

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на Христина Тонкова Петкова, озаглавен „Тънки течни филми, стабилизирани с полимерни повърхностно активни вещества“, представен за получаване на образователна и научната степен „доктор“

Рецензент: доц. д-р Румен Тодоров, Институт по физикохимия,
Българска академия на науките.

Представената ми за рецензиране дисертация е посветена на изследване влиянието на молекулната структура на повърхностно активни полимерни сърфактанти върху ефективността им като пенители/антипенители, емулгатори/деемулгатори. Физикохимичното охарактеризиране на полимерни сърфактанти е една от актуалните области на колоидната химия. Повърхностно активните полимери се използват за контролиране на свойствата и стабилността на пени, емулсии или суспензии в много индустриални процеси при производството на храни, фармацевтични и козметични продукти, бои и покрития, нефт и газ и др. От значение за практиката е синтезирането на нови видове полимерни сърфактанти и намирането на подходящи параметри за тяхното характеризиране, които да позволят предсказване на ефективността им за контрол на стабилността на дисперсните системи. Параметрите, с които може да се опише повърхностното поведение зависят както от структурата на молекулата (степен на разклоняване, плътност на заряда, твърдост), така и от дисперсната система и включват влияние на концентрацията, молекулната маса, присъствието на електролит, рН и др. В тази връзка за по-доброто разбиране на повърхностното поведение на полимерите на фазовите граници вода/въздух и вода/масло се използват различни експериментални техники: повърхностно (междуфазово) напрежение, елипсометрия, Брюстерова микроскопия, тънки течни филми и др. Тънките течни филми (ТТФ) са един доказан, много ефективен инструмент в областта на физикохимията на повърхностите и колоиди. Методите и експерименталните техники за изследване на ТТФ позволяват да се получи ценна информация за повърхностни сили и различни видове межумолекулни взаимодействия, определящи свойствата на течните повърхности. Освен от фундаментална гледна точка, изследването на ТТФ заема важно място и при решаване на многобройни практически задачи свързани със стабилността на пени и емулсии.

Тези разнообразни и важни от фундаментална и практическа гледна точка проблеми върху стабилността на дисперсните системи, в присъствие на полимерни ПАВ са в основата на засиления научен интерес в последните години. Това ми дава основание да определя тематиката на представената докторска работа като актуална и значима.

Дисертацията на Христина Петкова е структурирана в шест раздела, като основните от тях следват общоприетата схема – въведение, литературен обзор, материали и методи, експериментална част (три раздела), основни резултати и приноси и използвана литература. Тя включва 95 страници, 37 фигури, 9 таблици и литература от 89 заглавия на английски език, повече от 1/3 след 2005 г.

В литературния обзор е направен преглед на ТТФ, стабилизирани с полимери, като моделна система за изследване на процеси и явления на фазовите граници вода/въздух и вода/масло и ролята на повърхностните сили. Разгледани са публикувани резултати относно особеностите и приложението на добре проучените линейни нейоногенни АВА триблок съполимери, както и на новата генерация звездовидните и разклонени полимери, разтворими както във водна така и в маслена фаза, като дестабилизатори/стабилизатори на дисперсните системи. Добре би било литературният обзор да завърши с връзката между направения преглед на литературата и целта на дисертацията.

В изследването са използвани адекватни за поставената цел методи за определяне на обемните и повърхностни свойства на четири полимерни ПАВ: измерване на повърхностно и междуфазово напрежение, елипсометрия, микроинтерферометричния метод (и апаратура) на Шелудко-Ексерова за изследване на микроскопични тънки течни филми - пенни и емулсионни (масло/вода/масло и вода/масло/вода) и изследване на свойствата на пени. Докторантката е овладяла редица съвременни техники, проявила е находчивост и прецизност при експерименталната работа. Ясно и в детайли са описани тънкостите за получаване на емулсионни филми от типа вода/масло/вода, изискващи голямо търпение и постоянство. Начинът на провеждане на измерванията, обработката на резултатите и представянето им в дисертацията показват, че не могат да възникнат съмнения относно достоверността на експерименталния материал.

Специфичните задачи напълно съответстват на поставения научен проблем. Те следват логична последователност като започват с определяне на обемните и повърхностни свойства на използваните полиоксиалкилирани полимерни повърхностно активни вещества, синтезирани на основата на диетилентриамин (ДЕТА-ПАВ), чрез измерване на повърхностното и междуфазово напрежение, определяне на специфични за тънките течни филми параметри, продължават с изследванията на влиянието на рН върху свойствата на пенни филми стабилизирани с ДЕТА-ПАВ, докато се стигне до сравнение на параметрите от пенни филми и реалната система пяна от хидрофобно модифициран полимер на база инулин (ХМИ) и дестабилизиращото действие на ДЕТА-ПАВ върху пенни и емулсионни филми от ХМИ.

Получените резултати са подкрепени с илюстративен материал представен в 27 фигури и 9 таблици. Изследванията на промяната на повърхностното и междуфазовото напрежение, съответно на фазовите граници вода/въздух и вода/масло, в широк концентрационен интервал, показват ролята на молекулната структура върху повърхностните и обемните свойства на използваните три звездовидни и един дентритен тип ДЕТА полимерни ПАВ. Доказно е, че при разтварянето на полимерите само във водната или само в маслената фаза, те не преминават през фазовата граница, което е от съществено значение за интерпретиране на получените резултати.

От систематичните изследванията на пенни и емулсионни ТТФ (масло/вода/масло и вода/масло/вода) са определени специфични параметри свързани със образуването и стабилността на филмите. Показана е ролята на молекулната структура на ДЕТА-ПАВ и по-конкретно на хидрофилно/хидрофобния баланс на полимерните вериги. Поради оскъдните данни в литературата, особено важен е резултатът показващ ролята на структурата на полимера и фазовата граница за стабилизиране на емулсионни филми от типа вода/масло/вода.

С практическо приложение са получените резултатите за влияние на рН върху параметрите дебелина и време на живот на пенните филми, позволяващи контрол на стабилността на пяната. За първи път е установено отсъствието на изоелектрична критична точка при прехода от обикновени тънки към черни филми за два от изследваните звездовидни полимера А и С, което може да се обясни с по-голямата хидрофилност на полимерните вериги. За изясняване на причините за този особен ход на зависимостта на дебелината на пенния филм от рН на разтвора са необходими допълнителни изследвания.

Предложена е хипотеза за обяснение на повишената стабилност и увеличената дебелина на пенните филми от полимер А в интервала от рН 6-12. Резултатите от проведените елипсометрични изследвания потвърждават предположението за промяната на разположението на полимерните вериги на фазовата граница вода/въздух при адсорбция при рН 6 и при рН 12. Много добро впечатление прави допълнителното схематично изобразяване на Фиг. IV.12, което спомага за по-голяма яснота на хипотезата.

Показана е ролята на молекулната структура на хидрофобно модифициран полимер на база инулин върху параметрите дебелина, критична електролитна концентрация, време на живот и критично налягане на скъсване на пенните филми. Установена е корелация на параметъра критично налягане на късане на пенните филми с времето на живот на пяната, което може да се използва като оценка за ефективността на полимерите да стабилизират реалната система пяна. Понататъшни изследвания биха дали отговор за ролята на

електролитната концентрация върху, наблюдавана за първи път, промяна на времето на живот и дисперсност на пяната.

Оценени са дестабилизиращите свойства на четирите ДЕТА-ПАВ, чрез изследване на пенни и емулсионни филми от хидрофобно модифициран полимер на база инулин. Установено е, че за да се предвиди влиянието на изследваните ДЕТА-ПАВ върху свойствата на съответните дисперсни системи е необходимо много по детайлно изследване и самите смеси.

В края искам да отбележа, че е налице едно оригинално по идея, добре премислено и извършено научно изследване, което е продължение и развитие на научната тематика на групата по Тънки течни филми. Работа има практическа насоченост и отваря пътя за нови изследвания за изясняване на наблюдаваните нови явления. Основната ми забележка е на моменти лаконичната дискусия на получените резултати. Представената дисертация прави много приятно впечатление с минималния брой печатни грешки. По текста имам две забележки:

1. На стр. 48 и 49 в текста на обсъждането на резултатите представени на фиг. III.6A и 6B е написано, че са представени зависимостите на времето на живот на пенните, вместо емулсионни филми.
2. На стр. 65, в коментара на Фиг. IV.10. би било по-добре да се упомене още веднъж, че текстът се отнася за интервала рН6 - рН 12, въпреки заглавието на раздела, т.к. са представени и получените резултатите на повърхностното напрежение при рН под 6.

Във връзка с представените резултати бих искал да задам следните въпроси:

1. По-хидрофобните ДЕТА-ПАВ дават по-дебели пенни филми от по-хидрофилните, каква е връзката с молекулната структура на полимерните ПАВ?
2. Отсъствието на изоелектрична критична точка (Фиг. IV.2), може ли да се обясни с разпределението на РРО и РЕО в полимерните вериги?

Получените от Христина Петкова резултати имат безспорен научен и практически принос за изясняване стабилизиращото и дестабилизиращо действие на звездовидни и дендритни полимерни ПАВ върху свойствата на съответните дисперсни системи, което е видно и от 6 публикувани статии, свързани с дисертацията. Три статии са в списания с IF, като 2 от тях са в едни от най-реномираните международни списания в областта: *Advances in Colloid and Interface Science* (IF 6.17) и *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (IF 2.11) и една в Доклади на БАН. Две статии са в Сборника *Nanoscience*

& Nanotechnology 10, под редакцията на Е. Балабанова и Й. Драгиева и една в Сборника "Nanoscale Phenomena and Structures" 2008, под редакцията на Д. Кашчиев. В две от статиите Х. Петкова е на първо място, а в 3 на второ, което определя нейния съществен дял в направените изследвания, което се потвърждава и от личните ми впечатления. Резултати от дисертацията са представени от докторантката под формата на 6 доклада и 7 постерни съобщения. Два от докладите и всички постери са на международни научни форуми, сред които се едни от най-престижните в областта - EUFOAM2010, ECIS2011, Bubbles and Drops Interfaces 2009, 2012. В допълнение, бих отбелязал и активното участие на Х. Петкова с един доклад и 2 постерни съобщения по темата на дисертацията, които не са включени в списъка, в наскоро завършилата 27^{-ма} Конференция на Европейското дружество по колоиди и повърхностни - ECIS2013. Активното представяне на резултатите на научни форуми и справката в базите данни ISI Web of Knowledge и Scopus показваща, че една от публикациите е цитирана 1 пъти, ми дава основание да считам, че работата на дисертантката е получила и международно признание. Представените по защитата материали напълно отговарят на изискванията на ЗРАСРБ и надхвърлят препоръчителните критерии на ИФХ-БАН за придобиване на образователната и научна степен „доктор“.

Авторефератът правилно отразява основните резултати и приноси на дисертационния труд.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Въз основа на гореописаните аргументи в подкрепа на актуалност на дисертационната тема, структура, специфични задачи за разрешаване на поставения научен проблем, методични подходи, експериментални решения и реализирани резултати, оценявам представения труд като дисертабилен. Давайки своята положителна оценка, препоръчвам на почитаемото Научно Жури, да присъди на Христина Тонкова Петкова образователната и научна степен „доктор“.

26.09.2013 г.

София

Рецензент:

/доц. д-р Румен Тодоров/