

Резюмета на основните резултати и научните приноси
в научните трудове на гл. ас. д-р Георги Евгениев Чернев кандидат в конкурс
за заемане на академичната длъжност „доцент” по научна специалност
5.10. Химични технологии (Технология на силикатите, свързващите вещества
и труднотопимите неметални материали),
обявен от ХТМУ, ДВ брой 35/08.05.2012 г.

Постигнатите основни резултати и приноси в научно-изследователската ми работа
могат да се групират в следните насоки:

1. Получаване на наноструктурирани хибридни материали за приложение в биотехнологията. Изучаване влиянието на вида на силициевия прекурсор и вида и количеството на органичната добавка върху структурата и свойствата им.

1.1. Проведени са системни изследвания върху получаването на силиций-съдържащи хибридни материали за приложение в биотехнологията като матрици за имобилизация на прокариотни и еукариотни клетки. Изучено е влиянието на вида на прекурсора за внасяне на SiO_2 , рН на средата и буферната среда върху процесите на наноструктурирането и активността на имобилизираните клетки. Чрез методите ИЧ, СЕМ, РФА, АФМ, ЕДС е доказано, че с участието на TEOS и TMOS синтезираните хибридни материали са от клас I, в които присъстват Ван дер валсови, водородни или електростатични взаимодействия, а при използване на прекурсори от вида ETMS, MTES и VTMS, синтезираните хибридни материали са от клас II, в които присъстват здрави ковалентни връзки между съответните компоненти. Процесите на самоорганизиране са по-силно изразени при хибридите от клас I, наблюдават се по-малки по размер и по-хомогенно разпределени структурни агрегати и частици. Размерът на наночастиците, изграждащи структурата, е в диапазон от 4 до 18 nm, а големината на агрегатите варира между 30 и 120 nm в зависимост от вида и количеството на използвания силициев прекурсор. Направен е анализ на грапавостта на синтезираните хибридни материали и е определена средната и максималната височина, съответно на наночастиците и на образувалите се агрегати [4, 6, 7, 21, 31, 34, 37].

1.2. Получени са нови данни за влиянието на вида и количеството на природни и синтетични органични добавки върху структурообразуването в хибридни материали. Проведени са системни изследвания относно изучаване влиянието на вида и количеството на органичния компонент върху процесите на структурообразуването, хомогенността, порестостта и възможностите за биотехнологично приложение [4].

Доказано е, че групата на природните полимери (карагенан, алгинат, желатин, хетерополизахарид, хитин, хитозан, агар, сефароза и други) в количество до 20 % към тетра-заместените силициеви прекурсори (TEOS, TMOS) не нарушава хомогенността и аморфността на получените материали. Изключение правят хибридите, съдържащи хитин и хитозан, в дифрактограмите на които са идентифицирани съответните органични съединения. От регистрираните дифракционни максимуми се установява, че е на лице протичането на процес на подреждане на структурните елементи, което се потвърждава и от изследванията на тези материали с помощта на AFM. Количеството на органичния компонент влияе съществено върху обемната повърхност и диаметър на порите във всички синтезирани системи. Наблюдава се тенденция към намаляване на обемната повърхност и размера на порите с увеличаване количеството на органичния компонент. При изследването на наноматериалите с участието на хитин и хитозан, се вижда, че с нарастване процента на органичния компонент обемната повърхност се увеличава, което най-вероятно е резултат от по-голямата порьозност на чистите хитин и хитозан [3, 10, 13, 14, 24, 27].

При участие на синтетични полимери (MMA, PMMA, НЕМА, РААG, РЕО и други) в концентрации до 20 % също не се нарушават хомогенността, аморфността и прозрачността на получените хибридни материали. Наблюдава се тенденция към намаляване на обемната повърхност и размера на порите с увеличаване количеството органичен компонент. Средната грапавост при отделните хибриди зависи от количеството органичен компонент и вида на SiO_2 - прекурсор използван при синтеза. Хибридите с участието на синтетични полимери променят средната си грапавост, като при използването на тетра-заместени силициеви прекурсори и 5 % органика тя е по-голяма в сравнение с тази при три-заместените и 5 % органика. Увеличаването на количеството органичен компонент до 20 % води до промяна на тази зависимост [17, 27, 28, 35, 38].

2. Приложение на хибридни материали като носители на различни биологични обекти.

Изучени са възможностите за приложение на зол-гелните хибридни биоматериали като матрици за имобилизация на различни биологични обекти. Проведени бяха изследвания върху възможностите за имобилизация на бактериални и гъбични клетки, микроводорасли и стволони клетки [22].

2.1. Доказано е, че бактериалните клетки след имобилизация в хибридни материали запазват жизнеността си. Получените биокатализатори успешно се включват в биодеградационния процес на различни нитрилни съединения. Най-подходящи от всички изпитани зол-гелни хибридни матрици, показали най-добра операционна стабилност и ензимна активност, са тези, синтезирани на основата на неорганичен прекурсор TMOS и 5% заместване с органичен полимер PAAG, както и матрицата синтезирана с участието на 5% карагенан. Постигнат е биодеградационен процес в реактор на токсичните съединения бензонитрил, 4-цианопиридин, фумаронитрил, като получените термостабилни биокатализатори показаха увеличена толерантност към нитрили и са подходящи за прилагане при биологично третиране на горещи отпадни води от различни производства, съдържащи такива съединения [1, 2, 8, 13, 21, 30].

2.2. Доказано е, че зол-гелните хибридни матрици могат да бъдат успешно приложени за имобилизация на гъбични щамове *Humicola lutea* 120-5, синтезираща ензима α -галактозидаза, и *Aspergillus awamori* K-1 продуцент на α -амилаза. От изпитаните зол-гелни матрици за имобилизация на щам *Humicola lutea* 120-5, най-подходяща за растежа и развитието на хифите, както и за продукцията на ензима α -галактозидаза е комбинацията тетра-заместен силициев прекурсор и полизахарид, синтезиран от синьо-зелени водорасли. Най-съществено влияние върху ензимната активност и операционната стабилност на системата оказват факторите: концентрация на споровата суспензия; съотношение между органичния и неорганичен компонент и продължителност на реинкубациите в полунепрекъснатия процес на култивиране [5, 8, 12, 23, 25, 99, 33, 36].

2.3. Изследвани са възможностите за имобилизиране на микроводорасли в неорганични и хибридни матрици. Получените резултати от изследването показаха, че от всички изпитани щамове за имобилизация най-удачно е използването на синьо-зелените и зелени водораслови щамове. Многообещаващите резултати от положителния ефект на полизахарида от тези водорасли върху имобилизирани в хибридни наноматрици бактерии и гъби насочва към включването му като органичен компонент в зол-гелни матрици и с други приложения. От прекурсорите за внасяне на SiO_2 в хибридите най-подходящ за имобилизиране на водораслови клетки е TEOS. Изпитването на хибридите с включени в тях клетки от водорасли показва най-добро акумулиране на Cu йони, когато в матриците са включени водорасли *Scenedesmus incrassatulus* и *Synechococcus nidulans* [11, 15, 18].

2.4. Проучени са възможностите за приложение на хибридни материали в системата SiO_2 -карагенан като носител за дълготрайно съхранение и транспорт на остеобластни клетки. Получените резултати за приложението на синтезираните материали доказаха, че хибридните матрици на основа на ETMS се характеризират с по-добра начална адхезия, но при дълготрайно съхранение по-подходящи за съхранение на остеобластите са хибридните материали на основа VTMS [32].

2.5. Синтезирани са хибридни материали в системата SiO_2 – Ca-алгинат с включени антибактериални елементи - Ag, Cu и Zn, и е изследвано тяхното влияние върху растежното поведение на микроводораслото *Chlorella keissleri*. Получените резултати показват, че наличието на антибактериалните елементи води до намаляване растежа на водорасловите клетки и до намаляване на пигментацията им. Най-добри свойства проявяват материалите, съдържащи Cu, при които растежът в сравнение с еталона намалява до 2,7 пъти [18, 26].

3. Синтез и структурно охарактеризиране на защитни покрития за метали и бетони

3.1. Успешно са синтезирани по зол-гелен път хомогенни прозрачни хибридни покрития в системите SiO_2 -MMA и SiO_2 -HEMA, проявяващи защитни антикорозионни свойства при нанасяне върху метали. Анализът на зависимостите между свойствата на синтезираните наноматериали и техния химичен състав, количествените съотношения и природата на

основните компоненти, както и от съществуващия при тях синергизъм се установи, че подходящи за синтеза на хибридните материали, съдържащи като основен компонент силициев диоксид са прекурсорите - ETMS, MTES и VTMS и органичен компонент MMA и НЕМА. Доказано е, че най-добри свойства проявяват покритията с прекурсор ETMS и органичен компонент MMA. С помощта на инфрачервена спектроскопия е установено присъствието на ивица около 1640 cm^{-1} отговаряща на двойната въглеродна връзка, което доказва отсъствието на полимеризация в MMA. Чрез SEM и AFM са определени размерите на структурните агрегатни единици. При всички синтезирани проби размерът на частиците варира от 5 до 15 nm, а размерът на различните самоорганизирани агрегати варира от 30 до 120 nm. От AFM изображенията е определена средната грапавост на синтезираните материали, която варира в диапазона от 0.28 до 6.81 nm. Определени са стойностите на средната (0.91-15.69 nm) и максималната височина (1.93-49.99 nm) на наночастиците и образувалите се агрегати. Резултатите, получени от тестовете за корозионна устойчивост, доказват повишаване на устойчивостта на металите в разтвор на Na_2SO_4 и много добра адхезия към подложката [17, 28].

3.2. Получени са аморфни хибридни покрития за нанасяне върху бетони в системата MTES-MMA с хомогенна гладка повърхност. С увеличаване съдържанието на органичния компонент структурата на покритията се уплътнява и се доказва наличието на наноразмерни частици и агрегати. Същевременно устойчивостта на опън при разцепване, мразоустойчивостта и изтриваемостта нарастват спрямо външни фактори. Най-висока износоустойчивост е характерна при покрития с участието на 20 % MMA, а най-голяма мразоустойчивост се наблюдава при покрития с 15% заместване на органичен компонент [38].

4. Изучаване влиянието на различни активни минерални добавки при производството на пуцоланов цимент и прилагане на нискотемпературен метод за синтез на клинкерни фази

4.1. Проведени са приоритетни изследвания върху получаване на пуцоланов цимент с участието на комбинация от природни минерални добавки (трас и зеолит) Доказано е, че увеличаването на процентното съдържание на зеолит за сметка на траса благоприятства

дифузията на водата и разтварянето на клинкерните компоненти благодарение на неговата микропореста структура и ускорява времето на свързване. Полученият пуцоланов цимент СЕМ II/В-Р с участие на зеолит се характеризира с високи физикомеханични показатели. Установено е, че якостите на натиск растат, както ранните, така и крайните с повишаването на зеолита за сметка на траса и достигат при 28 ден якостите на нулевият състав, без участие на пуцоланови добавки. Заместването на цимент със зеолит в количество до 30% води до намаляване себестойността на получавания пуцоланов цимент и намаляване на CO_2 емисиите отделени в атмосферата при производството на клинкер [19].

4.2. Изучено е фазообразуването в многокомпонентната система $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-CaSO}_4$. Установено е, че при температура 1100°C се образува сулфоферит ($\text{C}_4\text{F}_3\hat{\text{S}}$) устойчив в температурния интервал 1100 до 1150°C , над тази температура същия се разлага до C_2F и CaSO_4 . На основата на получените данни за устойчивостта на $\text{C}_4\text{F}_3\hat{\text{S}}$ при температури до 1150°C е синтезиран и сулфоалуминатен феритен клинкер с фазов състав $\text{C}_4\text{F}_3\hat{\text{S}}$, $\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$ и $\text{C}_5\text{S}_2\hat{\text{S}}$ стабилен до температура 1150°C . Над тази температура фазовия състав на клинкера се променя, фазите $\text{C}_4\text{F}_3\hat{\text{S}}$ и $\text{C}_5\text{S}_2\hat{\text{S}}$ се разпадат до C_2F , C_2S , CaSO_4 и CaO [20].

5. Синтез и структурно охарактеризиране на сегнетоелектрични наноматериали.

Синтезирани са сегнетоелектрични наноматериали в системата $\text{K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ и е изследван процеса на структурообразуване. Структурните характеристики на синтезираните наноматериали са определени с помощта на ЕДС, РФА, ИЧ, Раманова спектроскопия, СЕМ и AFM. Получените резултати доказват, че поучените материали запазват своята аморфна хомогенна структура при стайна температура при вариране процентното съотношение на оксидите. Изследванията с помощта на ИЧ и Раманова спектроскопия дават детайлна информация за силикатната структура и разпределението на хидроксилните групи. Структурните изследвания на повърхността показват наличието на равномерно разпределени структурни единици със специфична геометрия и размери от 200 до 500 nm. Доказано е, че морфологията на структурата във всички синтезирани материали е различна и зависи от химичния им състав [9].