

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд *“Модификация на поли(ε-капролактam) с флуорирани и полиетерни съединения”*

представен от инж. Мария Кирилова Кюлавска

за присъждане на научната и образователна степен “доктор”

по научната специалност “Химия на високомолекулните съединения”

Рецензент: доц. д-р Маргарита Йорданова Симеонова, ХТМУ, катедра “Полимерно инженерство”

Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидата: Инж. Мария Кирилова Кюлавска е родена в гр. Кюстендил, където е завършила природно математическа гимназия с разширено изучаване на химия, биология и английски език и с допълнителен език немски. От 1997 год. е студент в ХТМУ-София, където през 2002 год. се дипломира като инженер химик с квалификационно-образователна степен магистър в специалността “Полимерно инженерство”. От 2004 год. е зачислена като редовен докторант в катедра “Полимерно инженерство” на ХТМУ, с ръководител проф. дхн Роза Матева. По време на докторантурата си инж. Кюлавска е провела 18 месечен научен стаж по програма ЕРАЗЪМ в лабораторията по Макромолекулна химия в института Шарл Герхард, Монпелие, Франция под ръководството на проф. Бруно Амедури и проф. Георги Костов. От май 2006 до август 2008 год. е посещаващ докторант в Университета в Бристол, Великобритания, където работи по синтеза на нови полимерни материали при проф. Косгроув. Там са проведени и значителна част от изследванията по дисертацията. Престоят в посочените лаборатории обогатява значително експерименталните й умения в полимерния синтез и й дава възможност да усвои и използва редица методи за анализ на полимерите като NMR, FT-IR, TGA, DSC. Инж. Кюлавска притежава и значителни компютърни умения. От март 2011 год. работи в ИП на БАН.

Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите: Дисертацията е изложена на 156 страници, от които 31 – теоретична част, 12 – експериментална част и 73 – резултати и обсъждане, приложения и приноси. Съдържа 37 схеми, 36 фигури и 20 таблици. Отделно в приложения са изнесени 3 таблици и 6 фигури. Библиографията включва 319 източника, около 30% от които са публикувани през последните 10 години.

Целта на дисертационния труд на инж. Кюлавска е да се синтезират и охарактеризират нови съполимери на ε-капролактam с вградени полиетерни и флуорсъдържащи съполимери чрез активирана анионна съполимеризация.

По същество, осъществяването на тази цел представлява включване на „меки“ и „твърди“ сегменти във веригата на поли(ϵ -капролактam), което да доведе до подобряване на еластичността и якостта на удар или повишаване на изнoсоустойчивостта и твърдостта на материала, съответно.

Получаването на нови макроактиватори на активираната анионна съполимеризация на ϵ -капролактam с използване на търговски съполиетер Pluronic F68 и флуорсъдържащи съединения е една оригинална идея, осъществено за пръв път. Именно използването на тези макроактиватори, съдържащи крайни функционални изоцианатни (функционализиране с диизоцианатно съединение) и N-карбамоиллактamни завършващи групи (при използване на карбонил бис-капролактam), при провежданата анионна съполимеризация позволява получаването на линейни блокови съполимери на ϵ -капролактама, съдържащи „меки“ и „твърди“ сегменти (блокове), вградени между два блока от поли(ϵ -капролактam).

Синтезът на съполимер на хлоротрифлуоретилeн с 3-изопропенил- α,α -диметилбензил изоцианат чрез радикалова съполимеризация е друга задача на дисертацията, която също е реализирана за първи път. Интересният замисъл, за синтезирането на такъв съполимер, всъщност е една чудесна идея за използване на изоцианатните групи във веригата за присаждане на поли(ϵ -капролактam).

В глава 2. **Теоретична част** са разгледани: анионната полимеризация на лактами, съполимеризацията на лактами и флуорсъдържащи съединения. Докторантката е обобщила публикуваните в литературата данни, засягащи основните постижения при получаването на полимери и съполимери на лактамите. В частта, засягаща флуорсъдържащи съединения са разгледани предимствата и недостатъците на флуорираните полимери и основните теоретични понятия за радикаловата съполимеризация и този клас съполимери. Необходимо е да се отбележи, че е включен и частичен, „скрит“ литературен обзор в глава 4. Опитни резултати - стр. 70-71 (4.I.), стр. 87-90 (4.II) и стр. 104, 106-107 (4.III.), чрез който докторантката е подкрепила използваният синтетичен подход.

Глава 3. **Експериментална част** включва пълно описание на използваните материали, методиките за синтез на макроактиватори и съполимери, както и използваните методи за охарактеризиране на получените макроактиватори и съполимери: гравиметричен метод за определяне на добив, вискозиметричен метод за определяне на мол. маса, елементен анализ, GPC, определяне на константите на съполимеризация по

различни методи, определяне на Q и e параметрите, ^1H и ^{19}F ЯМР, ИЧ-спектроскопия, ТГА, ДСК и рентгеноструктурен анализ.

Глава 4. Опитни резултати и дискусия е разделена на 3 части, в съответствие с проведените изследвания. В първата част (4.I.) се обсъжда получаването на нови макроактиватори на основата на РЕО-РРО-РЕО блок съполимер (Pluronic F68) и хексадекафлуоро-1,10-декандиол, функционализирани с 2,4-толуен-диизоцианат, използван в излишък. Новосинтезираните макроактиватори са използвани при последващата анионна съполимеризация с ϵ -капролактама, инициирана от система Nylim [CLMgBr/CL] и се вграждат като «гъвкав» и «твърд» сегмент в съполимерната верига между блоковете от поли- ϵ -капролактама. Макроактиваторите са изследвани с ^1H и ^{19}F ЯМР и ИЧ спектроскопия, а получените съполимери чрез ^1H и ^{19}F ЯМР и ИЧ спектроскопия, ТГА, ДСК, рентгеноструктурен анализ, както и определяне на степента на превръщане и средните мол. маси на получените съполимери. Втората част (4.II) разглежда получаването на нов флуориран бифункционален макроактиватор на основата на хексадекафлуоро-1,10-декандиол чрез използване на търговския продукт карбонил бискапролактама, който е твърд, по-малко токсичен от диизоцианатите и не дава възможност за протичане на странични реакции. Получаването на макроактиватора е потвърдено чрез ^1H и ^{19}F ЯМР и ИЧ спектроскопия. Описано е и последващото получаване на блок съполимери с този макроактиватор, включен като «твърд» сегмент между блокове от поликапролактама. Самите съполимери са охарактеризирани и изследвани чрез описаните методи по част 4.I. В третата част (4.III) се разглежда радикаловата съполимеризация на хлортрифлуоретилен и 3-изопропенил- α,α -диметил-бензилизеоцианат, осъществена за първи път. Съполимерите са охарактеризирани със споменатите дотук методи, като са изчислени и константите на съполимеризация по различни методи и е направен опит за определяне на микроструктурата им. Интересно и много важно е да се отбележи, че получените съполимери могат да бъдат използвани като прекурсори за получаване на съполимери с присадени поликапролактамни вериги. Но тъй като свързаните с тази възможност изследвания не са включени в окончателната редакция на дисертационния труд, цялата трета част остава недооценена и трудно може да се свърже с общия контекст на работата.

Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд: Приносите по дисертацията са обобщени в 9 извода, представени на 2 страници (стр. 129 и 130). Използван е оригинален подход за получаване на нови макроактиватори, които са използвани за първи път едновременно и като изграждащи блокове при получаване на

блокови съполимери на ϵ -капролактam чрез активирана анионна съполимеризация. Чрез използването на макроактиватори на основата на полиетерния блоков съполимер Pluronic F68, между блоковете от поли- ϵ -капролактam се вграждат “гъвкави” сегменти. Използването на макроактиватори на основата на флуорсъдържащи мономерни пък, води до вграждането на “твърди” сегменти между блоковете от поли- ϵ -капролактама.

Успешното използване на карбонил бискапролактam при синтезиране на нов флуориран бифункционален мактиватор е осъществено за първи път и също е несъмнен научен пренос.

Осъществената за първи път радикалова съполимеризация на хлортрифлуоретилen и 3-изопропенил- α,α' -диметилбензилизотиоцианат, както и установяването на склонността към алтерниране на получения съполимер може да се оцени като един оригинален принос. В по-ранна, разширена редакция на дисертационния труд, представена при вътрешно разглеждане пред Катедрения съвет на катедра “Полимерно инженерство” за разкриване на процедура по защитата, тези изследвания бяха свързани логично с получаване на съполимери с ϵ -капролактam. За съжаление в окончателния вариант, вероятно поради препоръките за съкращаване на обема на дисертацията и недоглеждане, тези изследвания не са включени.

В заключение искам да отбележа, представеният дисертационен труд съдържа научни резултати, които могат да бъдат оценени като оригинален принос в науката.

Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд:

Съдържанието на автореферата съответства напълно на дисертационния труд.

Мнение за публикациите на дисертанта по темата на дисертационния труд:

Към документите по защитата, докторанта инж. Кюлавска е приложила една публикация “Unexpected Alternating Radical Copolymerization of Chlorotrifluoroethylene with 3-Isopropenyl- α,α' -dimethylbenzyl Isocyanate” (M. Kyulavska, G. Kostov, B. Ameduri, R. Mateva), отпечатана в Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry 48, 2681-2697 (2010) който е сред водещите научни издания в областта на полимерната наука. Публикацията обобщава основни резултати от проведените по дисертацията изследвания за получаване на съполимери на флуорсъдържащи мономерни с мономерни, съдържащи изотиоциатни групи чрез радикалова съполимеризация. Подобни съполимери, както вече бе отбелязано, предлагат редица интересни възможности за получаване на присадени съполимери, включително за присаждане на поли(ϵ -капролактam).

Подготвена и изпратена за печат е втора публикация "Synthesis, structure and behavior of new polycaprolactam copolymers based on poly(ethylene oxide)–poly(propylene

oxide)–poly(ethylene oxide) macroactivators derived from Pluronic block copolymers" (Mariya Kyulavska, R. Bryaskova, D. Bozukova, R. Mateva).

Инж. Кюлавска се е представила с две постерни участия в Научни постерни сесии на ХТМУ през 2006 и 2009 г., на които е отличена с първи награди.

Съгласно правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ, „дисертационният труд трябва да се основава най-малко на една научна публикация в списание с импакт-фактор“. С отпечатването на представената по-горе публикация, посоченото минимално изискване е изпълнено.

Критични бележки и коментари:

1. При написването на дисертацията са допуснати много правописни, пунктоални и технически грешки, допуска се несъгласуваност на отделни части на изреченията, които в детайли няма да обсъждам. Има недовършени изречения (стр. 50 и стр. 109).

2. Таблица 2.3, стр 37 и сравнителната таблица за свойствата на карбонил бискапролактан и диизоцианати от стр 87 са представени на английски език

4. На стр 46, заглавието на параграф 3.2.2. е “Метод за модифициране на телехелен олигомер Rf с карбонил бискапролактан CBC”, а в описанието е включен и “**мономер Pluronic**”. Неточностите са две, първо **Pluronic не е мономер** и второ никъде в работата не става дума за модифициран с CBC Pluronic, а само за Rf. На стр 47 отново се говори за съполимери, съдържащи определен процент **съмономер Pluronic F68**, а всъщност би следвало поли[CL-co-Pluronic_{TDI}] да бъде представен като блок съполимер; на стр 57 отново се говори за блок съполимерите Pluronic, използвани като **съмономерни** звена

5. На стр 55 при описване на условията на провеждане на ДСК е записано, че пробата се нагрява със скорост 10°C/мин и охлажда със скорост 100°C?! С каква скорост е охлаждадена пробата при ДСК?

6. Какъв е инициатора при получаване на съполимери на хлортрифлуоретилен с 3-изопропенил- α , α -диметилбензил изоцианат в Кариус тръби? (стр. 48)

7. Какъв е използваният разтворител при провеждане на свободно радикаловата съполимеризация за получаване на съполимери на хлортрифлуоретилен с 3-изопропенил- α , α -диметилбензил изоцианат в автоклав? (стр 48)

8. Какво представлява относителният вискозитет на полимерите ($\eta_{\text{отн}}$)? (на стр 50 отношението на времената на изтичане на чистия разтворител и на разтвора на полимера се представя като мярка за нарастване на вискозитета на разтвора за сметка на разтворения полимер!)

9. Фиг. 7.I.A.1 (стр. 149) представя зависимостта на вискозиметричната мол. маса на поли[ϵ -CL-co-Pluronic_{TDI}] съполимерите, получени с различна концентрация на макроактиватора PLF_{68TDI}, но там е отбелязана концентрация само 2 мас %.

10. Мерните единици са представени по различен начин: някъде на английски, другаде на български език.

11. В цитираните литературни източници има допуснати редица непълноти (лит. 53, 75 и 264 нямат пълна библиография, за цитирания патент (лит. 25) не е посочена година) или повторение под различни номера – 21 и 24). Няма единен подход при представяне на списъка с цитираните литературните източници.

12. Задачите и изводите можеше да бъдат формулирани по-прецизно и по-компактно.

Лични впечатления от дисертанта. Личните ми впечатления от инж. Мария Кюлавска са отлични. Това е един комуникативен, добре подготвен и отговорен млад човек. Може да работи самостоятелно и да намира адекватно решение на поставените задачи, като в същото време притежава и чувство за екипност екипност.

Заклучение: Дисертацията представлява задълбочено, системно и голямо по обхват изследване на високо научно ниво. Представеният материал надхвърля значително обема, необходим за една докторска дисертация.

Синтезирани са за първи път няколко нови, оригинални макроактиватора, които същевременно са използвани като изграждащи блокове при провеждане на анионната съполимеризация на ϵ -капролактam, в резултат на която са получени нови съполимери, съдържащи вградени “гъвкави” или “твърди” блокове.

За първи път са синтезирани чрез радикалова съполимеризация съполимери на хлортрифлуоретилen и 3-изопропенил- α,α -диметилбензилизотиоцианат, които проявяват склонност към алтерниране и предлагат възможности за получаване на присадени вериги от поликапролактam.

Получените предполимери (макроактиватори) и съполимери са охарактеризирани чрез адекватно подбрани, съвременни методи за анализ на полимери.

Несъмнените достойнства на дисертационния труд и изложеното в рецензията ми дават основание с увереност да предложа на членовете на Научното жури да подкрепят присъждането на образователната и научна степен “доктор” на инж. Мария Кюлавска

София, 02.04.2012 г.

Рецензент: 
/доц. д-р М. Симеонова/