

РЕЦЕНЗИЯ

от

Проф. дхн Янко Димитриев

на дисертационен труд на тема

„Получаване, характеристика и приложение на биополимер –SiO₂
хибридни материали”

на докторант Надежда Георгиева Рангелова

научна специалност „Технология, механизация и автоматизация на целулозната
и хартиената промишленост”

Представеният ми за рецензиране дисертационен труд се отнася до синтеза на органично-неорганични хибридни материали. Това са нов тип материали, които станаха особено популярни в края на 20 век. Изследванията в тази област се развиват с много бързи темпове, тъй като възможностите за генериране на нови свойства чрез контролиране структурата на нано ниво и включването на органични и неорганични субстанции едновременно в един и същ материал предоставят неограничени възможности за генериране на различни полифункционални материали. За първи път такива изследвания са публикувани през 1984 г. от Авнир и Рейсфилт, които вграждат органични багрила в оксидни и силикатни гели, които в последствие се означават като нано композити. Други приоритетни изследвания са проведени от Шмит през 1985 г., който създава т.н. ормозили и ормокери, в които се създава здрава химична връзка между органичните и неорганични структурни единици. В периода 1990-1995 г. бяха публикувани редица изследвания от Попе и колектив, както и от японски автори върху т.н. „жива” керамика, която представлява биополимери (ситозан, желатин, алгенат) вградени в аморфна силикатна матрица. По този начин бяха създадени първите бионано композити. Хибридни материали на основата на неорганични компоненти бяха използвани за първи път от колектива на Ридел (1992), като прекурсори за създаването на огнеупорни безкислородни керамични материали. Както отбелязва Макензи през 2003 г. първият период с прилагането на зол-гелните технологии, може да се свърже с използването на алкоксиди, докато след 2000 г. (означен като втори етап) започва интензивното изучаване и използване на различни хибридни структури, което продължава и до днес.

В представения дисертационен труд особено внимание се обръща върху комбинирането на природни биополимери (пектин и метилцелулоза) и силициев двуокис. Така, че в тематично отношение реализираната изследователска програма, безспорно е много актуална и дава възможности за получаване на оригинални фундаментални резултати, както и за реализиране на конкретни приложения.

Докторантката Надежда Рангелова е извършила изследванията си като редовен докторант в периода 2006-2010 г. под ръководството на проф. д-н Санчи Ненкова и покойната Проф. Бисерка Самунева. Докторантката е завършила магистърска програма към катедра „Целулоза, хартия и полиграфия” на ХТМУ – София, а в момента е асистент към катедра „Основи на Химичната Технология”. По време на докторантурата е провела две научни специализации в Авейро, Португалия 2007 и Вилдау, Германия 2008 г.

Дисертацията е написана на 142 страници без приложенията, съдържа 120 фигури, обработени са 239 литературни източника, преобладаващата част от които са трудове публикувани след 2005 година. Трудът съдържа 6 раздела, в които са включени: литературния обзор, методиките за експериментиране, резултати и обща дискусия върху проведените изследвания. Дисертацията е написана въз основа на 5 публикации, от които 3 са в чуждестранни издания, а именно Cent. Eur. J. Chem. 2011 (импакт фактор 1), Bio Automation 2009 и Prosidings XVIII International Conference Bioencapsulation. Литературният обзор обхваща 47 страници, в който са разгледани принципите на зол-гел технология и е предоставена информация относно различните видове хибридни материали от вида биополимер/SiO₂. Направена е подробна литературна справка относно хибриди с участието на хитозан, алгинат, гуми, целулоза, протеини и др. Прави впечатление, че обзора е много добре илюстриран с подходящи схеми и фигури, относно основните реакции протичащи в хибридните материали. Той завършва с изводи, в които се подчертава, че взаимодействието между целулозни производни и силициев двуокис не са достатъчно изследвани, а за хибридни материали на основата пектин и SiO₂ отсъстват конкретни изследвания, от което произтичат основните цели и задачи на дисертационния труд. По този начин са организирани изследвания в една програма с подчертано приоритетен характер.

Извършените от докторантката оригинални изследвания са описани подробно в глава четвърта и пета. Реализирана е една голяма по обем изследователска работа. Извършени са редица лабораторни експерименти изискващи различна професионална подготовка. Особено внимание е отделено на вида неорганичен прекурсор, с който се

внося SiO_2 и е проследено как той влияе върху синтеза на хибридите. Използвани са подходящи методи за проследяване на различните взаимодействия и за структурно охарактеризиране на крайните продукти (Инфрарчервена спектроскопия, Ядреномагнитен резонанс, Рентгенофазов анализ, Термичен анализ, SEM, AFM). По този начин е представена достоверна информация за проведените експерименти и реално може да се оцени значимостта на получените резултати.

В системата пектин/ SiO_2 като суровини за получаване на зол от силициев двуокис са използвани тетраетоксисилан (TEOS), тетраметоксисилан (TMOS), етилтриметоксисилан (ETMS) и метилтриетоксисилан (MTES). С помощта на рентгенофазов анализ е доказана аморфната природа на хибридите. ИЧ-спектроскопията е приложена много успешно за доказване формирането на водородни връзки. Особено удачно е извършена деконволюция на спектрите в спектралната област $3000\text{--}3800\text{ cm}^{-1}$ за всеки един от използваните прекурсори. Този анализ прави резултатите много по-информативни. С ЯМР са потвърдени резултатите от ИЧ изследванията. С този метод е доказана различната степен на омрежване между пектина и силициевия двуокис в зависимост от състава, което може като доказателство за тенденцията към протичане на фазово разслояване. Преходът от една макрохомогенна аморфна структура към микрохетерогенна с неравномерно разпределени агрегати е визуализирано с помощта на SEM и AFM. В тази поредица от микроскопски наблюдения, които се отличават с много високо качество, като един интересен факт може да се отбележи, образуването на сферични агрегати най-вероятно от SiO_2 . Този резултат би могъл да се използва като един специфичен метод за създаване на нано частици със незначителна дисперсия по размери. Определени са оптималните концентрации от пектин, при които е реализирана най-голяма специфична повърхност на хибридните структури. Установено е, че термичното поведение и устойчивостта на хибридните материали се различават от това на чистия пектин (Фигури от 14 до 18). Пълното разграждане на хибрида дори и при 50 % пектин се измества с $120\text{ }^\circ\text{C}$. На основата на получените спектрални данни е предложен структурен модел за взаимодействието между пектиновата макромолекула и неорганичната SiO_2 мрежа (Фигури 19 и 20). Направени са правдоподобни предположения за формирането на мрежата чрез различни водородни връзки.

По аналогична схема са проведени изследванията в системата метилцелулоза/ SiO_2 . Аморфността е доказана с помощта на рентгенофазов анализ. Формирането на водородни връзки е установено с помощта на ИЧ-спектроскопия чрез

подходяща деконволюция на спектрите в областта 3000-3800 cm^{-1} . Прави впечатление, че в състави с участие на TEOS, значително се повишава термичната стабилност на хибридите. Със СЕМ и АФМ се установено, че за разлика от хибридите на основа пектина, увеличеното съдържание на метилцелулоза в тях води до повишаване гладкостта на хибридните материали, което много добре е илюстрирано с хистограмите показани на Фигура 100. От технологична гледна точка, това е един интересен резултат когато се цели получаването на тънки филми. Формирането на микрохетерогенна структура със сферични образувания е установено с помощта на СЕМ и АФМ, които се предполага, както и в предишния модел, че са изградени от SiO_2 . В разработените хипотетични модели за начина на омрежване отново се акцентира върху формирането на водородни връзки (Фигури 84 и 85), в които се прави опит да се разграничи влиянието на различните източници на SiO_2 върху омрежването.

Естествено продължение на проведените фундаментални експерименти за формирането на хибридни структури от системата биополимер/силициев двуокис са изследванията имащи приложен характер. Изучени са системно възможностите за използването на хибридните материали като матрица за имобилизация на дрожди с цел извличане на тежки метали (Cu и Cd йони) от разтвори. По този начин се правят опити за приложение на биосорбцията и биоаккумуляцията като един естествен и екологично чист метод за обработка на отпадъци. На този проблем е посветен отделен раздел в рамките на 15 страници, богато илюстриран с данни от проведените изследвания обработени в 20 фигури. Получените резултати са положителни както относно възможността за закрепване на имобилизираните клетки, така и относно количеството на извлечените йони. Предложени са подходящи комбинации от състави, чрез които е постигната висока сорбционна способност. Тези изследвания са стъпка към разработването на нови алтернативни методи за детоксикация и пречистване на отпадни води. Дисертационният труд завършва с обща дискусия, в която са анализирани и обобщени данните за специфичната роля на прекурсорите, възможностите за формиране на различни плътни и порьозни структури.

По важните приноси, които считам за съществени са следните:

- Получени са оригинални по състав аморфни хибридни материали с участието на пектин и метилцелулоза и са определени концентрационните граници на участващите компоненти, от които може да се направи преценка, че създадени оригинални хибридни структури.

- Самостоятелен принос представлява изясняване ролята на различните прекурсори на силициеви двуокис върху омрежването и свойствата на крайните продукти. Изяснена е специфичната роля на различните функционални групи върху омрежването.
- Запазването на термичната стабилност на хибридите в широк концентрационен интервал е един много важен резултат, който може да бъде обект на нови изследователски програми.
- Доказано е, че синтезираните хибриди могат да намерят приложение като матрици за извличане на медни и кадмиеви йони. Проведените в тази насока изследвания повишават значително значимостта на изследователския труд и са гаранция за едно бъдещо развитие на тази тематика.

Към представения труд нямам принципни забележки тъй като имах възможността да се запозная с тези изследвания в предварителната рецензия при представяне на работата в основното звено. Върху някои от получените резултати могат да се направят допълнителни коментари. Например:

1. В проведения спектрален анализ, който без съмнение отразява по един убедителен начин дълбочината на структурни изследвания, особено внимание се обръща на ивиците $3000\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$. Би било полезно да се направи една съпоставка и оценка на начина на омрежване чрез водородни връзки (в зависимост от състава и вида на прекурсора), не само по изместване на абсорбционните максимуми, но и чрез промяната на интензитета на ивиците центрирани около 3550 и 3460 cm^{-1} .

2. На стр. 55 е направена деконволюция на спектъра в областта $1000\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. Известно ли е на докторантката друга интерпретация освен посочената на наблюдаваните ивици в тази област и до колко тези данни от спектрите могат да се използват за структурни промени в хибридите?

3. Изследванията върху термичната стабилност на гелите може да бъде обект на специализирани бъдещи експерименти с оглед да се установи как влияе температурата върху деградацията на получените хибриди.

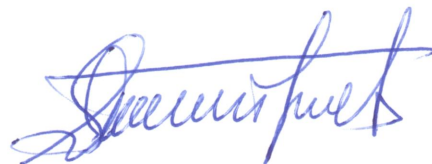
Личните ми впечатления от докторантката, които имам въз основа на запознаването ми с публикациите и дисертационния труд, както и с проведени дискусии са отлични. Считам, че образователната част от докторантурата е изпълнена перфектно, тъй като докторантката е усвоила редица нови структурни методи и е повишила професионалната си култура в няколко изследователски области. Очевидно тя може да организира самостоятелно изследвания в областта на хибридните материали

и е в състояние убедително и аргументирано да устоява своите тези. Големият брой експерименти показва, че тя е проявила упоритост и настойчивост за завършване на експериментите до успешен край и се отличава с трудолюбие.

Считам, че дисертационният труд напълно отговаря на изискванията за получаване на образователната и научна степен „доктор“ по специалността „Технология, механизация и автоматизация на целулозната и хартиената промишленост“. Реализирана е една комплексна научно-изследователска програма, която се характеризира с научни приноси свързани със създаването на оригинални хибридни (органично-неорганични) структури и научно-приложни приноси, свързани с приложението на получените материали за детоксикация на отпадни води. Препоръчвам на уважаемото жури да подкрепи с положителен вот обсъжданата дисертация и да присъди на инж. Надежда Георгиева Рангелова образователната и научна степен доктор.

07.03.2012

София



Проф. дхн Я. Димитриев