

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд,
представен за присъждане на научната и образователна степен “доктор”

Автор на дисертационния труд: инж. Еми Радославова Халаджова

Тема на дисертационния труд: “Стабилизирани полимерни нано- и микрочастици, изградени от амфифилни поли(стирен-сл-диен)-бл-полиетер блокови съполимери”

Рецензент: Маргарита Йорданова Симеонова, доц- д-р.

ХТМУ, катедра “Полимерно инженерство”

Инж. Еми Радославова Халаджова е родена на 26.12.1981 год. в гр. София. Средното си образование завършва през 2000 год в 8 СОУ “В. Левски” – гр. София, френска езикова паралелка. Висше образование, с придобиване на образователно-квалификационна степен магистър по специалността “Индустриална химия”, професионална квалификация инженер-химик, завършва през 2005 год в ХТМУ – София, с преподаване на френски език с оценка от защита на дипломната работа отличен 5.75 и общ успех от следването – добър 4.40.

По време на следването си в ХТМУ, Еми Халаджова е провела учебен стаж в ENSSPICAM, Марсилия, Франция (2002 год), и професионален стаж в ENSCM, Монпелие, Франция (2004). Дипломната си работа е изработила и защитила също в ENSCM, Монпелие, Франция (2005).

От 2006 год. е зачислена като редовен докторант по научната специалност “Химия на високомолекулните съединения” в катедра “Полимерно инженерство” на ХТМУ-София.

Работила е близо 3 години (06.2008-03.2011 год.) като химик в ЦХЛ, отдел “Качествен контрол” в Софарма-АД – гр. София. В момента заема длъжността асистент в ЛПП на ИП-БАН, София. Омъжена е, има едно дете.

Научните интереси на инж. Еми Халаджова са в областта на анионната полимеризация, синтеза на амфифилни блокови съполимери и способността им да самоасоциират в селективен разтворител, полимерни наночастици и тяхната стабилизация, както и в областта на куките структури. Владее много добре писмено и говоримо френски език и добре английски език (писмено и говоримо).

Методите за получаване на амфифилни блокови съполимери, които до голяма степен определят състава, структурата и свойствата на получените продукти са обект на нарастващ интерес и задълбочени изследвания през последните 15 години. Интересът в научен аспект се обуславя от стремежа да се развиват методите за контролиран радикалов синтез за получаване на блокови съполимери със строго дефиниран състав и структура и за “жива” йонна полимеризация, позволяваща получаване на блокови съполимери със строго

определена молекулна маса и желана функционалност. Формирането на микро- и нано-частици от амфифилни блокови съполимери в разтвор чрез самоасоцииране, закономерностите, на които се подчинява този процес и стабилизирането на получените структури се изучава много интензивно от различни изследователи. Проблемът е актуален и в приложен аспект, тъй като получаването на разнообразни, добре дефинирани блокови съполимери дава възможност за получаване на многообразие от различни нано- и микро-частици, които могат да намерят приложение в много области на индустрията.

Представената ми за рецензиране дисертация е оформена съгласно изискванията на Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ, раздел II, чл. 11, ал. 1.4.

Дисертацията е изложена на 109 страници, от които 43 – литературен преглед, 8 – експериментално-методична част, 45 – резултати и обсъждане, 2 – изводи, 2 – списък на публикациите и научните съобщения върху резултатите от изследванията по дисертацията и 9 страници литература. Тя включва 28 схеми, 40 фигури и 8 таблици.

От представения литературния преглед (204 литературни източника, от които 31% от последните 10, а 69% от последните 15 години) се налага впечатлението, че докторантката е много добре запозната със състоянието на проблема. Представени са амфифилните блокови съполимери като видове и архитектура, методите за синтез и основанията за избор на конкретен метод. Предвид целта на дисертацията е разгледано мицелообразуването при амфифилните съполимери, структурата и основните характеристики на образуваните мицели, факторите определящи структурата на мицелите и методите за охарактеризирането и стабилизирането им. Подробно са разгледани методите за синтез на амфифилни блокови съполимери, изградени от полистирен/полидиен и полиоксиетилен или полиглицидол и получаването на полимерни мицели от тях. Коректно е анализирана представената информация, като специално е отбелязано, че мицелообразуването на амфифилни блокови съполимери от полистирен/полидиен и полиглицидол не е толкова добре изучено, колкото съполимерите, съдържащи полиоксиетиленов блок.

Критичният анализ на публикуваните резултати е позволил на докторантката да намери своята ниша за научно изследване, въпреки непрекъснато нарастващите изследвания в разглежданата област. Тя изследва поведението на полистирен-сл-полидиен-бл-полиоксиранови съполимери в органични разтворители (селективни за един от блоковете), както и влиянието на малки добавки от вода върху това поведение, като са потърсени начини за стабилизиране на получените нано- и микро-частици.

Основната цел на дисертацията е да се изследват възможностите за получаване на стабилизирани полимерни наночастици с желана морфология на основата на амфифилни блокови съполимери, какъвто е избрания амфифилен блоков съполимер полистирен-бл-полиоксиран.

Задълбочените познания на докторантката в областта на амфифилните блокови съполимери проличават, както при подбиране на блоковете и методите за синтез, изследване на структурата и свойствата на съполимерите, така и при обсъждане на резултатите.

Работната теза, целите и задачите са формулирани ясно. Проведените и представени в дисертацията изследвания, с оглед на поставените цел и задачи, могат да се обособят в няколко (четири) направления, а именно:

1. *Получаване на серия от полистирен-съ-полидиен предполимери със случаен състав, функционализирани с крайна хидроксилна група и с крайна бензилбромидна група,* които по-нататък да бъдат използвани за получаване на амфифилни блокови съполимери.
2. *Получаване на амфифилни блокови съполимери.* Синтезирани са две серии от амфифилни блокови съполимери с добре дефинирана структура и състав, изградени от постоянен хидрофобен блок от полистирен и хидрофилен блок от полиетер (полиоксиетилен и линеен полиглицидол) с различни дължина. Хидрофобният полистиренов блок е функционализиран с двойни връзки чрез включване на диенови звена (изопрен и бутадиен) по случаен начин.

а). *Получаване на амфифилни блокови съполимери, изградени от хидрофобен полистирен-съ-полидиен и хидрофилен полиетерен блок.* Синтезирани са полистирен-съ-полидиен-бл-полиоксиетилен амфифилни блокови съполимери с различна дължина на ПЕО блок:

-*чрез присъединяване на хидрофилен блок чрез анионна полимеризация на етиленов оксид,* като предполимерите, функционализирани с крайна хидроксилна група, се използват като макроинициатори за полимеризацията на етиленовия оксид. Методът позволява да се получат полимери с по-дълъг полиоксиетиленов блок;

-*чрез присъединяване на търговски полиетиленгликоли (метоксиполиетиленгликол с различна – 750, 2000 и 5000 Da) по реакцията на Williamson,* като се използват предполимерите, функционализирани с крайна бензил-бромидна група. Методът позволява получаване на блокови съполимери с точно определена дължина на ПЕО блок, съответстваща на използвания полиетиленгликол

б). *Получаване на амфибилни блокови съполимери полистирен-съ-полидиен-бл-полиглицидол* на базата на предварително получените блокови съполимери полистирен-съ-полидиен-бл-полиетоксиетилглицидолов етер чрез освобождаване на защитната група. Блоковите съполимери полистирен-съ-полидиен-бл-полиетоксиетилглицидолов етер са синтезирани като са използвани предполимери с крайна хидроксилна група и също предварително получен етоксietiлглицидолов етер (защитен глицидол, позволяващ да се получи линеен полиглицидол).

3. *Агрегиране на блоковите съполимери в разтвор*. Получени са нано- и микро-структури в резултат на самоасоцииране на блоковите съполимери чрез директно разтваряне в:

- а). органичен разтворител, общ за двата блока и
- б). смес от органичен разтворител и вода.

4. *Стабилизиране на получените частици*. Стабилизирането на получените частици е постигнато чрез омрежване при:

- а). облъчване с γ -лъчи на полимерни разтвори в общ органичен разтворител и смес от органичен разтворител и вода;
- б). облъчване с УВ светлина на полимерни разтвори в общ органичен разтворител и смес от органичен разтворител и вода, в присъствие на фотоинициатор (4-бензоил-бензил триметил амониев хлорид).

Композиционният състав и микроструктурата на двете получени серии амфибилни блокови съполимери (както и на предполимерите) са охарактеризирани чрез ^1H ЯМР спектроскопия, а молекулно масовите характеристики чрез ^1H ЯМР, СРС и ГПХ. Установени са вида на свързване на ПД и процентният дял на всяко от тях. Тези данни за начина на свързване на ПД звена се използват при интерпретирането на процесите, протичащи при стабилизирането на полимерните агрегати.

Получаването на агрегатните структури и тяхното охарактеризиране е направено убедително, чрез използване на подходящи методи за охарактеризиране (турбидиметрични измервания, ТЕМ, СЕМ, ДРС). От ПС-сл-ПД-бл-ПЕО са получени различни по форма и размер полимерни нано- и микро-частици, формата и размерите, на които зависят от съдържанието на хидрофилен компонент (ПЕО блок) в състава на съполимера, (с увеличаване на дължината на ПЕО блока размерът на агрегатите нараства, а формата се променя от сферична в цилиндрична и от цилиндрична в ламелна), вида на използвания разтворител и съдържанието на съразтворител в системата.

От амфифилните ПС-сл-ПД-бл-ПГ блокови съполимери също са получени частици, които са доказани и изследвани чрез турбидиметрични измервания, ДРС, ТЕМ, СЕМ). Успешното синтезиране на амфифилни ПС-сл-ПД-бл-ПГ блокови съполимери, съдържащи линеен ПГ блок с различна дължина, е позволило чрез добавянето на разтворител, селективен за ПГ блок, да се обръща структурата (ядро/корона) на получените частици в желана посока. Постигнатата възможност за получаване на частици с обърната структура (която считам за съществен резултат), вследствие на добавена вода, е доказана убедително с ^1H ЯМР спектроскопия и турбидиметрични измервания, а формата и размерите на самите частици са изследвани с ДРС и СЕМ. Представените ^1H ЯМР спектри, получени чрез специфичен подбор на разтворители за провеждане на анализите не оставя никакво съмнение за обръщане на структурата ядро/корона на частиците.

Осъщественият и изучен процес на стабилизиране на полимерните агрегати е *оригинален* с това, че предварително в ПС блок са включени къси участъци от полидиен (бутадиенови и изопренови мономерни звена), разпределени по случаен начин. Те не променят съществено физикохимичните характеристики на ПС блок, но го функционализират чрез включване на двойни връзки (1,4-, 1,2- или 3,4- присъединяване на диеновите звена). Именно това функционализиране с двойни връзки, прави възможно стабилизирането на образуваните в разтвор полимерни агрегати чрез химическо омрежване. Процесът е добре охарактеризиран с адекватно подбрани методи и убедително интерпретиран. Полимерните частици, получени от ПС-сл-ПД-бл-ПЕО са стабилизирани успешно чрез облъчване с УВ светлина в присъствие на фотоинициатор и чрез радиационно омрежване с γ -лъчи. И при двата метода, на омрежване се подлагат разтвори на блоковите съполимери с предварително регистрирани, различни по размер и форма агрегати. Омрежването е изследвано и доказано чрез ^1H ЯМР, ИЧ-спектроскопия и СЕМ. Представените ^1H ЯМР спектри на SI2-PEO 8.8 К съполимер преди и след облъчване с УВ-лъчи ясно показват отсъствието на сигнали, характерни за протоните на двойните връзки ($\delta=4.7\text{-}5.6$ ppm) от изопреновите звена в ПС блок след омрежването. Намаляването на количеството на двойните връзки (1645 cm^{-1} и 890 cm^{-1}) е наблюдавано чрез ИЧ-спектроскопия, като спектрите са записвани също преди и след проведеното облъчване. Това дава основание на докторантката да направи извода, че реакцията на омрежване протича главно с участието на двойни връзки от диеновите звена в ПС блок с 3,4- присъединяване, за което са характерни посочените ивици на поглъщане. Стабилизацията на агрегатите е наблюдавана и със СЕМ, а размерите и морфологията на стабилизираните агрегати са определени чрез ДРС и ТЕМ. Съпоставянето на резултатите от СЕМ изображенията и

результатите от ДРС води до направения извод, че наблюдаваните на СЕМ изображения на частици са получени по време на процеса на омрежване.

Стабилизирането на получените в разтвор агрегати от ПС-сл-ПД-бл-ПГ блокови съполимери е осъществено чрез омрежване на ядрото и короната на частиците чрез облъчване с УВ светлина в присъствие на фотоинициатор. Получени са сферични частици с омрежена корона (в ТХФ и диоксан) и “screw-cut” мицели с омрежено ядро (в диоксан/вода или ТХФ/метанол). Реакцията на омрежване е проследена чрез ИЧ-спектроскопия. В спектрите, записани преди облъчване се наблюдават всички ивици, характерни за двойните връзки на диеновите звена (890 cm^{-1} и 1645 cm^{-1} за 3,4-присъединяване и 840 cm^{-1} и 1665 cm^{-1} за 1,4-цис и 1,4-транс присъединяване). Изчезването на ивицата при 1650 cm^{-1} и по-ниския интензитет на ивицата при 890 cm^{-1} насочва към реакция на омрежване, протичаща главно с участието на двойните връзки от диеновите звена с 3,4-присъединяване. Специално трябва да отбележа, че проследяването на интерпретацията е затруднено, поради изместената скала на представените ИЧ-спектри. Трудно ми е да преценя, дали изчезва абсорбционната ивица при 1665 cm^{-1} , характерна за 1,4-цис присъединяване или тази при 1650 cm^{-1} . Стабилизираните частици са изследвани със СЕМ и оразмерени с ДРС и ТЕМ.

При обсъждането на почти всички резултати, докторантката се стреми да намери физичната и физико-химична основа на явлениято като използва както литературни данни, така и данните за структурата на получените амфифилните блокови съполимери.

Основни резултати от проведените по дисертацията изследвания са отразени в 4 статии, 3 от които са излезли от печат (една в *Comptes rendus de l'Academie Bulgare des Sciences* 2007, 60 (6), 653, една в международно списание с импакт фактор (*Colloid and Polymer Science* 2010, 288 (7), 795), една в специализирано списание - *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy* 2010, 45 (3), 255 и една изпратена за печат в *Soft Matter* 2011 (излезли рецензии). Отпечатаната в *Comptes rendus de l'Academie Bulgare des Sciences* 2007 статия представя получаването на амфифилни ПС-сл-ПД-бл-ПЕО съполимери чрез анионна полимеризация на етилен оксид и предполимер от ПС-сл-ПД, функционализиран с крайна хидроксилна група. Изследвано е получаването на микро- и наночастици от разредени разтвори на получените съполимери в органичен и смес от органичен разтворител и вода и е представено охарактеризирането на тези частици с подходящи методи. Дискусията е добре аргументирана. Статията, отпечатана в раздела “Original contribution” в *Colloid and Polymer Science* 2010, представлява сериозно, задълбочено и добре аргументирано изследване върху стабилизирането на агрегати с желана морфология, получени от разредени разтвори на амфифилни ПС-сл-ПД-бл-полиетер

съполимери, с различна дължина на хидрофилния полиетерен блок, в органични и смес от органични разтворители с вода. Самите амфифилни полимери са две серии. Едната серия съполимери, в която хидрофилният блок е изграден от ПЕО, е синтезирана чрез анионна полимеризация на етилен оксид с макроинициатор предполимери ПС-сл-ПД, функционализирани с крайна хидроксилна група или по реакцията на Williamson между предполимери ПС-сл-ПД, функционализирани с крайна бензил бромидна група и търговски монометилполиетиленгликоли с различна мол. маса. Втората серия амфифилни блок съполимери ПС-сл-ПД-бл-ПГ е получена чрез анионна полимеризация на етоксietил глицидилов етер (защитен глицидол) и функционализирани с крайна хидроксилна група предполимери ПС-сл-ПД-ОН, с последващо освобождаване на защитената група. Стабилизирането на предварително регистрираните частици в разредени разтвори е осъществено чрез УВ-облъчване в присъствие на фотоинициатор или чрез γ -облъчване. Статията, отпечатан в Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy 2010 отново представя стабилизираните нано- и микрочастици с желана морфология, получени в разредени разтвори на серия от амфифилни блокови съполимери с хидрофобен блок с постоянна дължина (ПС-сл-ПД) и хидрофилен полиетерен блок с различна дължина, изграден от ПЕО и ПГ. Стабилизирането е осъществено по познатия вече начин - чрез УВ-облъчване в присъствие на фотоинициатор или чрез γ -облъчване. В две от статиите докторантката е първи автор, което е своеобразно доказателство за нейния принос в проведените изследвания.

Част от резултатите по дисертацията са представени в 5 научни съобщения на: една национална конференция по химия за студенти и докторанти (2008), един национален с международно участие симпозиум (2008), две постерни сесии "Младите учени в света на полимерите" (2008 и 2010) и една научна постерна сесия за млади учени (2010). За съжаление не са написани заглавията на представените съобщения и може само да се предполага, че те наистина касаят резултати от дисертацията.

Дисертационният труд представлява обширно, целенасочено и задълбочено изследване, плод на много знания и упорита експериментална работа.

Въпреки това, не мога да не отбележа допуснатите редица неточности както при написването на дисертацията, така и при интерпретирането на получените резултати:

-В Експерименталната част, Методи за анализ, сред описаните използвани методи за охарактеризиране, на стр. 51 параграф 6.10 е описана атомно-силова микроскопия, но по-нататък в получените резултати не е представено и дискутирано подобно изследване.

-На фиг. 4, стр. 58 е представена Zimm диаграма на SI2 предполимер и SI2-PEO блоков съполимер. Използваното съкратено изписване на предполимера и съполимера предполага, че PS е функционализиран с включване по случаен начин на изопренови звена. В подфигурния текст не е упомената дължината на PEO блок, но от дискусията се разбира, че тя е 14 K. Пак в дискусията към тази фигура на стр. 59, докторантката ни отправя към Таблица 2, макар че вероятно има предвид Табл. 7 на стр. 57, която представя молекулно-масовите характеристики на PS-сл-ПД-бл-PEO съполимерите. Докато Табл. 2, която е представена в литературния обзор на стр. 27, описва основните методи за охарактеризиране на мицелни системи. От Табл. 7 се вижда, че съполимерът, съдържащ PEO блок с 14 K е SB2-PEO 14 K, т.е. PS е модифициран с включване по случаен начин на бутадиенови, а не на изопренови звена.

-На стр. 61, при представянето на молекулно-масовите характеристики на синтезираната серия от съполимери, състоящи се от постоянен PS-сл-ПД блок и PEEGE блок с различна молекулна маса се твърди, че за разлика от съполимерите, съдържащи PEO блок, при PS-сл-ПД-бл-PEEGE съполимерите стойностите на бройните молекулните маси, определени чрез ГПХ отговарят на теоретично изчислените. Ако се разгледат, обаче, представените стойности в Табл. 8 се вижда, че има разлики в полза на определените чрез ГПХ мол. маси за съполимерите, в които PS е функционализиран с изопренови звена, включени по случаен начин от 1300 (SI1-PEEGE 3.5 K) и 6050 g/mol (SI2-PEEGE 0.55 K). При съполимерите, в които PS е функционализиран с включване по случаен начин на бутадиенови звена, може да се види обратно, разлика в полза на теоретично изчислената молекулна маса от 3700 g/mol (SB2-PEEGE 7.6 K).

-На стр. 61, при обяснението как е определена молекулната маса на PEEGE блоковете чрез ^1H ЯМР, има погрешна отправка за представените стойности към Таблица 10, каквато не съществува. Таблиците в дисертацията са само 8 и вероятно се има предвид именно Табл. 8.

-Смятам за уместно да отбележа, че в дискусията можеше да се обобщят резултатите за молекулната маса, определена чрез CPC (Таблица 7), образуваните агрегати, в зависимост от количеството добавена вода към органичния разтворител (фиг. 12) и промяната на морфологията на агрегатите с увеличаване на съдържанието на добавена вода (фиг. 13) за съполимера SI2-PEO 8.8 K. Връзката между тях можеше да обясни наблюдаваните «отклоненията» в поведението на този съполимер.

-На фиг 15, стр. 73 са представени ИЧ спектри на съполимер SI2-PEO 8.8 K преди и след облъчване с УВ светлина в присъствие на фотоинициатор, с цел омрежване по двойните връзки на изопреновите звена, включени по случаен начин в PS блок. Най-напред трябва да

се отбележи, че скалата е отместена и това силно затруднява проследяването на съпътстващата дискусия. Не мога да се съглася с твърдението, че реакцията на омрежване протича главно с участието на двойните връзки от изопреновите звена в 3,4- положение, защото има значително намаляване и на ивицата при 840 cm^{-1} , индикираща изчерпването и на двойните връзки в 1,4-транс позиция. Впрочем, в статията, публикувана в *Colloid and Polymer Science* 2010, 288 (7), 795, съвсем коректно е отбелязано че реакцията на УВ-омрежване протича главно с участието на изопреновите звена с двойни връзки в 3,4 и 1,4-цис (транс)позиция.

-Фигура 38 на стр. 94, представяща ИЧ спектри на съполимер SI1-PG 3.7 К преди и след УВ-облъчване в присъствие на фотоинициатор също е с изместена скала.

-На стр. 76 се изразява предположение, че наблюдаваната реорганизация в морфологията на агрегатите (от пръчковидна в сферична), под действие на УВ-светлина, получени в разтвор на съполимерите в органичен разтворител (ТХФ) може да се дължи на взаимодействие на използвания фотоинициатор с водоразтворимите ПЕО блоковете. Но фактът, че подобно реорганизиране на структурата, съпроводено с увеличаване и на размера на агрегатите е наблюдавано и при облъчване на съполимерните разтвори с γ -лъчи (т.е. без присъствие на фотоинициатор!) не е в полза на изказаното предположение. Очевидно, за наблюдаваната промяна е трябвало да се потърси друго обяснение.

-При написването на дисертацията са допуснати редица правописни, пунктоални и технически грешки, разменени страници в дисертацията и автореферата, които няма да обсъждам и които не намаляват значимостта на постигнатите резултати

Познавам докторантката като човек с подчертана отговорност и ангажираност към изследователската работа, която върши с голямо старание и желание. Създава впечатление на толерантен човек, с възможности за работа в колектив, което се потвърждава и от факта, че по време на докторантурата, инж. Еми Халаджова е участвала в работни колективи по 1 проект на Швейцарския фонд за научни изследвания (2005-2008 год.), два проекта на Националния фонд за научни изследвания (2005-2008 и 2008-2010) и един договор по схемата на безвъзмездна помощ, оперативна програма "Развитие на човешките ресурси" на Европейски социален фонд (2008-2010). Натрупаният изследователски опит, както и усвоените знания по време на докторантурата, предполагат възможности за развитие и самостоятелност в бъдещата изследователска работа на докторантката.

Заклучение

Дисертацията представлява системно, задълбочено и целенасочено изследване на високо научно ниво. Постигнати са редица резултати, обогатяващи знанията за зависимостта

на структурата и свойствата на амфифилните блокови съполимери от метода на получаване, както и условията за получаване на полимерни частици от тези съполимери в разтвор. Осъществена е чрез оригинален подход стабилизация на полимерните наночастици, с желана морфология, директно в разтвор чрез омрежване с участието на двойните връзки в диеновите звена от функционализирания с диени ПС блок. Другият съществен резултат е получаването на нано- и микрочастици от съполимерите, съдържащи линеен ПГ блок (ПС-сл-ПД-бл-ПГ), (което е изучено и представено в литературата в недостатъчна степен), както и постигнатата възможност за обръщане на структурата (ядро/корона) на тези частици в желана посока, чрез добавяне на подходящ селективен разтворител за избрания блок от съполимерите.

Несъмнените достойнства на дисертационния труд и изложеното в рецензията ми дават основание с убеденост да отсъдя положителна оценка на представената ми за рецензия дисертация за присъждане на научната и образователна степен “доктор” на инж. Еми Халаджова.

София
20.06.2011 г.

Рецензент: 
/доц. д-р М. Симеонова/