

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за придобиване на образователна и научна степен „доктор” по научна специалност **5.10 Химични технологии** (Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални материали)

Автор на дисертационния труд: Мохаммед Елсаед Мохаммед Мохаммед Абдаллах

Тема на дисертационния труд: „Порести хибридни материали”

Рецензент: доц. д-р Людмила Владимирова Кабаиванова, ИМикБ, БАН, член на Научното жури със заповед: № Р-ОХ-377 на Ректора на ХТМУ

Рецензията е изготвена в съответствие с Правилника за прилагане на ЗРАСРБ на ХТМУ.

1. Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидата:

Кандидатът Мохаммед Елсаед Мохаммед Мохаммед Абдаллах, гражданин на Египет е роден на 01.09.1984 г. Образователната степен бакалавър химик е получил в родната си страна във факултета по науки на South Valley University. Магистърска степен със специалност “Силикатни материали”, получава през 2010 г. в Химикотехнологичен и Металургичен Университет, гр. София. За това му помага владенето на английски език, както и познания по български. Редовен докторант е в Катедра “Технология на силикатите” във Факултета по металургия и материалознание на същия Университет, като е завършил обучението си в срок и е взел успешно всички необходими изпити. По време на обучението си е успял да придобие нови експериментални умения и теоретични познания като специалист

изследовател в сектора “Фармацевтични продукти и медицински растения” към фирмата “Мерасо-Medifood”.

Изследователската работа, както и научните интереси на Мохаммед Елсаед Мохаммед Мохаммед Абдаллах са насочени в областта на материалознанието, включващи наноматериали, тяхното получаване и приложение, както и охарактеризирането им с използване на различни методи.

Прави впечатление активното участие на кандидата в конференции у нас и в чужбина (7 участия), касаещи тематиката на дисертационния труд.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите:

Дисертацията съдържа всички необходими раздели и е написана на 115 страници, съдържа 50 фигури, 13 таблици и 35 схеми. Цитирани са 246 литературни източника, по-голямата част от които са след 2000 година. Получените от докторанта резултати са пълно отразени в представения дисертационен труд.

Поставената цел е синтеза на тиол-функционализирани мезопорести органично-неорганични хибридни материали чрез съкондензация между различни прекурсори, която е постигната едновременно със задълбоченото им охарактеризиране. Направен е анализ на две системи, при синтеза на които е отчетено влиянието на промяна в различни параметри като типа и съотношението на използваните прекурсори и ефекта на добавките ксилен и KCl.

Темата на представения дисертационен труд е много актуална и с оригинален принос в науката. Мезопорестите хибридни материали са сравнително нова група, които са синтезирани по зол-гелен метод с използване на структуронасочващ агент. Те са основният обект на разработвания дисертационен труд. За тяхната значимост говори широкият спектър от възможности за приложението им като катализатори, сорбенти на тежки метали, сензори, носители за имобилизация на ензими, клетки, лекарствени препарати, в хроматографията и др.

Литературният обзор обосновава необходимостта от създаването на материали с определена структура и свойства и обяснява интереса към търсене на

нови техники и подходи за успешното им синтезиране. Много задълбочено са описани различни органо-неорганични хибридни материали на основата на Si и ролята им в технологията изобщо. Важно място е отделено на класификацията на хибридните материали и различните стратегии и подходи за синтез, в това число и съкондензациата. Разгледани са и повърхностно активните вещества като шаблони при синтеза на мезопорести материали. Комбинацията от неорганични и органични компоненти в хибридните материали, синтезирани по зол-гелен метод, осигурява уникални възможности за създаване на нови и запазване на съществуващи механични, електрически, физико-химични и оптични свойства по отношение на различни приложения. Едно от най-важните предимства на този нискотемпературен метод е възможността за запазване на органичната единица в процеса на синтез, контрол на микроструктурата, както и възможност за избор на подходящи прекурсори с различни функционални групи и висока чистота. По този начин се добавят нови и променят съществуващи свойства като хидрофобност, химична устойчивост, диелектрична константа и др. Това позволява създаване на материали с желана структура и свойства.

Съвременните структурни методи предоставят гъвкави възможности, за да бъде изследван всеки новосинтезиран материал. От тези възможности се е възползвал докторантът, като е провел множество анализи, след което е представил умело получените резултати и задълбочено ги е интерпретирал. Азот адсорбционни-десорбционни изотерми са използвани за определяне на специфичната повърхност, обема на порите и разпределението им по размер. Според получените изотерми, те са типични за мезопорестите материали (среден размер на порите между 2-50 nm). Хистерезисните криви на изследваните проби доказват, че до 57 mol% на тетрасулфид функционализирания прекурсор VTPTS те са тип H_2 и говорят за бутилкоподобна форма на порите. Над тази концентрация са с характерна форма на цепнатица. Това увеличение води и до настъпване на промени в специфичната повърхност и обема на порите.

Използвана е FT-IR спектроскопия за характеристика на връзките в синтезираните материали. Наличието на -Si-C-, -S-S- и -S-C- връзки доказват успешното инкорпориране на органофункционалната група в силициевата мрежа

при системата от прекурсори BTPTS и TEOS. С помощта на термогравиметричния анализ е определено влагосъдържанието, реакционната температура и стабилността на органичните групи като се доказва, че материалите са стабилни до 300 °C. Елементният анализ показва наличието сяра в пробите след процеса на екстракция, от което следва, че функционалните групи на BTPTS се запазват. Морфологията на гелите е изследвана със СЕМ. Резултатите от ^{29}Si MAS NMR и ^{13}C CP MAS NMR доказват високата степен на кондензация и свързване между прекурсорите, както и че синтезираните хибридни материали могат да бъдат отнесени към Клас II тиол-функционализирани хибриди. Съответните анализи са направени и на гелите, синтезирани на основата прекурсори с етокси и тетрасулфид-пропил функционални групи, разпределени в силициевата мрежа (в концентрации от 25-73mol%), с участие на Pluronic P123 като структуронасочващ агент. Установено е влиянието на количеството и съотношението на прекурсорите върху степента на кондензация (най-висока при съотношение BTESE/BTPTS = 38/62mol%), вида (до 52 mol% BTPTS, с бутилкоподобна форма, а над нея, подобни на цепатина) и размера на порите, който остава непроменен, а специфичната им повърхност намалява. Със същите анализи е проследено и влиянието на KCl и ксилена върху структурата.

Дисертационният труд представя създаването на желани хибридни продукти с определена структура, а от там и специфични свойства, което налага разбирането на протичащите химични процеси, както и условията и параметрите, влияещи върху технологията за тяхното получаване - количество и вид прекурсор, моларност на HCl, pH, влияние на KCl и ксилена.

3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд:

Представеният автореферат е в обем от 34 страници оформен е съгласно изискванията на Правилника за приложение на ЗРАСРБ и отразява напълно постигнатото в дисертационния труд..

4. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд:

Посочените от докторанта основни изводи от разработения дисертационен труд, смятам за основателни. Те допринасят за разясняване структурата и свойствата на синтезираните по зол-гелен метод хомогенни мезопорести хибридни материали с участие на тиолфункционализиран свързващ силсескиоксанен прекурсор (BTPTS) и TEOS в първата изучавана система и синтезирания за първи път хибриден материал с участието на два свързващи силсескиоксанни прекурсори с тетрасулфидна и етанова група в широк диапазон на концентрациите и съотношенията им и обогатяват съществуващата информация. Те могат да бъдат обобщени, както следва:

- Успешно са синтезирани хомогенни мезопорести хибридни материали чрез съкондензация между тетраетилортосиликат и тиолфункционализиран свързващ силсескиоксанен прекурсор BTPTS-Бис(триетоксисилилпропил)тетрасулфид в широк интервал от концентрации (от 16 до 62 mol%) в присъствието на структуронасочващ агент (Pluronic P123) и добавки (неорганична сол KCl и набъбващ агент ксилен).
- Получени са нови данни относно влиянието на редица фактори (количество тиолфункционализиран силсескиоксанен прекурсор, KCl и ксилен) върху температурната стабилност на хибридните гели, морфологичните и структурни промени в получените материали.
- Доказано е, че тиолфункционализираната органична свързваща група е стабилна по време на процесите на съкондензация и екстракция на сърфактанта и участва в образуването на крайната хибридна мрежа.
- Установено е също, че с увеличаване количеството на тиолфункционализирания силсескиоксанен прекурсор BTPTS-Бис(триетоксисилилпропил)тетрасулфид в състава, промените в

стойностите за специфична повърхност, обем и размер на порите са незначителни. Порите остават със същия размер до концентрация 50 mol% BTPTS. По-нататъчно увеличение на концентрацията му води до размер на порите в широк диапазон.

- За първи път са синтезирани хомогенни мезопорести хибридни материали чрез съкондензационна реакция на два свързващи силескиоксани прекурсори от типа Si-R-Si (R= тетрасулфид и етоксигрупи) в широк концентрационен диапазон в присъствие на структуронасочващ агент, ксилен и KCl.
- Дефинирани са реакционните условия и оптималното молно съотношение за осъществяване на съкондензационните реакции (BTESE/BTPTS =48/52 mol%), 2M HCl, Pluronic P123, в присъствие на KCl - 3.5 g и ксилен - 2.6 ml.
- С увеличаване количеството на BTPTS, температурната стабилност намалява, свързването се засилва при молно съотношение BTESE/BTPTS =38/62 mol%, специфичната повърхност и размера на порите са с близки стойности, формата на порите се трансформира от бутилкоподобна към наподобяваща цепнатина.
- Доказано е, че и двете органични свързващи групи (етоксигрупи и тетрасулфид-пропилна група) от двата силескиоксани прекурсори са интегрална част от крайната хибридна мрежа, което се потвърждава с FT-IR чрез присъствието на ивици, съответно при 2928, 1411 и 690 cm^{-1} , пикове при 12, 23, 42, 17 и 58 ppm при ^{13}C CP MAS NMR спектрите и увеличение на количеството сяра определено чрез елементен анализ.
- Добавките не оказват влияние на органичната свързваща група в структурата на крайния материал, но имат влияние върху степента на кондензация и формата на порите. KCl има по-силно влияние върху разпределението и размера на порите от набъбващия агент ксилен.
- Получените стойности за текстурални характеристики на хибридните гели от двете системи TEOS/BTPTS и BTESE/BTPTS са подобни до

други близки по вид материали, които успешно се използват в практиката като адсорбенти на органични бои или за имобилизация на ензими и медикаменти, като се отварят нови възможности за продължаване на изследванията и практическото им приложение в бъдеще.

5. Мнение за публикациите на дисертанта по темата на дисертационния труд:

Представеният дисертационен труд се основава на три научни публикации, една от които е в българското списание – Journal of Chemical Technology and Metallurgy, една в българското списание с Impact Factor = 0.32 - Bulgarian Chemical Communications и една в Journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies. Съгласно Правилника на ХТМУ за условията и реда за придобиване на образователната и научна степен „доктор”, чл. 11(4), количествените показатели в случая отговарят на изисквания минимум.

6. Критични бележки и коментари:

Нямам значителни забележки към дисертационния труд, с изключение на някои граматически и стилови грешки в представянето на дисертацията. Поставените цели и задачи са изпълнени и се вижда, че докторантът е представил достатъчно голям по обем материал, който е добре оформен и анализиран. Мохаммед Елсаед Мохаммед Мохаммед Абдаллах се представя като млад учен с много добра теоретична и практическа подготовка. Владеенето на съвременни методи за изследване, както и умелото методично поставяне на експериментите, са в основата на доброто интерпретиране на получените резултати. Ще си позволя да препоръчам на докторанта да разшири изследванията си върху практическото приложение на синтезираните от него хибридни мезопорести структури в бъдещата си работа по отношение възможностите за приложението им за имобилизация на някои биомолекули, лекарствени препарати и др., където тези материали биха изпълнявали важна функция.

7. Лични впечатления за дисертанта:

Запознах се с Мохаммед Елсаед Мохаммед Мохаммед Абдаллах при представянето на дисертационния му труд. Това не пречи да изразя положителното впечатление, с което останах след като се запознах с работата му и бях напълно удовлетворена от презентацията и отговорите на поставените въпроси.

8. Заключение

В заключение считам, че представеният ми за рецензиране дисертационен труд по обем, актуалност на тематиката, интересно научно изложение и отлично представяне на получените резултати и изводи, заедно с наукометричните данни, отговаря напълно на законовите изисквания според ЗРАСРБ и Правилника за условията и реда за придобиване на научни звания и заемане на академични длъжности в ХТМУ, София. Давам положителна оценка на дисертационния труд и убедено препоръчвам на членовете на Научното жури, да гласуват положително за присъждане на образователната и научна степен "ДОКТОР" на Мохаммед Елсаед Мохаммед Мохаммед Абдаллах по научната специалност 5.10 Химични технологии (Технология на силикатите, свързващите вещества и труднотопимите неметални материали).

София,

20.08.2015

Рецензент:

/доц. д-р Л. Кабаиванова/