

АВТОРСКА СПРАВКА

за научните приноси в трудовете на доц. дхн Цецка Борисова Радева

Научната ми дейност е свързана основно с изучаване на електро-повърхностните свойства на колоидни частици в присъствие на нискомолекулни соли и полимери. Най-съществените резултати са получени с електро-оптични методи, които дават информация за диполните моменти (постоянни и индуцирани) на колоидните частици, както и за стабилността на дисперсните системи. Приноси имам в две основни направления – характеризирани на неравновесните електро-повърхостни явления в разредени дисперсни системи и влияние на адсорбцията на заредени и незаредени полимери върху електричните свойства на несферични колоидни частици. И двата проблема са централни за колоидната наука главно поради връзката им със стабилността на дисперсните системи.

1. Електро-ориентационните ефекти (както и явленията електропроводност и диелектрична проницаемост на дисперсни системи) са проявление на индуцирани диполни моменти на частиците, дължащи се на поляризация на техните двойни електрични слоеве. Традиционно, йоните в непосредствена близост до повърхността на частиците (например, в Щерн-слоя) се приемат за неподвижни и техният принос към индуцираните диполни моменти не се отчита. Комплексното електро-повърхостно изследване (със светоразсейване в електрично поле, кондуктометрия и електрофореза) на моделни частици от минерала палигорскит показва около 80% запълване на Щерн-слоя с йони при ниска концентрация на 1-1 валентни електролити (№ 7 и свързаните с нея публикации 4-8, включени в докторската дисертация). Установено е нарастване на положителния ниско-честотен електро-оптичен ефект (под 100 Hz) с увеличаване на степента на запълване на плътната част на двойните електрични слоеве на частиците (при преход от Li^+ към Na^+ , Rb^+ и Cs^+ форми на палигорскит), което се разглежда като следствие от поляризация на йоните в Щерн-слоя като свързани йони (№ 5-7). Тези резултати, както и някои изследвания върху природата на напречния „постоянен“ диполен момент (№ 4,15,16) и взаимодействията между частици в полуразредени системи (№ 22,23,25,27,28) потвърждават повърхостната природа на ниско-честотния електро-ориентационен ефект и са сериозен аргумент против широко използваната дотогава представа за наличие на напречен постоянен диполен момент у почти всички колоидни частици.

2. Електро-оптичният метод разсейване на светлината в електрично поле е приложен за първи път за определяне на дебелината и електричната поляризуемост на слоеве от незаредени полимери върху колоидни частици (№ 11,12,18,19,21). Показано е, че при ниски

концентрации незаредените полимери се адсорбират в разгънат вид и формират тънки слоеве, а при насищане на адсорбцията дебелината рязко се увеличава в резултат от конформационен преход, свързан с появата на „бримки” и „опашки” в слоевете (№ 18,19). Установено е, че адсорбцията на разгънати вериги от незаредени полимери не влияе съществено върху разпределението и подвижността на йоните в двойните електрични слоеве на частиците, докато дебелите полимерни слоеве предизвикват намаление на електричната поляризуемост на частиците в резултат от намаление на тяхната повърхностна проводимост и на диелектричната проницаемост на средата. Регистрирано е нарастване на релаксационната честота на електричната поляризуемост на частиците при насищане на адсорбцията, което послужи като основа за разработване на „Метод за определяне на конформационен преход в полимерен слой, адсорбиран върху колоидни частици”, защитен с авторско свидетелство (авторско свидетелство № 1 и публикация № 16).

3. Намерена е корелация на минималната стабилност и изоелектричната точка на разреждени суспензии в присъствие на противоположно заредени полимери (полиелектролити) с най-ниската електрична поляризуемост на частиците (№ 32,33,56). Изследванията на суспензии, стабилизирани чрез адсорбция на силно заредени полиелектролити, се оказаха особено полезни при изясняването на такъв важен за полимерната наука въпрос като наличието на кондензирани (свързани) йони в близост до повърхността на полимерите и тяхната подвижност. Установено е сходство в честотното поведение на електричната поляризуемост на частици, презаредени със силно зареден полиелектролит, и поведението на свободен полимер в разтвор, което показва доминираща роля на електричните свойства на адсорбирания полимер за стабилността на колоид-полимерните системи (№ 24,32,35,50). Показано е за първи път, че поляризацията на кондензирани противойони на адсорбираните полиелектролити може да има принос във формирането на индуцираните диполни моменти на презаредените частици. Поляризацията на кондензираните противойони на адсорбираните полиелектролити предизвиква намаление на релаксационната честота на електричната поляризуемост поради намалената подвижност на тези йони в сравнение със свободните йони (№ 20,24,31-33,35,47,56).

4. За първи път с електро-оптичен метод са изследвани електричните свойства и нарастването на дебелината на многослойни филми от синтетични и природни полиелектролити (биополимери) върху колоидни частици. Установено е, че многослойните филми от силно заредени полиелектролити са тънки (около 2-3 nm за един бислой) и тяхната дебелина нараства линейно с номера на слоя от адсорбиран полимер (№ 37,40-43,45,46,48). Дебелината на филмите от силно заредени полиелектролити нараства при увеличаване на

концентрацията на нискомолекулна сол в средата (№ 58), докато дебелината на филми от слаби полиелектролити може да се регулира само с промяна на рН на полимерните разтвори (№ 43,46,48,49,52,55). Филмите, в които участва слабо дисоцииран полиелектролит, са до един порядък по-дебели и нарастват линейно (№ 43,46,55) или експоненциално (№ 49) с номера на слоя в зависимост от концентрацията и молекулното тегло на полимерите.

5. Електричната поляризуемост на колоидни частици, покрити с многослойни филми от полиелектролити, нараства с дебелината на филмите поради увеличаване на броя на адсорбираните полимерни вериги върху повърхността на частиците (№ 40-43,45,46,48,49,52,55). Намерена е корелация между стойността на електричната поляризуемост и заряда на полимерите, участващи във формирането на многослойните филми (№ 46,48,49,52,55). Показано е, че количеството и подвижността на малките йони в последния адсорбиран слой определят електро-оптичното поведение на целия филм. Участието на малки йони от обема на филмите е пренебрежимо малко.

В трудовете, публикувани след защитата на дисертация за получаване на научната степен „доктор на химическите науки” през декември 2009 г., се съдържат следните по-важни резултати:

1. Показано е, че стойността на електричната поляризуемост на единични слоеве и многослойни филми от полиелектролити, както и нейната релаксационна честота, нарастват с увеличаване на концентрацията на нискомолекулна сол в средата поради нарастване на броя на полимерните вериги, адсорбирани в по-нагъната конформация (№ 58,60). Установено е, че малките йони, участващи във формирането на електро-оптичния ефект след намаляване на йонната сила на средата, са съсредоточени основно в полимерната матрица, докато приносът на йонната атмосфера извън полимерния филм остава относително постоянен. Това корелира с нечувствителност на електрофоретичната подвижност на частиците към количеството на адсорбирания полиелектролит.

2. Установено е, че добавянето на частици от СаО с трислойно полимерно покритие повишава корозионната устойчивост на ниско-въглеродна стомана в свободни от хлор и хлор-съдържащи алкални разтвори (5% NaCl). Предложено е обяснение, според което частиците помагат да се формират слоеве, затрудняващи достъпа на активиращите корозията хлорни йони до повърхността на стоманата. Това изследване представлява част от един нов подход за подобряване на корозионната устойчивост на стоманата в железобетонните конструкции чрез използване на т.н. механизъм на самолечение (self-healing mechanisms) (№ 59).

3. С електро-оптичния метод двойно лъчепречупване в електрично поле е намерено, че разгъването на веригите на слаб полиелектролит (натриева сол на полиакриловата киселина) нараства с рН на средата поради повишаване на заряда на киселината и достига най-голямата си стойност при максимална дисоциация на нейните карбоксилни групи. Предложен е модел, който интерпретира получените резултати от гледна точка на явлението противойонна кондензация (№ 57).

До момента са забелязани около 310 цитирания на научните ми трудове в статии, обзори, монографии и дисертации. От тях, около 65 са цитирания на изследванията върху неравновесни електро-повърхностни явления в дисперсни системи в присъствие на нискомолекулни соли, а останалите – в присъствие на незаредени и заредени полимери, както и върху получаването и характеризирането на електричните свойства и дебелината на многослойни филми от полиелектролити върху колоидни частици. Най-често цитирани от работите върху адсорбция на полимери са № 31 (40 пъти) и № 39 (22 пъти), а публикациите върху многослойните филми от полиелектролити, които са по-нови, са цитирани около 55 пъти, сравнително равномерно. Книгата “Physical Chemistry of Polyelectrolytes”, на която съм редактор, също се цитира (46 пъти), в това число в дисертации на чуждестранни студенти.

Числови показатели:

Общ брой на научните публикации – 60:

- в специализирани чуждестранни списания с импакт фактор – 43;
- в български научни списания и сборници – 6;
- публикации, включени в докторската дисертация – 5;
- публикации, включени в дисертация за „доктор на науките” – 35;
- самостоятелни публикации – 9 (от тях обзори и глави от книги – 4).

Авторски свидетелства – 2.

Редакция на книга – 1 (“Physical Chemistry of Polyelectrolytes”).

Общ брой на забелязани цитирания – 310 (от тях 42 в дисертации)

- цитати от чужди автори – 238 (от тях 46 за книгата)
- цитати от български автори – 72