

С Т А Н О В И Щ Е

върху дисертационен труд
за придобиване на образователна и научна степен *доктор*

Заглавие: Стабилизиранни полимерни нано- и микрочастици изградени от амфифилни поли(стирен-сл-диен)-бл-полиетер блокови съполимери

Автор: Еми Радославова Халаджова

Научни ръководители: доц. д-р Хр. Новаков и проф. д-тн Н. Дишовски

научна специалност: Химия на високомолекулните съединения
шифър: 01.05.06

Рецензент: доц. д-хн Станислав Рангелов, Институт по полимери – БАН,
ул. „Акад. Г. Бончев” бл. 103-А, София

Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Дисертационният труд е по тема, която напълно отговаря на научната специалност *Химия на високомолекулните съединения*, шифър 01.05.06. Написан е на 109 страници, съдържа 40 фигури, 8 таблици и 28 схеми и са използвани 204 литературни източника. Основава се на 4 научни публикации, 3 от които вече са отпечатани. Заглавието, както и Авторефератът, отговарят на съдържанието.

Структурата на дисертацията леко се отклонява от класическата в това, че тезата, целта и задачите са формулирани още в началото – след частта *Въведение* и преди *Литературния обзор*. Подобно разместване, според мен, е сполучливо, тъй като позволява насочване и канализиране на литературния обзор пряко към актуалната за дисертацията тема, което го прави стегнат и целенасочен, без да създава очаквания, които не са изпълнени. *Експерименталната част* е сравнително кратка, но от нея нищо не е спестено и читателят може да намери всички подробности за даден синтез, метод или използвана техника. Частта *Резултати и обсъждане* е строго базирана на четирите научни публикации по дисертацията. Направените изводи и заключения в последната част са адекватни, в съответствие с експерименталните факти и напълно подкрепени от тях. Като цяло, дисертацията е написана в добър научен стил, четете се без усилия и е увлекателна. В никакъв случай обаче не е елементарна. Дори напротив – тя провокира читателя, кара го да мисли, да се съмнява, извиква в съзнанието му факти, теории,

предположения, като всичко това не е слабост, а по-скоро придава многопластовост и дълбочина на работата.

Получаването на полимерни наноструктури е обект на интензивно изследване в световен мащаб вече повече от едно десетилетие. Тази област от познанието все още не е достигнала апогея си и продължава да привлича интереса не само на изследователите, но и на много, разнообразни както по размер, така и по предмет на дейност, индустриални предприятия и донори на науката. Интересът към полимерните наноструктури се дължи на качествената промяна на свойствата на полимерните материали при преминаване в наноразмерно състояние и на успешното им приложение в различни, от фармация и медицина до електроника и строителство, области. Получаването на разнообразни полимерни наноструктури обаче преминава през трудоемка синтетична работа, която е изключително отговорна, защото е пряко свързана с проектиране и програмиране на свойствата на наноструктурите. Ето защо синтезът на нови полимери и усъвършенстването на синтетичните и аналитичните методи привличат и ще продължат да привличат значителен интелектуален потенциал, благодарение на което станахме свидетели на възникване и разцвет на нови полимеризационни техники. Доминиращият научен проблем, върху който е насочено вниманието в настоящия дисертационен труд, е именно синтезът и охарактеризирането на нови полимери и получаването на нано- и микроразмерни частици от тях. В предвид на гореизложеното намирам, че темата и целта, както и проблематиката, са напълно съвременни. Съвременни и адекватни са и използваните методи и техники за провеждане на изследванията.

Характеристика и оценка на приносите

Научните приноси на дисертацията могат да се определят като *допълване и обогатяване на съществуваща научна област*. Те правилно са отразени в изводите и могат да се обобщят в:

- (1) усъвършенстване на контрола върху размер, морфология и стабилност на полимерни нано- и микроразмерни частици – от особена важност, тъй като по такъв начин могат да се програмират свойствата на получените от тях материали;
- (2) създаване на серия от съполимери, в които ПЕО е заменен с ПГ – полимер, който е перспективен не само поради наличието на хидроксилна група във всяко звено, предоставяща възможност за допълнително функционализиране, но и поради особените си свойства, много от които все още не добре изучени и познати;
- (3) стабилизиране на частиците чрез омрежване на ядрото или короната им – постигната е насоченост на омрежването в резултат на включване на изопренови или бутадиенови звена в полистиреновия блок;
- (4) реорганизиране на структурата, в резултат на промяна на качеството на разтворителя, при което веригите, изграждащи ядрото и короната разменят местата си – особено интересен и перспективен подход за контролиране и „управление” на поведението на нано-размерни частици.

Критични бележки и коментари

Естествено, дисертационният труд не е лишен от пропуски и слабости, но е редно да подчертая, че те не са с фундаментален характер. Направените по-долу критични бележки и коментари представляват по-скоро препоръки, поводи/обекти за дискусия или по-различна интерпретация на експериментални факти и резултати, отколкото някакви сериозни възражения.

- (1) Последователността на течно-кристалните фази, така както са изобразени на Схема 6, стр. 18 е кубична – хексагонална – биконтинуална – ламеларна. На същата схема, представянето на „нормални” и „обърнати” структури, образувани от АВ диблоков съполимер с различни отношения между блоковете, не съответства на споменатите течно-кристални фази. Намирам неточност (в частност символа N_{agg}) в изписването на уравнението за равновесие между унимери и агрегати на стр. 19.
- (2) От първия пасаж на стр. 22 оставам с впечатлението, че терминът „screw-cut” представлява обединяващо наименование за сферични и цилиндрични мицели, весикюли и пр., което не е вярно.
- (3) Грешки и неточности в превода от оригиналната публикация предизвикват объркване на стр. 57-58, където са обяснени някои несъответствия между теоретичните и определените чрез ГПХ стойности на молекулните маси на съполимерите.
- (4) Диаграмите, представени на Фигура 4, стр. 58 са всъщност диаграми на Бери, а не диаграми на Зим.
- (5) Основен въпрос, на който не намерих еднозначен отговор, е образуват ли агрегати съполимерите на основата на ПЕО в тетраhydroфуран. Съвсем добросъвестно и искрено дисертантката е представила редица противоречащи си и взаимно отричащи се факти и резултати. Например, при ГПХ се образува мономолекулен мицел, а при изследванията на същите съполимери чрез статично светлоразсейване са регистрирани мицели и дори се наблюдава фазово разделяне (стр. 57-59, Таблица 7, Фигура 4), като и в двата случая става въпрос за едни и същи системи. На Фигура 8, стр. 66 са показани СЕМ снимки на агрегати, получени в тетраhydroфуран като дори се цитират размери на частиците, след което на стр. 68 следва признанието, че чрез динамично светлоразсейване не са били регистрирани агрегати („стойностите на хидродинамичните радиуси бяха значително по-ниски, като в някои случаи бе невъзможно да се определят”). Следващият аргумент е на Фигура 12, стр. 70, която представя мътноста на разтвори в тетраhydroфуран като функция от количеството на прибавената вода. Ако в изходния разтвор присъстваха агрегати с размери като цитираните (от порядъка на десетки и стотици нанометри), то опалесценцията, респективно мътноста, на тези разтвори би била значително по-висока. Вероятна причина за наблюдаваните разминавания може да е различната чувствителност на използваните техники и апаратура по отношение на присъствието и количеството на агрегати в разтвора, така както има (големи) несъответствия в литературата по отношение на стойностите на СМС,

определени по различни методи, на редица търговски и следователно често използвани в практиката повърхностно-активни вещества.

- (6) Не смятам, че е правилно достигането на плато на S-образните криви на фиг. 12, стр. 70 и фиг. 21, стр. 80 да се нарича „скок“.
- (7) Относно реорганизирането (обръщането) на структурата е редно да внесе едно уточнение преди да изложи своите резерви. В литературата условно е прието „обърнати“ частици да се наричат такива, при които хидрофилната част е в ядрото, хидрофобната – в короната, докато непрекъснатата фаза се състои от разтворител или среда, в която веригите, изграждащи короната се разтварят добре. Именно такива частици, т.е. „обърнати“ са изходните частици, описани от докторантката на стр. 86 – 92, към които започва да се добавя добър (вода или метанол) разтворител за блока изграждащ ядрото (полиглицидол). При прибавяне на достатъчно количество разтворител би следвало да се очаква обръщане на структурата и получаване на „нормални“ частици, които погрешно се наричат от докторантката „обърнати“. В случай на прибавяне на метанол няма съмнения, че това се случва, защото количеството на добавения метанол достига 100 – 200 % (Фиг. 34, стр. 91) и е достатъчно да изгради непрекъснатата фаза, в която да се образуват „нормалните“ частици в следствие на обръщане на изходните „обърнати“. В случая с добавянето на вода обаче оставам с впечатлението, че наблюдението се прекратява при прибавянето само на 10-ина % вода. Понеже такова количество вода е недостатъчно да изгради непрекъснатата фаза, смятам, че става въпрос за солубилизиране на вода в полиглицидоловите домени на „обърнатите“ частици и по-късно на получаване на фракция от емулсия масло-вода-масло (o/w/o), която всъщност е предшественик на „нормалните“ частици.

Заклучение

Дисертационният труд на Еми Халаджова се занимава с интересен и съвременен проблем. Той представлява добре оформено и завършено научно изследване. Проведено е на високо експериментално ниво, а резултатите са обсъдени критично и задълбочено с несъмненото участие на докторантката. Дисертационният труд показва, че Еми Халаджова притежава задълбочени теоретични и практически познания и способност за самостоятелни изследвания и аз убедено давам своята *положителна оценка*.

София, 20 май 2011 год.

Рецензент:

доц. дхн Станислав Рангелов