да се провери връзката между

особеностите в хода на изотермата с поведението на пенните филми от същите разтвори. Това изследване би могло да се нарече “калибриране” или проверка на избория за целите на дисертацията експериментален подход, защото хептиловия алкохол образува малко на брой и малки по размери прамицелни агрегати. Получените резултати показват, че въпреки “неблагоприятните” условия, е установено наличието на “черни точки” в филмите, което е индикация за образуването на прамицелни структури. Следващите изследвания са проведени с три нейногенни ПАВ, три, тетра и пента етиленглигол монодецил етери. Тези ПАВ са специално избрани защото имат различна хирофилна глава, но еднаква въглеродородна верига с тази на йногенното ПАВ, натриев додоецил сулфат, с който са проведени подобни изследвания от други автори. За трите вещества са получени равновесните и динамични изотерми на повърхностното напрежение и са определени концентрационните интервали в които се наблюдават особености в хода на изотермите. От изследванията на дилатационната еластичност и вискоеластичността на адсорбционите слоеве от същите вещества се получават много интересни резултати. Теоретично, с промяна на концентрацията на ПАВ, дилатационната еластичност преминава през максимум и клони към нула при концентрацията на мицелообразуване. В настоящия случай обаче, и при трите ПАВ, в хода на дилатационната еластичност от концентрацията, се наблюдават редица минимума и максимуми в концентрационната област при която се появяват особености в изотермите на повърхностното напрежение. Поредицата от максимуми и минимума в хода на дилатационната еластичност в концентрационния интервал при който се наблюдават особености (плато) в хода на изотермите на повърхностното напрежение и при трите изследвани ПАВ е дало основание за предположението, че в този интервал е много вероятно да се образуват прамицеларни структури. За потвърждение на това предположение са проведени и експерименти с тънки течни филми при същите условия по отношение на концентрацията на ПАВ. Получените резултати, а именно, нарастване броя на черните точки, забавянето скоростта на изтичане и увеличаването на времето живот на филмите при концентрациите съответстващи на тези за появата на особености в изотермите на

повърхностното напрежение е също индикация за евентуалното наличие на прамицели в обема на разтвора.

7. В четвърта глава наречена "Осъждане" са дискутирани възможните механизми за обяснение на получените в предишната глава експериментални резултати. Предположено е, че появата на плата в изотермите на повърхностното напрежение се дължи на образуването на прамицеларни структури в обема на разтвора като с нарастване на концентрацията тези структури съдържат различен брой молекули и променят формата си. За пример са предложени т.н. Платоновите тела, при които при 4 молекули се образува тетраедър, при 6 - октаедър при 8 хексаедър и т.н. Това предположение е потвърдено и от реологичните изследвания при които се наблюдават редица минимума и максимума в хода на дилатационната еластичност с повишаване на концентрацията. При условие, че съществува само една преобладаваща прамицелна конфигурация, то тогава би се наблюдавал само един минимум в кривата. На базата на предложени механизъм е направена хипотезата, че на всеки минимум и максимум съществуват прамицелни структури с различни форми и размери. Детайлно са анализирани и факторите свързани с влиянието на прамицеларните структури върху кинетиката и стабилността на филмите. Показано е, че наличието на структури във филма води да появата на допълнителен член в израза за тангенциалната компонента на напрежението на филма, отразяващ промяната на ефективната концентрация на ПАВ и е причина за допълнително забавяне на течението по границите при по тънките участъци на филма. Това забавяне от своя страна води до увеличаване на общото време за изтичане на филма и на времето му на живот. В основата на предложени механизъм е появата на допълнителен фактор, независещ от хидродинамиката, а именно ван дер Валсовото разклинящо налягане, което при определени дебелини на филма води разрушаване на агрегатите и промяна на ефективната концентрация на ПАВ. Забележително е, че тези ефекти се наблюдават отново в областите от концентрации, при които се регистрират особености в изотермите на повърхностното напрежение и появата на минимума и максимума в хода на дилатационната еластичност. Посочени са редица предимства на микроскопичните течни филми като инструмент за изследване на

самоорганизираните наноструктури като основните са: възможността за работа с много ниски концентрации на ПАВ, при които се предполага възникване на прамицеларни структури, “меките” гранични условия позволяващи изследването на неустойчиви структури от прамицеларен тип, възможността за въздействие на съществуващите в обема прамицели посредством регулиране на разклинящото налягане в филма и др. Използваната комбинация от експериментални методи е позволила получените експериментални резултати да имат висока степен на достоверност, което е от особена важност, предвид факта, че за установяването на търсените явления се съди по косвени параметри.

8. Последната от основните глави е наречена “Перспективи за развитие” и е пример как едни изследвания с фундаментален характер, могат да послужат за започване на изследвания с практическа насоченост. Като инициатор за изследванията описани в тази глава са послужили публикувани наскоро резултати, получени посредством числено моделиране, относно възможността за използване на прамицелни агрегати от етиленгликолови етери като наноконтейнери на лекарствени препарати. Целта на изследването включено в дисертацията, е да се провери възможността за проникване на прамицела от пентаетиленгликол монододецилов етер през моделна клетъчна стена от дилаурилфосфатилхолин, представител на липидите изграждащи биологичните мембрани. Като начало са проведени изследвания за да се установи дали двете вещества могат, и при какви условия, да образуват смесен адсорбционен слой. Изследванията са проведени с Лангмюирова везна (закупена наскоро) с много добри технически характеристики. Няма да анализирам подробно получените резултати, все пак тези изследвания са в началото си, но факта че са получени смесени адсорбционни слоеве от ниско молекулното нейногенно ПАВ, пентаетиленгликол монододецилов етер и дилаурилфосфатилхолин, ми дава основание да вярвам, че тези изследвания имат бъдеще и ще бъдат продължени.

9. Основните приноси на дисертационния труд са формулирани ясно и съответстват на получените резултати.

10. Дисертационния труд на г-жа Арабаджиева е на високо научно ниво и нямам забележки по същество. Техническото оформление е също много добро. За съжаление не липсват печатни грешки, но все пак не са много. Известно неудобство за читателя създава начина по който е цитирана литературата, защото не е спазен принципа номера на литературния източник да съответства на реда на появяването му текста.

Заключение.

По мое мнение, дисертационният труд на докторант Арабджиева е впечатляващ и напълно убедено препоръчвам на уважаемите членове на Научното жури да гласуват за присъждане на образователната и научна степен “Доктор” на асистент Димитринка Димитрова Арабаджиева от Институт по физикохимия „Ростислав Каишев” БАН.

29.01 2013 г.

София

Рецензент: