

Рецензия

на дисертационен труд

за придобиване на образователната и научна степен “доктор”

Автор: инж. Еми Радославова Халаджова

Тема: **”Стабилизирани полимерни нано- и микрочастици изградени от амфифилни поли(стирен-сл-диен)-бл-полиетер блокови съполимери”**

Рецензент: проф. дхн. Румяна Стефанова Величкова, ИП - БАН

Изследванията, отразени в дисертацията са в интензивно изучаваната през последното десетилетие област на получаване, моделиране и стабилизиране на полимерни наночастици. Интересът към тях в научен аспект се обуславя от стремежа да се установи корелация между асоциативните взаимодействия на полимерни системи с дефинирани молекулни характеристики (състав и структура) и вида на разтворителя и съразтворителя (поляриност, селективност, съвместимост). От друга страна, изяснените закономерности са основа за получаване и стабилизиране на желани морфологични структури с потенциално приложение. В този приложен аспект темата на дисертацията също е много актуална.

Инж. Е. Халаджова получава висшето си образование, инженер химик-магистър, специалност “Индустриална химия” в ХТМУ- София. През този период има възможност да повиши и разшири знанията си чрез стаж във Франция, където изработва и защитава дипломната си работа. Трудовият и стаж започва през 2008 г. като химик в Софарма, а от 2011 г. до днес работи като асистент в Лаборатория “Полимеризационни процеси”, ИП-БАН. Научните и интереси са в областта на анионната полимеризация, амфифилните съполимерни системи с характерните асоциативни отношения в разтвор и специфичните свойства на полимерните наночастици.

Основната цел на дисертационния труд е формулирана ясно и е насочена към изследване на възможностите за получаване на стабилизирани полимерни наночастици с желана морфология на основата на амфифилни

блокови съполимери. Набелязаните задачи конкретизират обектите и етапите на изследването.

1. Синтезиране и охарактеризиране на две серии амфифилни блокови съполимери: поли(стирен-сл-диен)-бл-полиоксиетилен и поли(стирен-сл-диен)-бл-полиглицидол.
2. Получаване на полимерни нано- и микрочастици с разнообразна форма и размери в зависимост от състава на съполимера, природата на разтворителя и начина на получаване.
3. Омрежване на получените нано- и микрочастици под въздействие на УВ светлина в присъствие на фотоинициатор или чрез радиационно облъчване.

Дисертацията е изложена на 109 страници, от които 35- литературен обзор, 8-експериментална част и 45- резултати и обсъждане. Онагледена е с 28 схеми, 40 фигури и 8 таблици. Библиографията включва 204 източника, като преобладаващата част от тях (70%) са публикувани през последните 15 години. Богатият литературен обзор е добре структуриран, написан е ясно, на хубав език. Направени са сравнително малко номенклатурни и технически грешки. Основателно е акцентирано върху методите за охарактеризиране на морфологията на полимерни мицелни системи и методиките за стабилизирането им. В обзора, би трябвало да се обсъдят характеристичните сигнали на полидиеновите изомери (метиленови и метинови групи) в различна среда, които често се препокриват. В редица случаи и чрез тях са доказани структурата и морфологията на продуктите.

Процесът на самоасоцииране, агрегиране и промените, които претърпяват асоциатите при промяна на параметрите на средата са многостранно изследвани. Целесъобразно и често в съчетание са използвани голям брой модерни методи и техники: ГПХ, ^1H ЯМР, ИЧ, СЕМ, ТЕМ, ДРС, СРС (метода на Зимм) и турбидиметрични измервания. Всеки параметър (състав, структура) е установен с помощта на повече от два метода, което прави резултатите убедителни, а сложната картина на агрегиране ясна.

Основните научни приноси на изследването, отразени в дисертацията, могат да бъдат обобщени и резюмирани, както са изложени по-долу.

- Насочено са синтезирани две серии дефинирани амфифилни диблокови съполимери изградени от постоянен хидрофобен полистиренов блок и отличаващ се по природа и дължина хидрофилен полиетерен блок. Използван е оригинален и много подходящ подход за функционализиране на съполимерите чрез включване на диенови звена със случайно разпределение в хидрофобния блок. Те осигуряват възможности за последващо стабилизиране (фиксиране) на очакваните надмолекулни структури, характерни за амфифилните съполимери. Подходът е приложен за първи път при слабо изучените полиглицидолови диблокови съполимери. Агрегационното отнасяне в разтвор на този силно хидрофилен и многофункционален съполимер е открило някои интересни особености, които подлежат на изясняване. Всички съполимери са резултат от многоетапни синтези, включващи богато разнообразие от полимеризации, модификации и присъединителни реакции. За синтезите на някои предполимери е ползван опита и методиката на колеги от водещи полимерни институти и университети. Това не омаложавя знанията и придобития опит, от докторантката. Те проличават при анализиране и тълкуване на данните получени с помощта на различните физикохимични методи.
- Съществен е научният принос на откритата сложна картина от разнообразни по форма и размери асоциати (агрегати) и тяхната зависимост от редица фактори. Природата и дължината на хидрофилния блок, съотношението между блоковете, вида на общия разтворител, и количеството на добавения селективен разтворител, променят и двата характерни параметъра, тъй като те се определят от взаимодействията полимер – разтворител и полимер – полимер. Установени са следните общи и за двете серии зависимости. С увеличаване на дължината на хидрофилния блок, при намаляване на полярността на общия разтворител или при добавяне на вода, размерът на агрегатите нараства, а формата им преминава от сферична през удължена до нееднородна (агломератна). Интересна и ценна информативна стойност има наблюдаваната “независимост” на формата и размера на полистирен-полиглицидоловите асоциати, съдържащи бутадиенови звена. Те запазват

постоянен наноразмер (100 нм), както при промяна на дължината на полиглицидоловия блок, така и при увеличаване на количеството добавена вода. С оглед на бъдещи потенциални приложения, би било добре интервалът на “ независимост” да бъде прецизиран. Обяснението, че тази особеност се дължи на гъвкавостта на бутадиеновите звена не е убедително. Гъвкавост биха имали само сегментите съдържащи 1,4 –дис изомерни форми, а спектрите показват главно 1, 2 – присъединяване.

- За първи път е изследвано отнасянето на амфифилни съполимери съдържащи силно хидрофилния полиглицидолов блок. Убедително, с помощта на изброените методи е доказано формирането на агрегати от типа ядро-корона. Опагледени и доказани са размерът, формата и морфологията на мицелите, съобразно предложен модел, характерен за асиметрични блокови съполимери. Умело и находчиво са използвани разнообразни, но подходящи селективни разтворители в различните методи. Чрез тях е доказана възможността сферичните звездовидни мицели да се обърнат в “crew-cut” асоциати. Най-ефектно доказателство за обръщане на структурата на мицелите предоставят ^1H ЯМР спектрите снети в подбраните разтворители. Би било добре да се анализират образци, които се отличават по състав и структура. За съжаление, точно тук има допуснати технически грешки, разминаване между подфигурен текст и формула над спектъра.
- Основната цел на изследването, установяване на възможностите за стабилизиране на наночастици с желана морфология е постигната. Всички предхождащи синтези на оригинално включения диенов сегмент, изучаването на процеса на асоцииране в разтвор и физикохимичното охарактеризиране са осъществени необходимите предпоставки за стабилизиране на наночастиците. Предложеният метод на фиксиране на морфологията чрез омрежване на диеновите сегменти, разположени между двата блока е ценен с това, че се провежда в разтвор. В зависимост от селективността на средата, може да се фиксира както ядрото, така и короната и то след постигане на желаната морфология. Омрежването чрез УВ облъчване в присъствие на фотоинициатор, води до получаване на стабилни, но по-големи по размер асоциати. В някои

случаи е наблюдавана реорганизация на агрегатите. Уточняване на тези явления, предполагам, че предстои в бъдещите изследвания.

Резултатите от изследванията са отразени в 4 статии в специализирани списания. Две от тях са отпечатани в списания с импакт фактор (Colloid. Polym. Sci., C. R. Acad. Bulg. Sci.), една в Списанието на ХТМУ и една е изпратена за печат.

Части от дисертацията са представени като доклад и 4 постерни съобщения на национални форуми. Докторантката е участвала при разработването на 4 проекта финансирани от международни (2 бр.) и национални (2 бр.) фондове за научни изследвания. Наградена е с грамота за достойно представяне в конкурса за наградата “Проф. Иван Шопов” на Съюза на химиците в България за 2011 г.

Съществени критични бележки към дисертацията нямам, а по-скоро препоръки и въпроси. Ще отбележа също някои пропуски и технически грешки.

1. Работата би спечелила много от обобщаващо сравнение между установените корелации на процесите на асоцииране при двата вида съполимери (прилики и специфични особености). Така и изводите биха били по-обобщаващи, а не накъсани, както сега.
2. Възможно ли е да се предположи как и кои от доказаните и охарактеризирани стабилни агрегати биха намерили приложение в развиващите се нанотехнологии?
3. Как обяснявате видимото противоречие в турбидиметричните криви, отразяващи втория скок (агрегирането) при добавянето на вода към ДМФ? При съполимерите с дълъг ПГ блок преходът се осъществява при 2-5%. Същият преход при продуктите с ПЕО протича чак при 9-13%.
4. Въпреки умелото ползване на възможностите на ^1H ЯМР спектроскопията има допуснати неточности и грешки:
-много общо и неточно е отбелязан интервала на характерните сигнали на диеновите звена. Не е отчетено възможното прекриване

както на метиленовите, така и на метиновите протони от различните изомерни форми на двата диена.

-на фигури 28 и 29 е представен спектърът на съполимер съдържащ изопренови звена, а в подфигурния текст е отбелязан бутадиен съдържащ съполимер, сигналите в спектъра трудно биха изяснили кое е вярно.

-стрелките, които отбелязват обсъжданите в текста сигнали (^1H ЯМР), или ивици (ИЧ спектри) често са силно изместени (фиг.14, 15 и 38)

-би било много информативно да се представи поне един разгънат спектър и при по-високо разрешение.

5. На няколко места като реагент е назован неправилно “тетрахлорометан” вместо участващия в реакцията “тетрабромометан”

6. Терминът “купелуване” би могъл да се замени с по-звучния и точен израз “свързване”, не звучи добре и изразът “кондициониране”.

7. Работата съдържа малко правописни и печатни грешки, но само някои ще отбележа:

-написано е смс и смт, вместо смт и смс

-вследствие е една дума

-липсва 63 стр.

Заклучение

Дисертационният труд се отличава с актуалност, оригиналност и перспективност. Докторантката е придобила умения, както в синтетичната работа, така и при използване и анализиране на данни от разнообразни физикохимични и спектрални изследвания. Резултатите от насоченото получаване на дефинирани полимерни наночастици с желана морфология имат принос към знанията за наноматериали и нанотехнологии.

Това категорично обосновава положителната ми оценка на дисертационния труд и положителното ми становище за придобиване на

образователната и научна степен “доктор” на инж. Еми Радославова
Халаджова.

Рецензент: 
/ проф. дхн. Румяна Ст. Величкова/