

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд *“Разработване на полиуретанови системи на база рециклат-полиестерполиоли с цел приложението им в обувната промишленост”*

представен от инж. *Марин Ангелов Бояджиев*

за присъждане на научната и образователна степен *“доктор”*

по научната специалност *“Технология на обувното производство”*

с научни ръководители :

доц. д-р Розета Евтимова (ХТМУ) и

проф. д.ест.н. Берендт ((University of Applied Sciences Wildau, Berlin, Germany)

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

Масовото замърсяване на околната среда с тонове отпадъци на основата на полиетилентерефталат (ПЕТ) се превръща в сериозен екологичен проблем в световен мащаб. Въпреки, че са разработвани различни методи за оползотворяване на тези отпадъци, сред най-големите производители на ПЕТ е наложен метода за химическото му рециклиране (гликолиза), с цел получаване на ароматни полиестер-полиоли (АПП), които да се влагат в производството на полиуретани. Методът, в прилагания до момента вид, не е достатъчно ефективен и се нуждае от оптимизиране както по отношение на технологията, така и по отношение на някои от използваните инженерни съоръжения (дестилационна-ректификационна колона). Именно в тези две важни посоки на оптимизиране на процеса за химическо рециклиране на ПЕТ чрез гликолиза, с цел получаване на стабилни АПП с нови специфични свойства и възможности за влагането им при разработване на полиуретанови материали с нови свойства, са насочени изследователските усилия на дисертанта, предмет на разглежданата дисертация.

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

Инж. Марин Ангелов Бояджиев е възпитаник на ХТМУ-София, където през 2003 год. се дипломира като инженер-химик с квалификационно-образователна степен “бакалавър” по специалността “Технология на обувното производство”, а през 2005 получава магистърска степен по специалността “Кожи и изделия от кожи”. Зачислен е като редовен докторант в катедра “Текстил и кожи” на ХТМУ, по научната специалност 02.12.08. Технология на

обувното производство, с ръководители доц. д-р Розета Ефимова и проф. д.ест.н Берендт от 01.07.2006 год.

От август 2005 год. до септември 2007 е работил като инженер-химик в Lausitzer Edelstahltechnik GmbH, Германия, където се е занимавал със синтез на нови материали на базата на рециклирани материали, синтез на полиуретани (твърди/меки пени, полиуретанови покрития и филми), композитни материали и рециклиране на полиетелентерефталат (ПЕТ). От октомври 2007 год. до септември 2009 год. вече е изследовател във Висшето техническо училище във Вилдау, Германия. Там работата му е свързана със синтез и охарактеризиране на полиоли за производство на пластмаси, разработване на пилотна инсталация (изчисления, проектиране на дестилационна колона, трансляция на процеса в 5 тонен реактор), проучване на катализатори за преестерификация на ПЕТ; производство на покрития и фолио. Това му дава възможност да се запознае и усвои редица методи за механични, термични и реологични изпитвания и химичен анализ на полимерите като ДСК, ДМА, FT-IR, определяне на хидроксилно, киселинно и аминно число. Инж. Бояджиев е натрупал и компютърни умения за работа с Microsoft Office и интернет.

Със заповед Р-ОХ-347/06.07.2012 год. на Ректора на ХТМУ, докторантът инж. Бояджиев е отчислен с право на защита, считано от 01.07.2012 год.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите:

Целта на дисертационния труд и произтичащите от нея задачи на изследването са формулирани ясно, точно и много конкретно.

Дисертацията е изложена на 133 страници, от които 2 стр. използвани съкращения, 2 стр. увод, 39 – литературен обзор, цел и задачи на дисертационната работа -2 стр., 50 страници експериментални резултати и тълкуване, изводите и приноси по дисертацията са изложени на 3 стр. Използваните уреди и апарати са отделени като Приложение 1 в частта Приложения. В Приложение 2 са представени използваните по време на работата материали, а в Приложение 3 – резултати от измервания с газ хроматограф с мас детектор. Приложение 4 включва изчисления на дестилационна колона (13 страници). Като Приложение 5 е представен протокол за изпитване на фолио от полиуретан на база рециклиран полиетилентерефталат от НЕСМАШИНЖЕНЕРИНГ ЕООД. Дисертацията съдържа 19 таблици и е онагледена с 22 фигури върху опитните резултати. Библиографията включва 108 източника, представени на 7 страници. Около една четвърт от тях (24%) са патентна литература, което е в съответствие с характера на провежданите изследвания.

Експерименталната работа по дисертацията е проведена във Висшето техническо училище във Вилдау (TH Wildau), Германия, където има натрупан значителен опит в рециклиране на полимерни отпадъци чрез химически методи и тяхното оползотворяване при получаването на нови материали.

Литературният обзор дава достатъчно добра и пълна представа за полиетилентерефталата – видове, химични реакции за получаване (механизъм, кинетика и катлиза), процеси за химично рециклиране, обоснована е необходимостта от изчисляване на дестилационна колона за процеса гликолиза. С оглед на формулираната цел и задачи, в обзора е отделено внимание и на химията на полиуретаните. Представено е изчисляването на еквивалентна изоцианатна и хидроксилна маса и изоцианатен индекс, основните компоненти за получаване на полиуретани. От използваните полиоли са разгледани полиетер-полиолите, заедно с най-важните им характеристики и полиестер-полиолите. Направен е преглед на използваните катализатори в производството на полиуретани. Доста подробно е разгледано получаването на покрития за кожи, изборът на технология за получаване на покритието, методи за нанасяне и използвани филмообразуватели, като специално внимание е отделено на полиуретаните като филмообразуватели. От направения критичен анализ и оценка на литературните данни за състоянието на проблема за получаване и изследване на полиуретанови покрития на базата на ароматни рециклат-полиоли, докторантът е извел и формулирал основната цел на провежданите изследвания в дисертацията си.

Разделът «Експериментални резултати и тълкуване» дава представа за огромния обем експериментална работа по уточняване на подходяща рецептура за получаване на стабилни ароматни полиестер-полиоли при химичното рециклиране на отпадъци на база ПЕТ чрез гликолиза, подходящи за провеждане на по-нататъшни изследвания. Той включва изследване на влиянието на нискомолекулни полиоли с вторични групи върху структурата на линейни ароматни полиестер-полиоли; изследване и избор на подходящи катализатори, осигуряващи пълно и бързо протичане на процесите естерификация и преестерификация; изследване влиянието на количеството на алифатния естер върху стабилността на получените рециклат-полиоли и върху последвалия процес трансестерификация; получаване на стабилни рециклат-полиоли със зададено хидроксилно число от 240 mgKOH/g, обуславящо използването им за получаване на твърди и меки полиуретанови системи. Значителна по обем инженерна работа е свързана с изчисляване и построяване на дестилационна колона, която включва изчисляване на диаметър, височина и подходяща работна повърхност на колоната. Работено е върху мащабиране на процеса и внедряване

на химическите процеси, с доказана икономическа и екологична значимост, в производството чрез провеждане на редица експерименти в реактори с различен обем (90 литров и 800 литров) и внедряване в производствен 5 тонен и 40 тонен реактор. Проведена е и целенасочена експериментална работа по разработване на различни полиуретанови системи, подходящи за различни приложения.

Получаваните в процеса на работа линейни ароматни полиоли чрез преестерификация на високомолекулен ПЕТ чрез гликолиза са охарактеризирани чрез хидроксилно и киселинно число, и вискозитет (динамичен и структурен) за определяне на оптималното количество адипинова киселина, нискомолекулни гликоли с вторични групи (диетиленгликол и глицерин) и оптималното съотношението на алифатния към ароматния естер.

За получаване на ароматни полиестер-полиоли с нисък вискозитет и стабилност при съхранение са проучени и изследвани различни видове катализатори (използвани самостоятелно или в комбинация) на процесите естерификация и преестерификация, в резултат на което са намерени най-подходящите по вид и количество катализатори. За процеса на естерификация това е калаен диоктоат, а за процеса на преестерификация - титантетрабутилат.

За оптимизираната технология е изчислена дестилационна колона, позволяваща по-бързо и пълно протичане на процесите естерификация и преестерификация.

На основата на получените стабилни ароматни рециклат полиоли са предложени рецептури за получаване на твърд полиуретанов материал за леене на твърди детайли за обувки. За уточняване на оптималния рецептурен състав е изследвано влиянието на количеството глицерин върху T_g и влиянието на различни видове дифенилметан диизоцианат (МДИ), чист и полимерен, върху термо-механичните показатели на получавания полиуретанов материал.

Разработвани са и рецептури за еластични полиуретани, подходящи за формиране на фолия и покрития, на основата на дълговерижни ароматни рециклат полиестер-полиоли с хидроксилно число около 240 mgKOH/g. Изследвани са физико-механичните свойства на получените фолия. На основата на получените якости на опън и модул на еластичност е определено оптималното количество на глицерин в най-подходящата рецептура, което осигурява и достатъчна стабилност на АПП.

И накрая са проведени опити за получаване на пенополиуретани на основата на получените ароматни рециклат полиестер-полиоли, на които са проследени термо-механичните свойства. На база на тези резултати е уточнена и предложена най-

подходящата рецептура за пенополиуретани, подходящи за изработване на помощни детайли в обувната промишленост. Материалът, получен по тази рецептура притежава много ниска T_g (ДМА), която е предпоставка за високоеластични свойства.

Получените АПП и полиуретановите материали, получени на тяхна основа са охарактеризирани чрез адекватно подбрани, съвременни методи за анализ на полимери, като ДМА, ДСК, ИЧ-спектроскопия. Използвана е и газова хроматография с мас детекция за определяне състава на дестилатите при получаването на АПП.

3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд

Съдържанието на автореферата съответства напълно на дисертационния труд по отношение на резултатите и направените изводи и обобщения от тях. Оформен е на 36 страници и съдържа всички необходими раздели: въведение и цели, експериментални резултати и тълкуване, изводи, приноси и списък на публикации.

Има допуснати грешки и разминавания в номерация на схеми.

В „Използвани съкращения“ (стр. 1) за ДСК е записано „динамична сканираща калориметрия“, вместо „диференциална“.

Представената на стр. 6 схема на преестерификация на високомолекулен ПЕТ чрез гликолиза е непълна (както на стр. 53 от дисертацията); на същата стр 6 е записано «...по следната схема показана с формула (42):» ??, а на стр 53 в дисертацията «по следната схема показана с формула (19):» ?? На стр. 23 е представена схема (без подфигурен текст!?), каквато не е включена в дисертацията.

4. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд:

Основните приноси на дисертационния труд бих могла да разделя в няколко посоки:

-Технологичното направление на изследванията е довело до цялостно разработване на метода гликолиза за рециклиране на отпадъци от ПЕТ, позволяващ получаване на ароматни рециклат-полиоли със специфични свойства (висока стабилност, нисък вискозитет и точно хидроксилно число), които съответстват на тези за свежи полиестерполиоли. Предложени са най-подходящите технологични условия за получаването им: оптимално количество на вложените ПЕТ отпадъци, съдържание на диетиленгликол, глицерин и адипинова киселина Установено е оптималното количество на триол, осигуряващо подходяща разклоненост на веригите на АПП, както и точното количество алифатен естер (естер с крайни хидроксилни групи, получен с 16.8 % адипинова киселина и 16.5% диетиленгликол), осигуряващо стабилност на рециклат-полиола. Предложени са най-подходящи катализатори за процесите естерификация

(калаен диоктоат) и преестерификация (титантетрабутилат), гарантиращи получаване на на ароматни полиестер-полиоли с нисък вискозитет и стабилност при съхранение, и оптимално време за протичане на процесите. Успешното технологично внедряване на оптимизирания процес гликолиза на ПЕТ отпадъци в производствен мащаб, с добра възпроизводимост на характеристиките на реакционните продукти е неоспоримо доказателство за научно-приложните приноси на дисертацията в това направление.

-Инженерните изчисления, проведени на основата на доброто познаване на технологичния процес, са довели до изчисляване на дестилационна колона с оптимални параметри (диаметър, височина и подходяща работна повърхност), осигуряваща по-бързо и по-пълно протичане на процесите естерификация и преестерификация. Доказаната практическа приложимост на колоната в реални производствени условия потвърждава научно-приложните приноси на дисертацията и в инженерен аспект.

-На основата на получените ароматни рециклат-полиоли са разработени нови полиуретанови материали, с различно приложение:

1. За първи път са получени твърди полиуретанови материали за леене, с висока T_g и висока еластичност, притежаващи ценни свойства като висока якост на опън и голямо удължение при скъсване. Патентоването на тези полиуретанови материали доказва тяхната новост и оригиналност.

2. Разработени са еластични полиуретанови материали на основата на ароматни рециклат-полиоли с подходящо хидроксилно число и вграждане на подходящи структурни единици в полимерната верига на полиестера. На тяхна основа са реализирани полиуретанови покрития, нанесени върху естествена кожа. Приложените резултати от проведени в акредитирана лаборатория изпитвания документират приложимостта на тези покрития за нансяне върху кожи за галантерийни изделия, изработване на бомбета за обувки, кончове за ботуши и декоративни детайли. Високата твърдост и устойчивост на висока температура на покритията прави възможно нанасянето им върху метални повърхности.

-И накрая бих искала да открия приносите на дисертационния труд в икономическо и екологично отношение. Без съмнение, оптимизирането на технологията на метода гликолиза за рециклиране на ПЕТ, води до по-ниска себестойност на получаваните рециклат-полиоли, неотстъпващи по свойства на свежи продукти. Като се вземат предвид мащабите на производствата, внедрили метода, икономическият принос е огромен. Дисертационният труд има неоценим принос за решаването на важен за целия

съвременен свят екологичен проблем, свързан с рециклирането и оползотворяването на отпадъците от ПЕТ.

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

Докторантът, инж. Бояджиев се представя за защитата с 2 броя публикации (статии) и 2 патента, обобщаващи резултати от изследванията по дисертацията. Двете статии, в които той е съавтор на 1-ва позиция, са отпечатани в списания без импакт фактор. Статията "Development of Branched Aromatic polyester Polyols from PET" е отпечатана в Журнала на Висшето техническо училище във Вилдау, Германия през 2007, втората "High Performance Polyurethanes based on New aromatic Polyester Polyols Derived from PET production Wastes" е отпечатана в специализирано списание за полиуретановата индустрия (FARU- Fachmagazin für die Polyurethanindustrie 03/2009, 35-38).

Подготвен за публикуване и приложен към материалите по защитата е материал (статия): "Investigation of the catalysts of transesterification of PET", в която инж. Бояджиев също е водещ автор.

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, или на 2 научни публикации в специализирани издания без импакт фактор....”. С представените по-горе публикации в специализираното издание на Висшето Техническо училище във Вилдау и специализираното списание за полиуретани (FARU- Fachmagazin für die Polyurethanindustrie), посоченото минимално изискване е изпълнено.

Както вече беше отбелязано по-горе, инж. Бояджиев е съавтор и в 2 патента:

-DE 10 2007 063 442 A1 2009.07.16, Int. Cl.: C08G 63/78 (2006.01)

-DE 10 2008 054 940 A1 2009.07. 02, Int. Cl.: C08L 75/04 (2006.01), в основата на които стоят разработки от дисертационната работа.

6. Критични бележки и коментари:

Към проведената изследователска работа и обобщаването на резултатите нямам сериозни критични бележки. Дисертацията, обаче, изобилства от технически, правописни и пунктоални грешки. Ще отбележа само някои от допуснатите грешки и пропуските, които затрудняват разбирането на текста.

В „Използвани съкращения” (стр. 4) е записано „динамична сканираща калориметрия”, вместо „диферинциална”, както вече отбелязах за автореферата.

Под снимката на пилотната инсталация на стр.111 е записано, че е ИЧ-спектър, а фигурата на стр. 112 е без подфигурен текст. Представената таблица на стр. 117 е на

немски език, без номер. На стр. 123 е представена фигура без подфигурен текст и обозначение на величините, представени по осите на координатната система, което я прави неразбираема. По същия начин без подфигурен текст е представена и фигура на стр. 97. Напълно е пренебрегнато изискването за автономност на фигурите, които трябва да съдържат достатъчно информация за самостоятелно разбиране, без да е необходимо да се чете текста.

Представената химическа схема на стр. 53 е непълна (виж схема 19 на стр. 23).

Представени са по 3 фигури с еднакви номера: 16 (стр. 87), 17 (стр.88), 18 (стр.92) и 20 (стр. 96) и един и същи подфигурен текст, макар че става дума за представяне на 3 различни механични показатели във всяка от тях. Фигурите могат да се представят с един номер и подфигурен текст, но отделните графики да се отбележат като А), В) и С). Фигура с номер 19 не забелязах.

Не е използван единен стил за представяне на списъка с цитираните литературните източници.

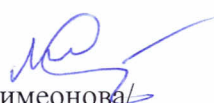
7. Лични впечатления от дисертанта. Нямам лични впечатления от инж. Марин Бояджиев, тъй като не го познавам.

8. Заключение:

Дисертацията представлява обширно, системно и целенасочено изследване, довело до пълно технологично оптимизиране на процеса на химическо рециклиране на ПЕТ чрез гликолиза и предлагане на инженерно решение (изчисляване на параметрите) за построяване на дестилационна колона, обслужваща предложената технология. Това гарантира получаването на стабилни ароматни рециклат-полиоли със специфични свойства, използвани успешно при разработване на различни твърди и еластични полиуретанови системи, с доказана годност за изработване на твърди детайли за обувки, получаване на полиуретанови покрития и междинни детайли при производството на обувки.

Изброените достойнства на дисертационния труд са повод да дам положителна оценка за него и да изразя положително мнение в подкрепа на присъждането на образователната и научна степен “доктор” на инж. Марин Бояджиев.

София, 30.11.2012 г.

Рецензент: 
/доц. д-р М. Симеонова/