

Р е ц е н з и я

на дисертационен труд за придобиване на образователна и научна степен

„ДОКТОР“

по научната специалност 5.10. „Химични технологии“
(Технология и преработка на пластмаси и стъклопласти)

Автор : инж. Андрей Барев Матев

Тема : „Стъклоусилени композитни материали на основата на полиуретанакрилатна водна дисперсия“

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

Дисертационният труд отразява изследвания върху възможностите за разработване на нови стъклоусилени композитни материали на основата на полиуретанакрилатна водна дисперсия. Темата е актуална както в приложно, така и в научно отношение. Привлекателна е с това, че структурата на усилените композити, а от нея и механичните им свойства, могат да бъдат зададени съобразно експлоатационните изисквания.

Целта на дисертацията и задачите са формулирани ясно, точно и конкретно, на основата на добре написан достатъчно подробен литературен обзор. Синтезирането и охарактеризирането на композита и сравняването на свойствата му с тези на доказани пазарни продукти е много добър подход. Той предполага изясняване на влиянието на разнообразните компоненти, на подхода и методите за получаване.

Инж. Андрей Барев Матев получава квалификационни степени „бакалавър“ (2013) и „магистър“ (2017) в ХТМУ – София, по специалностите „Материалознание“ и „Полимерни материали“. Дипломната му работа за получаване на магистърската степен на тема „Процеси на термоформоване на биополимерни композитни материали“ е изработена в Technische Hochschule Wildau с научни ръководители проф. д.т.н. Санчи

Ненкова и проф. д-р М. Херцог. Образованието, обучението и дори част от трудовия стаж на докторанта се осъществяват в двете учебни заведения. Притежава отлични знания по немски и английски език и компютърна грамотност.

Преглед на дисертационния труд

Дисертационният труд е изложен на 91 стр. от които 24 – литературен обзор, 15 – експериментална част и 34 – резултати и обсъждане. Съдържа 44 фигури, 8 таблици, 1 схема и 5 снимки на използваната апаратура. Библиографията включва 93 източника, вкл. 8 бр. патента, като основната част е публикувана през последните 15 години. Много целесъобразно в литературния обзор са отбелязани основните научни направления изучаващи взаимодействията между полимерната матрица и усилващите елементи и съвместители, които определят експлоатационните свойства. Обосновано акцентът е върху различните методи за получаване на вододиспергирани системи, включително смесени и такива с хибридна структура на дисперсните частици. Добре са разгледани полиуретановите влакна и композиционните материали втвърдяващи се при UV облъчване. Информацията предлагана от фирмите производителки, особено за обекта на дисертацията, са повече от оскъдни, което прави темата на дисертацията актуална и с приложна значимост. Като цяло, обзорът е написан ясно, стегнато, на хубав език, което не може да се каже за обсъждането на резултатите.

Експерименталната част традиционно дава информация за материалите, която е непълна, поради фирмена тайна. Мястото на схемата за синтез на изследваната ВДПУА, която много точно и прецизно е описана, би трябвало да е в основната част при резултатите, особено ако етапите са уточнени от автора. Цитати, обаче, няма. Процесите на изготвяне на композитите и стъклопластите са добре изложени, като е акцентирано върху методите за охарактеризиране и анализ на основните им физикомеханични и експлоатационни свойства. Използваният богат набор от подходяща апаратура и обсъждането на всеки параметър дават основание за достоверност на резултатите, но е желателно отбелязването на броя измервания.

Анализ на резултатите

Резултатите от изследването са обособени в три части, свързани с тезата за получаване на нови стъклоусилени композити с широк спектър от експлоатационни свойства:

1. Охарактеризиране на свойствата на получените ВДПУА олигомери.

2. Свойства и структура на UV- втвърдяващи се композити изготвени с ВДПУА олигомери.
3. Свойства на композити изготвени на основата на смесени полимерни матрици.

1. Основният обект за охарактеризиране и изследване в дисертацията е избран между четири вододиспергирани полиуретанакрилатни олигомера синтезирани с вариране на еквивалентното отношение на хидроксилните и изоцианатните групи. Изборът е направен на основата на редица показатели, а именно: еквивалентното съотношение на функционалните групи, оптималната концентрация на водния разтвор (30%),която влияе на разпределението на матрицата при изготвяне на композитите, стабилността на дисперсията и бързината на втвърдяване при облъчване с UV лъчение. Правилният избор е дал възможност на докторанта за първи път да сравни свойствата на композити охарактеризирани и изработени от синтезирания от него ВДПУА със свойствата на композити от фирмените продукти.

Протичането на полимеризационният процес и последващите реакции на втвърдяване и омрежване са проследени и доказани с помощта на ИЧ и UV спектри преди и след омрежване в резултат на UV облъчване. Естествено се акцентира на отсъствието на ивици за изоцианатни групи, на намаляването на ивицата на виниловите акрилатни групи и наличието на карбонилови и уретанови ивици. За сравнение са представени ИЧ спектрите на ВДПУА 2317 и ВДПУА 2689 преди и след UV облъчване. DSC кривите (представени само в автореферата) са информативни и показват, че термичните свойства на продуктите изготвени и от трите ВДПУА са близки.

Открити са някои общи съществени зависимости за стабилността на ВДПУА дисперсиите. Тя силно се влияе от средния размер на частиците, както като колоидна система, така и от възможността за образуване на двойни електрически слоеве между йонните компоненти(полиуретана и акрилата). Ефектът на вискозитета е противоречив и е необходимо да се търси оптималния. Ниският вискозитет по-лесно и по-равномерно се разпределя при изготвяне на ламинати, но може да окаже отрицателно влияние при сушенето и разпределението на матрицата.

2. Изследвани са свойствата на стъклоусилени композитни материали (ламинати) получени чрез ръчно нанасяне на вододиспергираните три вида олигомери (ВДПУА, ВДПУА 2317 и ВДПУА 2689) върху стъклени платове и последващи процеси на сушене, полимеризация и омрежване. Получените 9 бр. UV-втвърдени композиционни

материали се отличават по вида и обема на матрицата, а също по обема и теглото на усилващия агент. Изследвана е УВ пропускливостта през стъклени платове с различна дебелина (81, 163, 660 г/м²) и през някои композити и са направени редица изводи :

- най-висока е УВ пропускливостта през платовете с дебелина 81 г/м², която намалява с увеличаване на теглото на плата;
- при всички проби на композити се наблюдава увеличаване на УВ пропускливостта в областта 250-400 nm, която се ползва при изработване на УВ-втвърдените ламинати.

Системно са изследвани и сравнявани механичните свойства и морфологията на образците. Илюстрирано е, че не само размерът и масата на влакната и видът на матрицата, а цял комплекс от причини определят якостните показатели. От съществено значение са разпределението и подреждането на усилващия елемент - влакната, количеството свързващо вещество и омокрящата способност на матрицата. Лошото омокряне обикновено е причина за отсъствие на омерзване и лошо свързване на усилващия елемент с матрицата. Морфологията на композитите е добре представена и обсъдена с помощта на микроскопски снимки, илюстриращи образци с добра адхезия между компонентите и такива с недостатъчно омокряне и свързване. Подчертана е необходимостта от оптимизиране на редица технологични параметри – като температура на сушене, втвърдяване на тъмно след УВ облъчване, равномерно разпределение на влакната в матрицата. Влиянието на разнообразните фактори, вероятно е причина да не се наблюдава ясно изразена тенденция в измененията на механичните свойства при промяна на състава на матрицата.

3. За първи път са изготвени и изследвани стъклоусилени композити на основата на смесени водни дисперсии на ненаситена полиестерна смола (НПС) и ВДПУА 2317 в различно съотношение. Усилващият компонент е стъклен плат с тегло 81 или 163 г/ м². Представени са свойствата на смесените матрици в следния интервал: чиста ВДПУ, смес съдържаща 20, 40, 60, 80 % ВДПУА и чиста НПС. Предимството на този процес е по-краткото време на сушене и намалените стиренови емисии. Изготвените образци са охарактеризирани с ИЧ спектри, които са разчетени добре. Отбелязани са промените в интензитетите на ивиците за двойните връзки – акрилатната и тази на стирена. Указание за вероятно протичане на омерзване дава намаляването на интензитета на ивиците в интервала 978-890 cm⁻¹. Промените са потвърдени с ИЧ спектрите на НПС

преди и след втвърдяване. Не са търсени доказателства или характеристики за образуване на взаимнопроникващи мрежи.

Термограмите, изготвени на основата на смесените матрици имат две температури на встъкляване, характерни за твърдите и меките сегменти в полиуретанакрилатната матрица и несмесваемостта на компонентите на двете матрици. Анализът на DSC кривите показва, че реакцията на втвърдяване на НПС не е напълно завършена, но получените композити се отличават с много добра термична стабилност и разлагането им започва при температури над 250 °C.

Подчертани са образците (по състав на смесената матрица и вида на усилващия агент), които показват оптимални стойности за якост на опън и за модул на еластичност. Анализ на резултатите съчетавайки данните от фиг. 44 (стр. 75) и таблица 3 (стр. 37) е трудно и крайно неподходящо. Мога да се съглася, че решаващо е влиянието на омокрянето, свързано с количеството вода в матрицата. Но, в такъв случай би трябвало да се наблюдава известна закономерност или ясно изразена тенденция в измененията. Най-вероятно, наред с това влияние силно се отразяват процедурите на смесване и хомогенизиране, на сушене и втвърдяване в сложната процедура при изготвяне на композитите.

Интересни и много полезни са изследванията на якостта на разлепване на лепилния шев при опън. Изследвани са образци при състав на свързващото вещество, идентичен със състава на смесените полимерни матрици, а слепването на основата на епоксидни и ненаситени полимерни смоли. Данните имат определено съществена и полезна приложна стойност. Това, че има несъответствие, дори противоречие между оптималните стойности установени тук и оптимумите на механичните свойства при един и същ състав на образците не е много неочаквано. Условието на подготовка на образците, а вероятно и на изпитанията са различни. При разглеждане на стойностите за механичните свойства също отсъства ясна тенденция на измененията.

Основни приноси на дисертацията

Някои от приносите с научно-приложна и приложна значимост бяха отбелязани при анализа на получените резултати, които няма да повтарям. Само накратко ще обобща основните от тях.

1. Синтезиран и охарактеризиран е вододиспергиран полиуретанакрилатен олигомер, който се омерзва под действие на ултравиолетова светлина и свойствата му са аналогични с тези на промишлено произвежданите продукти.
2. За първи път са изработени, охарактеризирани и сравнени стъклоусилени композити на основата на синтезия олигомер и два от промишлено произвежданите и са втвърдени чрез УВ облъчване. Свойствата (термичнитеи оптималните механични) и на трите вида композити са съпоставими.
3. За първи път са изготвени, охарактеризирани и изследвани стъклоусилени композити на основата на смес на вододиспергирани полиуретанакрилатна и ненаситена полиестерна смола в различни съотношения. Предполагено е, че двата несмесваеми олигомера се омерзват независимо един от друг и образуват взаимнопроникваща мрежа.
4. Стъклоусилените композити, изготвени от смесени матрици от ВДПУА и НПС при оптимизиране на процесите и съотношенията на компонентите могат да имат редица по-добри физикохимични и експлоатационни свойства от тези, изготвени от еднородни матрици.
5. Несъмнен приложен принос има изясняването на редица зависимости на конкретни свойства на стъклоусилените композити от целия комплекс елементи при прилагане на УВ – технологията, която е удобна за бързи ремонтни дейности.

Публикации по темата на дисертацията

Резултатите от изследванията са отпечатани в 1 статия в IOSR Journal of Polymer and Textile Engineering (IOSR-JPTE) e-ISSN : 2348-0198-0181, Vol.4, Issue 2, Mar-Apr 2017, pp. 29-38. Други 2 статии са приети за печат в следните списания :

Journal of the Chemicals Institutes of Bulgarian Academy of Sciences and of the Union of Chemists in Bulgaria, Special Issue E, volume 49, 2017 (in press)

Journal of Chemical Technology and Metallurgy, 2017 (in press).

Критични бележки и коментари

Съществени забележки към дисертацията нямам. Някои въпроси, препоръки и терминологични неточности бяха споменати при обсъждането на резултатите. Ще спомена само по-второстепенните.

1. Как е доказан синергичният ефект на смесените матрици върху физикохимичните свойства на композитите.
2. Изразът „ полимеризационните реакции се изкривяват “ означава, че тези реакции протичат или се съпътстват от странични реакции.
3. „ Конвертирането на мономерите “ означава реакция на олигомеризация.
4. Не е обсъдено защо при ламинатите пропускливостта на УВ светлина се увеличава многократно и то стъпаловидно.
5. Печатна грешка ли е честото изписване на ВПДУА вместо ВДПУА.

Печатни, стилови и езикови грешки има, но оформянето на дисертацията е достатъчно прецизно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд представлява системно и обширно изследване с доказана научно-приложна стойност и нови, актуални научно-приложни приноси. Изследванията предлагат редица съществени изводи и установени зависимости в областта на стъклоусилените композити. Дисертантът е придобил знания и умения при охарактеризиране и анализиране на редица физикомеханични и физикохимични, свойства на продукти с практическа значимост и широк диапазон на приложение.

Това категорично обосновава положителната ми оценка на дисертацията и положителното ми становище за придобиване на образователната и научна степен „доктор“ на инж. Андрей Берев Матев.

Рецензент:

/ проф.д.н. Р. Величкова /