

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за получаване на научната и образователна степен „Доктор“

Автор: Веселин Людмилов Колев

Тема: Влияние на електролити и примеси върху адсорбцията и миещото действие на йонни повърхностно активни вещества

Рецензент: ст.н.с. II ст. д-р Димитрина Симеонова Вълковска, научна специалност: 01.05.14 “Електрохимия” (вкл. химически източници на тока)

Докторантът Веселин Колев е завършил висшето си образование през 1999 г. в Химическия факултет на Софийския университет с магистърска степен по Химия, специализация „Химична физика и теоретична химия“. Същата година започва работа в Лабораторията по Инженерна химична физика към ХФ на СУ, понастоящем катедра по Инженерна химия, където работи и до момента. Там той е редовен докторант от 2001 до 2004, след което е отчислен с право на защита.

Дисертационният труд е посветен на няколко неизследвани проблема от областта на адсорбцията от разтвори на йонни повърхностно активни вещества и тяхното приложение за измиването на твърди повърхности от замърсявания с течни въглеводороди (масла). Конкретните задачи на дисертацията са: да представи модел описващ равновесната адсорбция на широко дискутираната в литературата система SDS/NaCl без и в присъствие на нейонни амфифилни примеси; да се доразвие теорията за релаксация на повърхностното напрежение на течна повърхност в случай на йонни ПАВ с добавен електролит след големи начални отклонения от равновесие, като се отчете и адсорбцията на противойони в Щерновия слой; да се разработи метод за определяне адсорбцията на йонно ПАВ върху твърда, противоположно заредена повърхност единствено чрез измерване на зета-потенциала; да се изследва детайлно процеса на откъсване на маслени капки от твърди подложки в разтвор на анионен ПАВ и добавен електролит.

Докторантът работи в тази област от 10 години. Той е много добре запознат с литературата (в дисертацията са цитирани 247 работи) и познава състоянието на разглежданите проблеми. Трябва да се отбележи, че в избраната от Веселин Колев научна област се работи много активно от десетки години и е натрупан огромен експериментален и теоретичен материал. В настоящата работа, докторантът е съумял да използва творчески и оцени критично този материал.

Избраната методика на изследване обхваща редица методи на теоретичната и математическа физика и физикохимия, като например молекулна физика, флуидна механика, електродинамика, теория на еластичността, аналитични и числени методи за решаване на частни диференциални уравнения. Този комплекс от методи е напълно адекватен на поставените проблеми и позволява решаването на поставените цели и задачи в дисертацията на високо съвременно ниво.

Материалът, върху който се основават приносите на дисертацията е организиран в 6 глави. Всяка от тях следва изложението на вече публикувана статия в реномирано международно списание с импакт фактор. Дисертацията съдържа 221 страници, 40 фигури и 15 таблици. Конкретните резултати са както следва:

- Показано е, че изотермата на ван дер Ваалс е физически по-адекватна от тази на Фрумкин по отношение на тяхната приложимост за интерпретацията на повърхностното междуфазово напрежение вода/въздух или вода/масло на йонни ПАВ с отчитане на адсорбцията на противойони. Получено е отлично съвпадение между модел и експеримент за системата чист SDS/NaCl.
- Показано е, че изключената площ за молекула, $1/\Gamma_{\infty}$, в адсорбционния модел на ван дер Ваалс съвпада с площта на адсорбираната молекулата.
- На базата на двукомпонентното уравнение на състоянието от ван дер Ваалсов тип е разработен теоретичен модел на адсорбцията на смес от йонно и нейонно ПАВ. Отчетена е и адсорбцията на противойони. Разработена е изчислителна процедура за интерпретация на данни за повърхностното напрежение и последната е използвана за определяне на количеството на примес от додеканол към разтвор на SDS и NaCl.
- Развит е теоретичен модел за релаксацията на повърхностното напрежение на йонни ПАВ след големи начални отклонения от равновесие. Получени са асимптотични решения за релаксационните времена на повърхностно активните йони, противойоните и повърхностното напрежение при дълги времена. Изведен е и асимптотичен израз за наклона на експерименталната зависимост $\sigma(1/\sqrt{t})$ при дълги времена. Дадена е дефиниция на Гибсовата еластичност в случай на йонно ПАВ.
- Разработен е метод за определяне на равновесната адсорбция на йонни ПАВ в присъствието на добавен електролит върху противоположно заредени твърди частици чрез измерване на зета-потенциала. Методът не е чувствителен към формата на частиците.
- Извършено е експериментално и теоретично изследване на динамиката на откъсване на маслени капки от твърда подложка в разтвор на ПАВ.
- Показана е необходимостта от въвеждането на визкозна сила, действаща на единица дължина от контактната линия и пропорционална на скоростта на движение на контактната линия в уравнението на Юнг. За разглежданата експериментална система е определен коефициентът на визкозно триене.

- Изследвано е влиянието на температурата и концентрацията на ПАВ и електролит върху коефициента на визкозно триене.

Според класификацията на ВАК приносите на дисертацията са в доказване с нови средства на съществени нови страни в съществуващи научни проблеми и теории, получаване и доказване на нови факти.

Дисертацията се базира на 6 статии, публикувани в реномирани международни списания (3 в *Langmuir*, 2 в *Journal of Colloids and Interface Science* и 1 в *Industrial and Engineering Chemistry Research*). На две от тях докторантът е първи автор. Материали по дисертацията са докладвани на 5 международни конференции. До момента са забелязани 71 положителни цитата, което само по себе си говори за актуалността и научната стойност на настоящата работа. Високият импакт фактор и завидната цитируемост на работите по дисертацията са доста впечатляващи за исканата научна степен.

Считам, че в основната си част дисертационният труд е лично дело на докторанта. Веселин Колев е участвал активно в разработването на изложените в дисертацията теоретични модели. Изхождайки от личните ми наблюдения и контакти с докторанта и имайки предвид неговите задълбочени познания и афинитет към числените методи и програмирането смятам, че интерпретацията на експерименталните резултати е изцяло негова заслуга.

Авторефератът точно отразява резултатите от дисертационният труд. Формуляр „Сирена“ е попълнен коректно.

Върху материала от настоящата дисертация имам следните въпроси:

1. В глава 1, изборът на адсорбционния модел на ван дер Ваалс като физически по-адекватен спрямо модела на Фрумкин е мотивиран с нереално високите стойности на Гибсовата еластичност, които предсказва модела на Фрумкин при високи концентрации на ПАВ. Както е посочил докторанта, единствено сравнение на изчислените с експериментални данни за E_G би дало еднозначно потвърждение на този извод. За такова сравнение е спомената работа за адсорбция на мастни киселини [32], която обаче не е цитирана. Коя е споменатата статия и има ли налични в литературата измервания на E_G за разглежданата в дисертацията система?
2. В глава 3 е показано, че при големи начални отклонения от равновесие и големи времена, наклонът на експерименталната зависимост $\sigma(1/\sqrt{t})$ е пропорционален на Гибсовата еластичност. Тази зависимост би следвало да е възможно да се потвърди експериментално. Правени ли са такива сравнения между теория и експеримент? Ако получената аналитична зависимост коректно описва подобни експерименти би ли могло тази зависимост заедно с

експеримента да се използват за експериментална оценка на Гибсовата еластичност? Подобна оценка би дала отговор на въпроса от глава 1 кой адсорбционен модел, на ван дер Ваалс или на Фрумкин, е по-подходящ за описание на адсорбцията на йонни ПАВ върху течна повърхност.

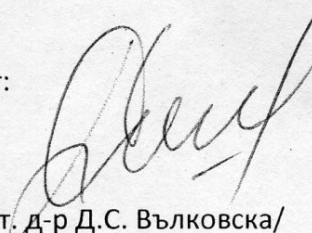
3. В глава 2 е изведен модел за описание на адсорбцията на смес йонно ПАВ/нейонно ПАВ/неамфифилен електролит. Моделът е използван за оценка на примес от додеканол към системата SDS/NaCl. Показано е, че в случай на 1 нейонно ПАВ моделът се свежда до изотерма на ван дер Ваалс. Би ли могъл този модел да се използва и за описание на адсорбцията само на йонно ПАВ и добавен електролит, без нейонното ПАВ, т.е. при $\Gamma_4 = 0$? Какви стойности биха се получили за адсорбционните параметри на този модел за системата SDS/NaCl и каква е съпоставимостта между тези параметри и представените в глава 1 за същата система и изотерма на ван дер Ваалс? Защо на фигура 3 от глава 2, където се сравняват данни за пречистен SDS и SDS с 0.2mol% додеканол, за фит на експерименталните данни за повърхностното напрежение на чист SDS е използван модела от глава 1, а не този от глава 2 при $\Gamma_4 = 0$?

В заключение, въз основа на броя и значимостта на получените приноси, техният положителен международен отзвук и важното им значение за съвременната наука и технологии, убедено препоръчвам на Почитаемия Специализиран Научен Съвет по Теоретична и Изчислителна Химия да присъди на Веселин Колев образователната и научна степен „доктор“.

27.11.2009

гр. София

Рецензент:



/ст.н.с. II ст. д-р Д.С. Вълковска/