

С Т А Н О В И Щ Е

Върху дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен
„доктор”

Автор: инж. Мария Кирилова Кюлавска

Тема: „Модификация на поли(ε-капролактam) с флуорирани и полиетерни съединения”

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

Изследванията отразени в дисертацията се вписват в съвременната тенденция за създаване на нови и разнообразни материали отговарящи на високи технологични изисквания. Подходът избран от авторите е много целесъобразен, тъй като включва модифициране на структурата и съответно свойствата на поли(ε-капролактam) – един от най-широко и разнопосочно използваните промишлени полимери. Темата на дисертационния труд е формулирана ясно и достатъчно общо, за да обхваща и двете части на изследването, а именно: i) модификация на поли(ε-капролактam) чрез вграждане на полиетерни и флуор съдържащи сегменти (блокове) и ii) получаване на съполимери (олигомери) съдържащи флуорни и изоцианатни заместители. Последните предоставят възможности за модифициране в желана посока чрез присаждане или омрежване. Задачите на дисертационната работа достатъчно точно конкретизират обектите и етапите на изследването.

Дисертационният труд е изложен на 156 страници, от които 42 – литературен обзор, 12 – експериментална част и 72 – резултати и обсъждане. Онагледен е с 38 схеми, 36 фигури и 21 таблици. Библиографията включва 319 източника, като преобладаващата част от тях са публикувани през последните 15 години. Литературният обзор обхваща достатъчно голяма и бих казала подходяща и полезна информация, но не е лишен от терминологични, стилистични и технически неточности и грешки. Анализът на литературните данни би могъл ясно да открие кои макроактиватори, продукти и взаимодействия са предмет на изследване за първи път в настоящия труд.

Експерименталната част и приложението (глава 7) дават пълна представа както за обема на синтетичната работа и охарактеризирането на продуктите, така и за големия брой изчислителни методи използвани за оценяване на характерните химични, кинетични, термодинамични и структурни параметри. Те, без съмнение, показват задълбочени познания в дадената област и са добра основа за бъдещи самостоятелни изследвания. Характерни за по-голямата част от дисертацията са

многоетапните синтези, при които се минава през бифункционални телехелни олигомери или съполимери отличаващи се по състав, структура и молекулярна маса. На тяхна основа чрез „in situ” образуване на макроактиватор се синтезира желаните поли(ε-капролактама) с включени във веригата му „меки” или „твърди” блокове. Дисертантката достатъчно убедително доказва протеклите взаимодействия и прецизно охарактеризира получените продукти с методи подходящи за дадения обект. Целесъобразно са използвани ^1H , ^{19}F ЯМР и ИЧ спектроскопия, вискозиметрия, ДСК, ТГА, и ШЪРР. Жалко, че са подценени възможностите на ГПХ, която би дала по-пълна картина на молекулномасовите характеристики на съполимерите и информация за отсъствие или наличие на диспропорциониращи странични реакции.

Резултатите от изследванията са изложени в различни подчасти, които тематично рязко са отделени, а би могло да са свързани чрез логичен и обоснован преход, който подчертава допълнителни възможности за модифициране на поли(ε-капролактама). В първата част резултатите разширяват и обогатяват знанията и възможностите на активираната анионна полимеризация на лактами, традиционна тематика на групата на проф. Матева. Синтезирани са нови ефективни макроактиватори и същевременно съмономер, чрез които могат да се променят (варират) някои физикохимични свойства на съполимерите. Във втората част са отразени резултатите върху радикаловата съполимеризация на флуорирани алкени с различни мономерни носещи заместители съдържащи изоцианатни групи, които неправилно навсякъде са назовани „крайни”. Жалко, че възможностите за присадителни реакции с тези съполимери не са илюстрирани в дисертационния труд.

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

- Синтезирани и охарактеризирани са нови представители на поли(ε-капролактама) с целенасочено модифицирани състав, структура и свойства чрез вграждане на полиетерни или перфлуорирани сегменти (предполимери) в полиамидната верига. Това е постигнато чрез използване на възможностите на активираната анионна съполимеризация. За пръв път са синтезирани и охарактеризирани бифункционални макроактиватори (прекурсори) на основата на интересни телехелни олигомери, а именно от функционализирания триблоков промишлено произвеждан „Pluronic” и от перфлуорирания диол. Чрез използване на флуоросъдържащите макроактиватори, които са едновременно и съмономер, за пръв път са синтезирани флуоросъдържащи съполимери на ε-капролактама. Убедително подчертано е предимството на метода за функционализиране чрез взаимодействие на перфлуорирания диол с 1,1 – карбонил бискапролактама – метод, при който се създава направо N-карбамоиллактамна крайна група. По този начин се избягва бавния индукционен период, по-малка е вероятността от протичането на нежелани странични реакции и експериментално се работи по-леко отколкото при традиционното функционализиране за създаване на крайни изоцианатни групи.

- Системно и прецизно са проследявани измененията в състава и/или свойствата на продуктите с реакционното време на всеки един от етапите на синтез. От функционализирането на олигомерите до изолирането на съполимерите са провеждани съобразно обекта и кинетични, спектрални (^1H , ^{19}F , ЯМР, ИЧ), вискозиметрични, термични, термогравиметрични и рентгеноструктурни анализи. За съжаление, не е имало възможност или е пренебрегнато изследването на молекулно-масовите характеристики чрез ГПХ. За някои продукти и етапи то би дало ценна и убедителна информация (особено за страничните реакции).
- Основната цел на изследването, модифициране на структурата и свойствата на поли(ϵ -капролактam) е постигната чрез вграждане на гъвкави или твърди сегменти. В зависимост от природата и количеството на вградения съполимерен сегмент са изменени основните калориметрични параметри, термичната стабилност и естествено степента на кристалност. Промяната е в очакваната и желана посока и в допустимите граници. Работата би спечелила много ако беше демонстрирано, че чрез подходяща модификация е възможно да се контролират якостните характеристики на съполимерите, а именно якост на удар, якост на опън, относително удължение при разрушаване, ъгъл на омекване, степен на водопоглъщане.
- За първи път е осъществена радикалова съполимеризация на флуорирани олефини с мономери съдържащи в заместителя реактивностоспособната изоцианатна група. Отсъствието на данни в литературата мотивира авторите да проведат предварително проучване върху възможностите за радикалова съполимеризация на няколко двойни мономери със споменатата по-горе структура. Пропускат, обаче да обосноват ясно защо, въпреки незадоволителните резултати, изследват взаимодействието на хлортрифлуоретилен с 3-изопропенил- α,α' – диметилбензил изоцианат. Пропускат да акцентират върху оригиналната и интересна възможност за модифициране на поли(ϵ -капролактam) чрез присаждане, естествено след оптимизиране на реакционните условия. Достойнствата на тази част от изследванията въпреки, че не са завършени са няколко. Първо, съобщава се за една неочаквана алтернираща радикалова съполимеризация, която убедително е доказана чрез спектрални и кинетични методи и която е цитирана като допълваща знанията в областта на полимерната наука. Второ, структурата на получените продукти е изследвана и доказана с професионален анализ на ^{19}F ЯМР спектри при много добра резолюция и с помощта на модерни изчислителни техники. Съществено е, че дисертантката се е запознала с тях, познава методите за анализ на сложни спектри, дори как се разграничават конфигурационни изомери и свързвания. Трето, ясно изразената тенденция към алтерниране убедително е доказана чрез проведен подробен анализ на състава на съполимерите, относителните реактивностоспособности на мономерите, съполимеризационните константи и параметри ($Q-e$ схемата), композиционната подредба (коефициент на протяжност) за различни състави и

степени на превръщане. Не мога да не отдам заслуженото на докторантката за тези съществени знания.

Резултатите на част от изследването са публикувани в 1 статия в J.Polym.Sci., Polym.Chem. – списание с импакт фактор, върху която има 1 отзив. Друга част е готова за публикуване.

Докторантката е спечелила две първи награди с постери на Научни сесии на ХТМУ-София.

Върху дисертацията има и следните въпроси и бележки:

1. Защо макроактиваторът на основата на Pluronic не е синтезиран и чрез СВС?
2. С какво се обясняват сравнително ниските добиви на модифицираните съполимери (50÷60%)?
3. Протичат ли, колко и какви реакции на предаване на веригата, които съпровождат взаимодействията, както при активираната анионна съполимеризация, така и при радикаловата?
4. В спектъра на СТМ-0, фигура 4.III.Б.6 е допусната неточност, като не е отбелязано отместването на сигналите.
5. Информацията от 4.III.Б.1. е много предварителна и би трябвало да се намерят оптималните условия, ако изследванията продължават в тази насока. Тук въпросите са много.
6. Дисертацията не е лишена от терминологични, стилистични и технически грешки.
7. Изводите са много конкретни, без необходимите обобщения и сравнения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертацията представлява актуално, обемно и прецизно проведено научно изследване с редица значими приноси.

Дисертантката е придобила ценни синтетични умения и широки, задълбочени знания при използване и анализиране на кинетични и спектрални изследвания.

Това категорично обосновава положителната ми оценка на дисертационния труд и положителното ми становище за придобиване на образователната и научна степен „доктор“ от инж. Мария Кирилова Кюлавска.

гр. София
22.03.2012 г.

Рецензент: 
/проф. дхн. Румяна Величкова/