

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд,
представен за присъждане на образователната и научна степен “доктор”
по научната специалност **5.10 „Химични технологии”**
(Технология на лакобояджийските материали и адхезиви)

на

Тема: Старееене на високоенергийни азотсъдържащи съединения и възможност за използване на получените продукти като адхезиви

Автор: инж. Милена Недкова

Научни ръководители:

проф. дтн Николай Дишовски

проф. дхн Иван Главчев

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

Дисертационният труд на инж. Милена Недкова е посветен на един актуален проблем, свързан със старееене на високоенергийни азотсъдържащи съединения и възможностите за използване на получените продукти като адхезиви. У нас, както и в целия свят, има натрупани огромни количества от неизползвани боеприпаси, чието съхранение и утилизация представлява проблем, криещ рискове за околната среда и хората. Ето защо познаването на процесите и настъпващите промени при съхранението, както и разработването на надеждни методи за контрол на процесите и промените при съхранение е от огромна практическа важност.

Тезата на изследването и целта на дисертационната работа са формулирани ясно и точно. Като обект на изследванията са избрани дълго време старели отпадни взривни вещества и барути.

Задачите за постигане на целта на дисертацията са конкретни и ясно формулирани. Те предполагат знания и умения в методите за анализ на физикохимичните свойства на отпадните взривни вещества и барути.

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

Инж. Милена Недкова получава висшето си образование, с образователно квалификационна степен инженер-химик магистър, през 1996 г. в Химикотехнологичния и металургичен университет, гр. София, факултет «Химични технологии» по специалността «Текстилна химия и технология». Дипломната ѝ работа е на тема «Изменение на физикохимичните показатели на вискозна коприна при багрено то ѝ с реактивни багрила».

Започва работа като секционен майстор/технолог в апретурно-багрилен цех, АД «Нистра» (1997-1999 г.). От 2001 г. работи като химик в ХТМУ, последователно към лаборатория по ЯМР (2001-2006 г.), лаборатория по силикатен анализ (2006-2009 г.) и лаборатория по молекулна спектроскопия – ФТ-ИЧ спектроскопия (от 2009 г. до момента).

Инж. Милена Недкова е зачислена като докторант на самостоятелна подготовка при катедра «Полимерно инженерство» по научната специалност 5.10. Химични технологии (Химична технология на лакобояджийските материали и адхезивите) през 2014 г. С решение на Факултетния съвет на Факултета по химични технологии е отчислена с право на защита, считано от 08.11.2016 г.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Дисертационният труд е изложен на 118 страници, от които 47 –литературен обзор, 4- опитна част и 51- опитни резултати, анализи и обсъждане. Онагледен е с 32 фигури и 34 таблици. Библиографията включва 106 литературни източника, около 23 % от които са публикувани през последните 10 години.

В *Литературния обзор* са разгледани взривните вещества, методите за анализ на тяхното стареене и възможностите за утилизация на отпадни взривни вещества. Представени са барутите и процесите, протичащи при стареенето им (деструкция, термо- и фотодеструкция, хидролизни процеси), както и свързаните с тях промени. Направен е преглед на спектралните методи за анализ на барути. Специално е разгледано стареенето на барути на основата на нитроцелулоза. Представена е кратка класификация на адхезивите.

Разделът *Опитна част* съдържа описание на използваните материали и техники, инструменталните методи за анализ, както и начина на работа.

Разделът *Резултати и дискусия* обхваща получените резултати от проведените изследвания и направените обобщения, представени и обсъдени на 51 страници и публикувани през последните 10 години.

онагледени с 32 фигури и 34 таблици. На много места, обаче, обсъждането на резултатите е смесено с повтаряне на литературния обзор. Вместо само позоваване на вече представените литературни източници, отново в детайли са описани условията, при които са получени резултатите, с които собствените резултати на докторантката са в съгласие или се различават. Резултатите от проведените изследвания са систематизирани в 3 части:

- изследване на дълго време старели нискомолекулни високоенергийни материали;
- изследване на дълго време старели барути;
- някои приложения на отпадните барути като адхезиви

В първата част дисертантката е потърсила подходящи характеристики за проследяване на стареенето на високоенергийни нискомолекулни материали от типа на ТД-50 и тетрил, което се свързва с намалената възможност за образуване на водородни връзки, поради настъпващите химичните промени в материалите при продължително съхранение. Въз основа на направеният анализ на литературата, като такива са избрани спектрални характеристики на УВ-ВИС (средни стойности на отместването ($\Delta\lambda$), $\Delta\lambda/C_1/C_n$ nm, $\Delta\lambda/\Delta C$) и ИЧ (стойностите на отместванията на абсорбционните максимуми ($\Delta\nu$), разликите в абсорбциите (ΔA) и стойностите на редуцираните полуширини ($\Delta h^{*}_{1/2}$) на абсорбционните максимуми) спектрите. За доказване надеждността на избраните характеристики, са обработвани собствени ИЧ спектри на различно време старели ТД-50 и тетрил, както и спектри на чист нестарял тетрил, публикувани в литературата. Акуратно са посочени литературните източници, от които са взети спектрите. Представените в дисертацията резултати от проведеното изследване показват, че избраните характеристики са подходящи за проследяване на стареенето на високоенергийни нискомолекулни материали от типа на ТД-50 и тетрил.

Във втората част са представени резултатите от проучванията върху стареенето на барути (едноосновни и двуосновни барути, пироксилин) след продължително съхранение. Изследвана е химическата промяна в барутите след съхранение, чрез определяне на съдържанието на N, C и H по стандартизирания метод на Лунге и на съвременен апарат за абсорбционните максимуми) спектрите. За доказване надеждността на избраните елементарен анализ. От съпоставка на получените резултати с тези от литературата се прави извода, че е необходимо добро хомогенизиране на пробите за получаване на представителни резултати, тъй като стареенето на едноосновните барути започва от външната повърхност навътре. За ИЧ спектрите на собствените проби и ИЧ спектри, публикувани в литературата са изчислявани по съответни уравнения абсорбции на

пиковите (A), редуцирани абсорбции A_n ($A_n = A / A_{bc}$) и A^* ($A^* = A / A_{max}$ или $A^* = A / A_{bc}$). Тъй като стойностите за площите (S) и A^* на различните ивици във ФТ-ИЧ спектрите на барутите имат сходни зависимости, дисертантката приема да работи само с A^* , които могат да се измерват при ивици и стъпала. Проучванията са проведени за A^* за ивиците и стъпалата около абсорбционния максимум на нитро групите при 1650 cm^{-1} , показващи че при едноосновните барути се наблюдават 4 ивици или ивици и стъпала, а при двуосновните барути и пироксилина - 5, в зависимост от годините на стареене.

Промените в молекулните маси на едноосновни барутите при стареене са проследявани чрез скорост на набъбване, максимална степен на набъбване и скоростна константа на набъбване в ацетон, които нарастват в процеса на стареене в резултат от намаляването на молекулните маси. С измерване на вискозиметричната молекулна маса в ацетонови разтвори е потвърдено, че тя намалява с напредване на процеса на стареене. Чрез ГПХ на образци от едноосновни барути се установява, че при съхранение дисперсността на нитроцелулозата нараства, в резултат от нарасналия брой нискомолекулни фракции при деструкция.

Тъй като азотното съдържание е свързано с топлината на изгаряне на барутите, са изследвани елементният анализ и термичното поведение на барути чрез термогравиметричен анализ и диференциалносканираща калориметрия. С нарастване времето на съхранение е установено намаление на азотното съдържание на барутите, което според дисертантката е резултат от образуване на amino групи или водородни атоми на мястото на $O-NO_2$ групите. Изчислените активиращи енергии и порадъка на реакцията на стареене дават основание на дисертантката да твърди, че стареенето се свързва не само с денитрация, но и накъсване на глюкозидните пръстени на нитроцелулозата, което е причина за появата на нискомолекулни фракции, подкрепено от изследванията за мол. маси и молекулно-масовото разпределение.

В третата част е представена възможност за приложение на отпадните барути като адхезиви за хартия. Въз основа на проведените изследвания с елементен анализ, термичен анализ, ФТИЧ спектроскопия, якостни изпитания е установена зависимост на якостните показатели на адхезива от времето на стареене. Якостните показатели на адхезивите, получени от по-малко старели барути са в голяма степен съпоставими с новополучени адхезиви на нитроцелуозна основа.

3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд

Авторефератът напълно съответства на дисертационния труд по отношение на получените резултати и тяхното анализиране. Съдържа всички необходими части: цели и задачи, използвани методи, получени основни резултати, изводи, заключения и списък на публикациите по дисертацията.

4. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд;

В дисертацията няма формулирани приноси, но основните резултати от проведените изследвания са обобщени в 6 извода, изложени на 1 страница.

В резултат от сравнителните проучвания на ИЧ спектри на нискомолекулни високоенергийни материали (ТД-50 и третил), старели 50 години и спектри от литературата на чист третил, авторите са извели подходящи характеристики за проследяване процеса на стареенето, каквито са стойностите на отместванията на абсорбционните максимуми ($\Delta\nu$), разликите в абсорбциите (ΔA) и стойностите на редуцираните полуширини ($\Delta h^{*}_{1/2}$) за абсорбционните максимуми на $-\text{NO}_2$. Посочените характеристики са свързани с намаление на съдържанието на кислород и азот в процеса на стареене на тези материали.

Чрез използване на набор от различни, допълващи се техники за изследване на стареенето на барути, авторите са стигнали до извода, че в процеса на стареене на барутите протича денитриране, съпътствано от разкъсване на кислородните мостове между гликозидните пръстени в нитроцелулозата, водещо до образуване на нискомолекулни фракции, понижаване на молекулните маси и нарастване на дисперсността.

Предложена е една възможност за приложение на отпадните барути като адхезиви за хартия с препоръката, за тази цел да се използват по-кратко време старели барути предвид установените промени в структурата и състава на нитроцелулозата в процеса на стареене.

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

Резултати от дисертацията са публикувани в 2 статии, от които 1 в международно списание с импакт фактор (*European Journal of Energetic Materials*) и 1 в специализирано научно списание (*Journal of Chemical Technology and Metallurgy*), 2 доклада, представени на международни семинари и отпечатани в пълен текст, и 1 постерно научно съобщение.

Дисертантката е първи автор в двете статии, което приемам като признание за водещата ѝ роля в проведените изследвания.

С това, дисертантката е изпълнила изискванията на Правилника на ХТМУ за присъждане на научни степени, съгласно чл. 11 т. 4 от който „дисертационният труд трябва да се основава най-малко на една научна публикация в списание с импакт-фактор или на две научни публикации в специализирани научни издания без импакт-фактор, или на три научни публикации в доклади на международни научни форуми, отпечатани в пълен текст в сборници с редактор”.

Извън публикациите по дисертацията, дисертантката е първи автор в 2 публикации в списание с импакт фактор, отнасящи се до проучвания на дълго време старели пропеленти (лит. 89 и 90) на база ИЧ спектроскопия, които подкрепят квалификацията ѝ в тази област.

6. Критични бележки и коментари

Езикът, на който е написана дисертацията не е добър. Допуснати са много технически грешки; липсва пунктуация; някои съкращения са въвеждани повече от веднъж или не са въведени при първото им споменаване в текста; не е уеднаквена значността на числата след десетичната запетая в някои таблици.

Изводите не са добре формулирани и биха могли да се обединят до 3.

Представянето на библиографията е небрежно, не е спазен единен стил на цитиране. Част от литературните източници са цитирани непълно (5, 12, 20, 21, 25, 64, 69-73, 103, 104) и трудно биха могли да се идентифицират, а други се повтарят под различни номера (18 и 51, 19 и 52, 46 и 48, 47 и 50).

Представените публикации по дисертацията не са част от библиографията и не би трябвало да се включват в листа от използваната литература.

Тези бележки не омаловажават извършената експериментална работа и по-скоро трябва да се възприемат като препоръки.

7. Лични впечатления за дисертанта

Познавам инж. Милена Недкова от 2008 г. От контактите си с нея съм останала с впечатление за един възпитан и коректен човек. В работата си като ИЧ спектроскопист се представя като прецизен специалист.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд се отличава с актуалност и с научно приложна стойност в областта на стареенето на високоенергийни азотсъдържащи съединения. Дисертантката е придобила знания и умения в областта на оценката на стареенето на високоенергийни азотсъдържащи съединения. Това обосновава положителната ми оценка на дисертацията и положителното ми становище за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ по научната специалност 5.10 „Химични технологии“ (Технология на лакобояджийските материали и адхезиви) на инж Милена Недкова

09.04.2017 год.

Подпис:

/доц. д-р М. Симеонова/

доц. д-р М. Симеонова /технология на лакобояджийските материали и адхезиви на инж Милена Недкова

доц. д-р М. Симеонова