

# РЕЦЕНЗИЯ

от Проф. Д-р х.н. Димо Платиканов

върху дисертацията “Влияние на адсорбционните слоеве върху кинетиката на изтичане на тънки течни филми от водни разтвори на нейногенни ПАВ”, представена от г-жа **Димитринка Димитрова Арабаджиева** за получаване на образователната и научна степен **Доктор**

Системното и подробно изучаване на физикохимичните процеси, свързани с течните междуфазови повърхности и по-специално повърхността течност/газ, започнато в началото на 19-ти век от Юнг и Лаплас, се разви в продължение на 200 години в една много обширна научна област. Изследванията върху водните разтвори на повърхностно-активните вещества (ПАВ) съставляват важен дял от физикохимията на повърхностите и колоидите или Colloid and Interface Science. Въпреки натрупаните познания, съществени проблеми в тази област са актуални и понастоящем и един от тях е изучаването на процеса спонтанно асоцииране (самоорганизиране) на амфибилните молекули на ниско-молекулните ПАВ в агрегати от по няколко молекули, наречени прамицели, при концентрации значително по-ниски от критичната концентрация на мицелообразуване (ККМ).

Извънредно голямото значение на повърхностно-активните вещества за човешката практика също прави тези изследвания много актуални, тъй като всяко по-задълбочено разбиране на сложните физикохимични процеси при тях допринася за подобряването и оптимизирането на съответните технологии. Конкретните задачи, разработени в предложената дисертация, изцяло се вписват в тази актуална тематика: експериментално изследване на динамичните и равновесните стойности на повърхностното напрежение, както и на дилатационните еластичност и вискоеластичност, при различни (ниски) концентрации на ПАВ, и съпоставянето им с експериментално получени скорости на изтъняване и времена на живот на пенни филми, както и на появата на черни точки в тях, с цел установяване на наличието на прамицели в разтворите на ПАВ. Тук трябва да отбележа, че заглавието на дисертацията **не** съответства на посочените, разработени в нея, задачи и **не** отразява получените резултати.

Г-жа Арабаджиева е проучила значителен брой литературни източници, 195 в литературния опис, от които 43 са публикувани през 21-ви век, т.е. тя

добре се е запознала със състоянието на изследвания проблем. Не е ясно, защо литературният преглед на стр. 103 – 106 не е включен в обзора в глава I. Допуснати са и някои пропуски при представянето на много уравнения от литературните източници, като не са обяснени редица символи и по-специално индексите към символите; примери на стр. 19, 26, 40 и особено на стр. 29 – 30.

Всички резултати в дисертацията са получени чрез експериментални изследвания, като са използвани редица съвременни методи и съответната модерна техника, като Сферотензиометър на Шелудко-Николов, Тензиометър „максимално налягане в мехурче” ВРА-1Р, Тензиометър с профилен анализ РАТ-1, Тензиометър с регулиране на капилярното налягане СРТ, Лангмюирова везна KSV-NIMA, както и микроинтерферометричния метод (и апаратура) на Шелудко-Ексерова за изследване на микроскопични пенни филми; компютърната обработка също е правена със съвременни програми. Използваните методи и апаратура, начина на провеждане на измерванията и обработката на резултатите, представянето им в дисертацията показват, че не могат да възникнат съмнения относно достоверността на експерименталния материал. Това са грижливо получени данни от систематични и обширни измервания. Докторантката е овладяла редица съвременни експериментални техники, проявила е находчивост и прецизност при опитите с разтвори на ПАВ с много ниски концентрации. Резултатите са интерпретирани обосновано и могат да се характеризират, като получаване и доказване на нови факти и на потвърдителни факти, които изясняват съществени нови страни на разработвания проблем.

Научните приноси на докторантката ще изложи по начин, различен от този в дисертацията, който за мен е незадоволителен.

- Установено е, че в процеса на изтъняване на пенни филми, стабилизирани с n-хептанол, в тях се появяват нестабилни черни точки, които се наблюдават само за концентрации от областта на полученото от други автори плато в равновесната изотерма на повърхностното напрежение. В същата концентрационна област е регистрирано малко увеличение на времето на живот на филмите. Това е първият резултат за водни разтвори на нейногенно ПАВ, който може да се свърже с наличието на прамицеларни агрегати в разтвора.

- Получени са динамичните и равновесните изотерми на повърхностното напрежение за нейногенните етиленгликолови ПАВ ( $C_{12}E_3$ ,  $C_{12}E_4$ ,  $C_{12}E_5$ ) в много широкия интервал концентрации от  $5 \times 10^{-8}$  М до  $5 \times 10^{-4}$  М. Установено е групиране на динамичните криви на повърхностно напрежение и наличието на плата и чупки в хода на равновесните изотерми за концентрации на ПАВ, които са 1-2 порядъка под ККМ. Тези експериментални факти могат да се обяснят с наличието на прамицели в разтвора.
- За първи път са проведени систематични експерименти за изследване на реологичните свойства на адсорбционните слоеве на повърхността на водни разтвори на нейногенните етиленгликолови ПАВ ( $C_{12}E_3$ ,  $C_{12}E_4$ ,  $C_{12}E_5$ ). Получените поредици от екстремуми на стойностите на дилатационните еластичности на слоевете в зависимост от концентрацията на ПАВ, също могат да се интерпретират със спонтанното образуване на прамицели в обема на разтворите.
- Изследването на микроскопични пенни филми от същите, както по-горе, водни разтвори на нейногенните етиленгликолови ПАВ при концентрации по-ниски от ККМ е установено, че времето на живот на филмите и скоростта на изтъняването им в зависимост от концентрацията на ПАВ, рязко променят своя ход в ограничен концентрационен интервал, в който се наблюдават особените образования черни точки. Тези резултати са съпоставени с изотермите на повърхностното напрежение за същите разтвори и е установено, че особеностите в хода на изотермите от една страна, и в съответните криви на кинетичните параметри на пенните филми от друга, се наблюдават за едни и същи интервали на концентрацията на ПАВ – факти, които подкрепят хипотезата за възникването на прамицели в разтвора при тези концентрации.
- Интерпретацията на получените от докторантката нови експериментални резултати чрез съществуването на самоорганизиращи структури – прамицели – в разредени водни разтвори на нейногенни ПАВ е в съгласие с предишните аналогични изследвания на други автори за разтвори на йногенни ПАВ. Всички резултати за двата типа ПАВ, заедно с публикуваните напоследък числени експерименти, дават основание да се предположи, че образуването на прамицели е универсално явление в разредени водни разтвори на еднoверижни нискомолекулни ПАВ.

Горепосочените и други научни приноси са получени чрез една голяма по обем, изискваща умение и находчивост експериментална работа. Въз основа на личните качества на докторантката и някои косвени сведения за работата и считам, че всичко това е извършено от нея, разбира се под ръководството на нейните ръководители и консултант. За това говори и фактът, че в 6 от 7-те научни публикации по дисертацията г-жа Арабаджиева е първи автор (седмата публикация е изпратена за публикуване, но няма данни, че е приета). Четири публикации са в международни научни списания (3 статии в *Colloids & Surfaces A* и една в *Ukrainian Journal of Physics*), а другите три – в български издания.

Със съжаление трябва да отбележа, че дисертацията е много небрежно написана, с доста грешки, пропуски, неправилности и т.н. Поради големия им брой няма да посоча всяка от тях по-отделно, а само групово и с примери.

- Неправилни определения на физични величини на стр. 71, 72, 91, 93, 117; напр. величината  $\Gamma$  е дефинирана като: „повърхностна концентрация на излишък“ (стр.36), „количество на адсорбираните молекули на повърхността“ (стр.37) и „адсорбция“ (стр.39).

- Правописни, граматически и синтактични грешки, липсващи думи, повторения на стр. 9, 15, 19, 32, 40, 51, 55, 66, 92, 111, 123 и др.

- Безразборно и произволно използване на курсивни, прави и болд, малки и главни латински и гръцки букви, като символи на физични величини, на латински и български букви за номериране.

- Несъответствия между фигура и текста под нея на стр. 32, 45, 80, 94, 99, 120.

- Сбъркани или липсващи буквени означения на стр. 21, 23, 105, 117.

- Фигура I.7 е непълно обяснена (само две от четирите криви), а Фиг. IV.5 въобще не е използвана в текста.

- Уравнение (I.2.4) е за енергията на Ван дер Ваалсово взаимодействие, а не за силата на взаимодействие, както неправилно написано на стр. 20.

- На стр.39 Първият и Вторият закони на Фик са разменени и уравненията им са неправилно цитирани в текста.

- На стр. 54  $\Delta P_0$  от уравнение (II.5) е обяснено като “разликата в налягането на дадена повърхност” (?!), като то всъщност е капилярното налягане, което съгласно списъка на символите, трябва да се бележи с  $P_0$ .

- На стр. 75 – 76 се използва ККМ без да е дадена стойността и; не е дефинирана „междинната концентрационна област“, а под фигурите се говори само за „ниски и високи“ концентрации; твърди се, че за ПАВ  $C_{12}E_4$  „липсва струпването ..... около концентрация  $1 \times 10^{-5}$  М“, но на Фиг. III.8(б) се вижда, че кривите за  $1 \times 10^{-5}$  М,  $8 \times 10^{-6}$  М и  $4 \times 10^{-6}$  М са именно „струпани“.

- На стр. 89 се твърди, че фотографиите на Фиг. III.17 „илюстрират еволюцията на филм с черна точка в него“, но на нито една от четирите снимки не се вижда черна точка във филма.

- Неправилно цитиране на Фиг. III.18 на стр. 94 и на Фиг. IV.1 на стр. 95

Посочените, както и други неотбелязани, грешки, неправилности, пропуски и т.н., много затрудняват четенето и разбирането на текста на дисертацията.

Научните приноси на дисертацията безспорно имат значение за разширяването на познанията ни в областта на физикохимията на течните повърхности, тънките течни филми и разтворите на повърхностно-активни вещества. В този смисъл те са с фундаментален характер. Авторефератът съответства на съдържанието на дисертацията.

**Заклучение.** Представената дисертация е резултат от обширно експериментално изследване, проведено със съвременни експериментални методи в една актуална научна област. Получените резултати и тяхната интерпретация представляват оригинални научни приноси с фундаментален характер. С тези си публикувани резултати и научни приноси докторантката се представя като квалифициран млад учен, който отговаря на изискванията за степента „доктор“ в *Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в Института по физикохимия „Акад. Ростислав Каишев“ към БАН*. Въз основа на гореизложеното препоръчвам на уважаемото Научно жури да даде на г-жа **Димитринка Димитрова Арабаджиева** образователната и научна степен **Доктор**.

София, 31.1.2013 г.

*Димо Платиканов*