

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд „Модификация на поли (ε-капролактam) с флуорирани и полиетерни съединения“

представен от маг. инж. Мария Кирилова Кюлавска

за придобиване на образователната и научна степен „доктор“ по научната специалност „Химия на високомолекулните съединения“

Рецензент: проф. дхн Христо Борисов Цветанов, чл. кор. на БАН

Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидата: Маг. инж. Мария Кюлавска е възпитаник на ХТМУ София и е докторант на професор Роза Матева от 2004 г. Тя е специализирала в университета на Монтпелие (лаборатория на CNRS-ENSCM) през 2005 г. при д-р Амедури и проф. Г. Костов и за повече от 2 години в университета на Бристол, Великобритания при световно известния учен професор Косгроув. Очевидно е, че работата в реномирани лаборатории в чужбина е довела до разтегляне на времето до защитата, но и е допринесло съществено за нейната квалификация като учен-изследовател. Кюлавска е имала достъп и е работила с почти всички най-модерни методи за изследване на полимерите (NMR, FT-IR, TGA, DSC, UV-VIS и SEM). Работи успешно с много компютърни програми и владее френски и английски език. От 2011 г. Кюлавска е сътрудник на Института по полимери – БАН.

Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите:

Дисертационният труд от 156 страници съдържа 8 глави: въведение и цел, теоретична част, експериментална част, опитни резултати и дискусии, изводи, използвана литература, приложение и оригинални приноси.

Целта на дисертационния труд е да се синтезират и охарактеризират нови съполимери на ε-капролактam с вградени полиетерни и флуорсъдържащи съполимери. Тази тематика има дългогодишна история и е съществена част от изследванията на проф. дхн Роза Матева, ръководител на докторантката. В дадения случай, **използването на съполиетер от търговските марки „Плуроник“, както и включването на флуор-съдържащи съединения е напълно оригинална идея, която е осъществена за пръв път.** По конкретно, дисертационният труд на маг. инж. Мария Кюлавска е посветен на включването на „меки“ и „твърди“ сегменти

във веригата на поли(ε-капролактam). По този начин се очаква подобряване на някои механични свойства като еластичност и якост на удар в случаите на включване на „мек“ сегмент като съполиетер или повишаване на изнosoустойчивостта и твърдостта на материала след включване на „твърд“ сегмент като флуор-съдържащи съединения. Друга задача е синтезът на съполимер на хлоротрифлуоретилen с 3-изопропенил-α,α-диметилбензил изоцианат. Съполимерът съдържа във веригата си изоцианатни групи, които могат да бъдат успешно използвани за присаждане на поли(ε-капролактam).

Литературният обзор, наречен от докторантката „теоретична част“ е съставен от 3 части – анионна полимеризация на лактами, съполимеризация на лактами и флуор-съдържащи съединения. По първите две части нямам възражения – коректно са представени основните постижения в областта на полимерите и съполимерите на лактамите. Основните забележки са свързани с третата част от литературния преглед, които ще бъдат разгледани по-подробно в частта „Критични бележки и коментари“. Направен е, обаче, частичен обзор на литературата и в други глави на дисертационния труд като стр. 70-71 (4.I.B) както и стр. 106-107 (4.III.B).

Експерименталната част включва описание на използваните материали, методиките за синтез на съполимери и използваните методи за изследване на полимерите.

Резултатите и дискусията включват 3 части. В първата част се обсъжда получаването на макроактиватори на основата на ПЕО-ППО-ПЕО съполимер с търговска марка F68 и хексадекафлуоро-1,10-декандиол с последващ синтез на АБА блоков съполимер с външни блокове от поликапролактam и централен блок от активатора. Функционализацията на F68 и на хексадекафлуоро-1,10-декандиол се осъществява по познатия за групата на проф. Матева начин чрез добавяне на 2,4-толуиден диизоцианат в голям излишък. Активаторите се изследват с помощта на ЯМР и ИЧ спектроскопия. Това, което не е правено или най-малкото не е посочено е изчисляване на количественото съотношение между ароматните ядра на изоцианата и диола, за да бъде ясно доколко синтезът е успешен и дали активаторът съдържа две крайни изоцианатни групи. Във втората част е описано как хексадекафлуоро-1,10-декандиолът се превръща в макроактиватор чрез използване на търговския продукт бискапролактam

(СВС). Използването на СВС осигурява по-надежден синтез на добре дефиниран активатор, тъй като в случая с употребата на диизоцианат е възможно свързването на две или повече молекули от диола (поликондензация). Третата част е посветена на радикаловата съполимеризация на хлортрифлуоретилен и 3-изопропенил-а,а-диметилбензилизоцианат. Заглавието на раздела е неправилно, защото при съполимеризация съвсем очевидно изоцианатните групи не са „крайни“. Според изследванията на докторантката се получават алтерниращи съполимери, по което може да се спори. Важното е, че на практика са получени съполимери-макроактиватори, възможни прекурсори за получаването на гребеновиден съполимер с висящи групи от поликапролактam. За съжаление такива опити не са правени. Още по-лошо, липсва дискусия по тази нова възможност за синтез на силно разклонен поликапролактam. По тази причина този раздел е като „пришит“ към дисертационния труд.

Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд: На стр. 129 и 130 са направени 9 извода. Определено може да се каже, че макроактиваторите са нови, оригинални съединения, с които за пръв път са синтезирани АБА поликапролактамови съполимери, чиито блокове А са от поликапролактam, а Б е включеният в полимерната верига макроактиватор. Чрез използването на полиетера F68 като блок Б се постига гъвкавост на съполимера, а със включването на флуор-съдържащ Б блок – втвърдяване на полимерната структура. Логично, това води до съответни макар и малки изменения в степента на кристалност и термоустойчивостта на съполимера. Определен научен принос е успешното използване на бискапролактam при синтезиране на активаторите.

Оригинален научен принос е радикаловата съполимеризация на хлортрифлуоретилен и 3-изопропенил-а,а-диметилбензилизоцианат и установяването на склонността към алтерниране, независимо, че не е намерен подходящ начин за логично свързване на тези изследвания с по-предните.

Общото заключение е, че дисертационният труд съдържа научни резултати, които представляват оригинален принос в науката.

Съдържанието на автореферата и дисертационния труд са в пълно съответствие.

Мнение за публикациите на дисертантката по темата на дисертационния труд:

Маг. инж. Кюлавска се представя с една публикация "Unexpected Alternating Radical Copolymerization of Chlorotrifluoroethylene with 3-Isopropenyl- α,α' -dimethylbenzyl Isocyanate" с автори М. Кюлавска, Г. Костов, Б. Амедури и Р. Матева. Списанието е Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 48, 2681-2697 (2010). Списанието е на второ място по рейтинг (импакт фактор) сред водещите световни списания в областта на полимерната наука. Коментарът е излишен! Въпреки това изказвам известно съмнение относно начина на изследване поради ниските добиви, много ниските молекулни маси на съполимерите (най-често олигомери с мол. маса до 2000) и образуването на две фракции, едната от които не съдържа флуор-съдържащия мономер. Съвсем очевидно е участието на много странични реакции, най-вече на прекъсване или предаване на веригата. Друга публикация е подготвена за печат. На практика именно тази публикация съдържа основните резултати от дисертационния труд. Кюлавска е получила две първи награди на научни постерни сесии организирани от ХТМУ през 2006 и 2009 г.

Изискването според правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ, че **„дисертационният труд трябва да се основава най-малко на една научна публикация в списание с импакт-фактор”** е изпълнено.

Критични бележки и коментари:

1. Дисертационният труд изобилства с неправилни изрази и граматични грешки. Пълният член се използва в много случаи неправилно. Има случаи с изпускане на сказуемо (стр. 24). Казва се „номер” вместо „брой”, „сегменти” вместо „мономерни звена”, „индикира” вместо „показва”, „регион” вместо „област” и т.н. На стр. 16 се говори за „съприкосновение между две молекули” – по-добре е да се използва думата „взаимодействие”. Друг пример: стр. 20: „следващата точка” – по-добре „раздел”. Грешки в изписване на полимерите: „полипропиленгликол” и „полиоксипропилен” са едно и също. Бърка се означението –със със това на –блок-. Новосинтезираните съполимери са от типа АБА блок-съполимери, а се означават със –съ-. Съполимерите не са поли(ϵ CL-съ-Pluronic_{TDI}), а поли(ϵ CL-блок-Pluronic F68_{TDI} - блок - ϵ CL) .

Ако дисертантката е имала някакво основание за означаване със –со- би следвало да го обясни и защити. Има много неточни изрази като „повишаване техните повърхностни свойства“? Какво означава „ретардант“ (стр. 28) или „ретардантност“ (стр. 71) - понятия неизвестни в българския език. На стр. 40 се пише „забележително алтерниране“?, а на стр. 41 „мономери, съдържащи флуорирани вериги“. Стр. 44: „функционализиращи вещества“? „Pluronic“ не е мономер. На стр. 51 се говори за „размер на елемент“? На стр. 53 се пише „деутериран“ вместо „деутериран“, „конверсионни криви“ вместо „кинетични криви“ или „криви добив-време“. Не е превил изразът „плуроникови структури“, тъй като „плуроник“ е търговска марка, а в дисертационния труд е използван само един съполиетер F68. Много често се пише „кристалинност“ вместо „кристалност“. „хидролитна стабилност“ (стр. 71). Таблицата за токсичност (стр. 87) следва да се представи на български език. На стр. 88 се говори за „химията на СВС с найлони“??

2. *Забележки по литературния преглед:* Няма логична връзка между по-голямата част на литературния преглед и раздел 2.3. „Флуорсъдържащи съединения“. Защо в таблица 2.2. стр. 33 трябва да се представят Q-е стойностите на толкова много флуорирани мономери? Какъв е смисълът след като в дисертационния труд се ползва само един флуориран мономер? На стр. 42 – няма изводи, от които да следва логична връзка с предходните раздели.
3. *Забележки по експерименталната част:* В раздел 3.2.1. се вижда един общ недостатък за почти всички дисертационни трудове, ръководени от проф. Матева – няма анализ с гел-проникваща хроматография на вече функционализирани телехелни олигомери. Не може да е оправдание наличието на изоцианатни групи, защото преди анализа за да не пречи на хроматографския анализ те могат да се обработят много лесно, например с метанол за дезактивиране на изоцианатната група. **Това е принципен въпрос.** Освен гел-проникващата хроматография са важни и резултатите от ЯМР – съотношението между ароматните протони и протоните на полиетерните връзки. По същия начин от ИЧ спектроскопия може да се определи еднозначно, че само половината от изоцианатните групи са реагирали. „Молекулното сдвояване“ не води до омержен продукт.

4. В няколко таблици средната бройна молекулна маса се изчислява от данните за ЯМР. Доколкото ми е известно, методът позволява определяне на молекулни маси до 20000, а не за мол. маси от 300000! Това определено буди съмнение. Редно е, според мен, дисертантката да включи в таблиците точността на метода.
5. На стр. 68 е представен ТГА. Твърди се, че термичната деструкция започва от 175 °С. Това означава, че избраната температура на полимеризация от 180 °С не е подходяща.
6. На стр. 70 се говори за „еластифициране“ в резултат на включването на ПЕО-ППО-ПЕО. Как се доказва това твърдение?
7. 4.III. „Синтез на флуорирани съполимери, съдържащи крайни изоцианатни групи“ – заглавието е погрешно, защото при съполимеризация съвсем очевидно изоцианатните групи не са „крайни“. Освен това, никъде не се посочва защо се правят тези изследвания и каква е връзката им с останалата част на дисертационния труд.
Прегледът на извършеното показва следното: а) Не се посочва целта на това изследване и по-точно, че това е начинът да се „присадят поликапролактамни блокове. За съжаление няма и конкретни резултати по присаждане. Ако ги имаше, дисертационният труд щеше да бъде много по-компактен и да съдържа взаимосвързани резултати; б) Резултатите по съполимеризацията са неубедителни. В по-голямата част от изследванията се получават олигомери а дори и две фракции. Това обезсмисля обстойното изследване върху определянето на константите на съполимеризация и върху микроструктурата. На практика това е едно много полезно упражнение за докторантката, но резултатите са повече от съмнителни, защото е съвсем очевидно, че полимеризацията се съпровожда от много странични реакции на завършване и предаване на веригата, както и, че се получава втора фракция в която няма флуор-съдържащи мономерни звена.
8. Списъкът на цитатите не е направен съгласно един и същ принцип. Има цитати в които е включено названието на публикацията, в други пък са пропуснати много важни данни (напр.цитат 53 и цитат 264). Твърде много цитирания са за флуор-съдържащите съполимери. Тази част от дисертационния труд, обаче не е основната тежест на изследването.

Лични впечатления за дисертанта: маг. инж. Мария Кюлавска от една година работи в Института по полимери – БАН. Това ми позволи да имам лични впечатления върху нейната работа. Кюлавска е открита и много отговорна личност. Има авторитет сред колегите си. Проявява интерес към научните изследвания и професионално отношение към поставените задачи. За това определено и помага добитият опит във водещи лаборатории на Франция и Великобритания, както и владението на френски и английски език.

Заклучение: Дисертационният труд представлява системно и задълбочено изследване върху синтезирането на АБА блокови съполимери на поликапролактама включващ гъвкава и твърда връзка чрез средния Б блок.

Приносите на дисертацията за получаването на оригинални АБА блокови съполимери и професионалното изследване върху радикаловата съполимеризация на хлортрифлуоретилен и 3-изопропенил-а,а-диметилбензилизотиоцианат и установяването на склонността към алтерниране са основание за висока оценка на извършената изследователска работа.

В процеса на проведеното изследване Мария Кюлавска е използвала много и най-модерни физикохимични методи и е придобила умения в областта на полимерния синтез. По този начин тя се е изградила като един по-широко скроен специалист способен да отговори на предизвикателствата на модерната полимерна наука.

Всичко това ми дава пълно основание да препоръчам на членовете на Научното жури да подкрепят кандидатурата на маг. инж. Мария Кюлавска за придобиване на образователната и научната степен “Доктор”.

София, 24 март 2012 г.