

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд *“Рециклиране на меки полиуретани с цел получаване на покрития, съдържащи олигокарбамидни нано- и микро частици”*

представен от инж. *Владимир Иванов Пешков*

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 Берент ((University of Applied Sciences Wildau, Berlin, Germany)

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

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

Инж. Владимир Иванов Пешков е роден през 1977. Завършил е ТМЕТ “Акад. С.П. Коралъов” в гр. Дупница през 1996 год. От 1996-1999 год. е студент команден профил във ВВОВУ”Васил Левски”, гр. Велико Търново. От 1999 год. е студент в ХТМУ-София, където през 2003 год. се дипломира като инженер-химик с квалификационно-образователна степен “бакалавър” по специалността “Технология на кожите и изделия от кожи”, 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 Евтимова и проф. д.ест.н Берент от 01.03.2006 год.

От септември 2002 год. работи с малки прекъсвания последователно като специализант (09.2002 – 02.2003), инженер-химик 06.2003-02.2004 и 07.2005-06.2008 в Университета по приложни науки Вилдау, Берлин, Германия (University of Applied Sciences Wildau, Berlin, Germany). Престоят в University of Applied Sciences Wildau, Berlin, Germany е свързан с рециклиране на полимери, получаване на полиуретани и разработване на технология за рециклиране на полимери и обогатява значително експерименталните му умения в полимерния синтез. Работата му дава възможност да се запознае и усвои редица методи за механични, термични и реологични изпитвания и химичен анализ на полимерите като ДМА, FT-IR, AFM, PCCS. Инж. Пешков е натрупал и компютърни умения за работа с Microsoft Office и интернет.

Със заповед Р-ОХ-242/01.06.2012 год. на Ректора на ХТМУ, инж. Пешков е отчислен с право на защита, считано от 01.03.2012 год.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите: Дисертацията е изложена на 121 страници, от които 1 стр. използвани съкращения, 2 стр. въведение, 36 – литературен обзор, 58 страници експериментална част, в която са включени и резултати и обсъждане, изводи и приноси са изложени на 4 стр. Използваните уреди и апарати са отделени като Приложение 1 в част V. Приложения. В тази част е включена инсталация за рециклиране на пенополиуретани по метода комбинирана аминолиза-гликолиза в непрекъснат режим (Приложение 2) и протокол за изпитване от НЕСМАШИНЖЕНЕРИНГ ЕООД на свински шпалт с промазка от полиуретан (съотношение регенерат-полиол 60:40) и 100% регенерат (Приложение 3). Съдържа 22 фигури и 11 таблици. Библиографията включва 176 източника, представени на 16 страници. Около 28% от тях са публикувани след 2000 год., а патентната литература е около 17%. Последното не е изненадващо, като се има предвид естеството на дисертационната работа.

Целта на дисертационния труд на инж. Пешков е рециклиране на полиуретанови отпадъци по химичния метод “комбинирана аминолиза-гликолиза” при използване на различни гликоли и амини, с цел получаване на рециклат полиоли, съдържащи диспергирани олигокарбамидни нано- и микрочастици и получаване на покрития от тях.

За постигане на така формулираната цел са поставени и решени следните задачи:

- прилагане на метода комбинирана аминолиза-гликолиза за рециклиране на меки полиуретанови отпадъци

- намиране на оптимални рецептури при рециклирането чрез вариране на компонентите – меки пенополиуретани, гликоли и амини

- регулиране на процеса с цел образуване на финодиспергирани, с наноразмери на частиците, олигокарбамиди като продукт на рециклирането – олигокарбамид-нанодиспергирани полиоли (ОНДП).

- технологично прилагане на процеса на рециклиране в пилотни производствени условия

- изследване на възможността за получаване на полиуретанови фолия и покрития за кожи на база рециклат-полиоли, получени посредством комбинирана аминолиза-гликолиза.

Цялостната експериментална работа по дисертацията е проведена във Висшето техническо училище във Вилдау (TH Wildau), Германия.

По същество, осъществяването на тази цел представлява рециклиране на меки полиуретанови отпадъци чрез комбинирана аминолиза-гликолиза до получаване на нови олигокарбамид-нанодиспергирани полиоли (ОНДП), използването на които да доведе до създаване на нови полиуретани и фолия на тяхна основа с редица ценни свойства. Едновременно с възможността за създаването на нови материали с нови приложения се предлага и решение за един тежък екологичен проблем, а именно оползотворяването на огромните количества полиуретанови отпадъци.

В раздел **I. Литературния обзор** са представени полиуретаните като клас полимери и основните изходни компоненти (полиоли и изоцианати) за получаване на полиуретани. Представени са основните характеристики на полиолите, които имат значение за свойствата на получения полиуретан, както и възможните методи и начини за определянето и/или изчисляването им. Освен най-често използваните изоцианати, докторантът е разгледал основните им реакции с различни нуклеофилни агенти, водещи до получаване на полиуретани. За постигане на желан физико-механичен и/или химичен ефект, при синтеза на полиуретани се използват редица добавки, най-важните от които също са разгледани в литературния обзор.

Пред вид огромните количества от полиуретанови отпадъци и забраната за съхранението им в околната среда, поради токсичността на продуктите от разпадането им, инж. Пешков е обърнал внимание на възможните методи за рециклиране на полиуретани, като коректно е посочил предимствата и недостатъците на всеки от тях от екологична и икономическа гледна точка. Най-подробно и задълбочено са разгледани химическите методи за рециклиране на полиуретани и основните химически процеси, стоящи в основата им. Накратко са разгледани и полиуретановите покрития, нанасяни върху различни повърхности за ограничаване на въздействието на околната среда върху тях. От представения критичен анализ на съществуващата литература, докторантът е извел и формулирал основната цел на провежданите изследвания в дисертацията си.

Раздел **II. Експериментална част** включва пълно описание на използваните рецептури с включване на различни гликоли в различни съотношения, използвания амин, количество на меки пенополиуретанови отпадъци, технологични условия и параметри на провежданата комбинирана аминолиза-гликолиза за рециклиране на меки полиуретанови отпадъци, както и основните резултати и дискусията по тях.

Най-напред са проведени серия от експерименти за установяване на подходяща рецептура за рециклиране и условия на провежданата комбинирана аминолиза-гликолиза. След това са провеждани различни експерименти с цел оптимизиране на количеството на

влагания полиуретанов отпадък, като стриктно е следен структурния вискозитет на реакционния продукт (да бъде нисък!), тъй като отсъствието на надмолекулни структури в получените рециклат-полиоли е важно изискване за повторно използване в производството на полиуретани. С оглед целенасочено получаване на ОНДП, са направени опити за използване на комбинация от различни полиоли в различно съотношение. Основна характеристика на получения реакционен продукт е големината на възникващите олигокарбамидни частици. В резултат на проведената експериментална работа е установено, че възникването на олигокарбамидни частици в рециклат-полиолите може да се постигне чрез използване на подходяща комбинация от различни гликолни продукти и алифатен амин. Доказано е, че само с късоверижни гликоли ДЕГ и ДПГ в смес с близко съотношение и дибутиламин (ДБА) се получават стабилни ОНДП, с размер на частиците от 20 до 400 nm, които могат да се използват като изходни компоненти за получаване на нови типове полиуретани, а именно полиуретан-карбамиди.

На основата на получените стабилни ОНДП, са проведени следваща серия опити за изготвяне на полиуретанови фолия, които са оптимизирани на базата на получените резултати от тяхното охарактеризиране. Установено е, че при прилагане на различни температурни режими могат да се получат по-меки или по-твърди полимери. Представен е и морфологичен модел на полиуретан-карбамидите.

И накрая са проведени опити за получаване на полиуретанови покрития, изготвени с ОНДП, върху естествена кожа и получените покрития са анализирани за показатели, на които трябва да отговарят естествените кожи при употребата им за обувки или галантерийни изделия.

Получените рециклирани ОНДП и фолията, получени на тяхна основа са охарактеризирани чрез адекватно подбрани, съвременни методи за анализ на полимери, като фотонна кръстосана корелационна спектроскопия, атомно-силова микроскопия, светлинна микроскопия, ДМА, ИЧ-спектроскопия.

3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд

Съдържанието на автореферата като цяло съответства на дисертационния труд, като са допуснати разминавания в посочването на използваните литературни източници 174, вместо 176 и представянето на фигура 3.

Фигура 3 (стр. 6) не съответства на фиг. 3 от дисертацията (стр. 47). Според текста, фигурата представя зависимостта на структурния вискозитет от количеството на вложените полиуретанови отпадъци (данни от Таблица 1). Всъщност стойностите за

структурния вискозитет, нанесени по оста У са съвсем различни! Неясно е включеното уравнение във фигура 3 от автореферата

В Таблицы 1-3 и 6, структурният вискозитет е представен без измерение. Освен това в Таблица 1, ред 7, данните за структурния вискозитет в колоните за V1 и V2 са дадени с десетичен знак, а в останалите колони – без. Ако таблицата се разглежда самостоятелно, без да се чете текста би възникнал въпрос относно това, какво означава десетичната запетая – цяло число или хиляди?

Имам забележка към редакцията на представения на стр 12, ред 14 отгоре, текст: “Това се установи със светлинно разпръскващ лазер!? (Nanophox), като размерът на частиците е установен в интервала между 720 nm и 5,6 μm .” По-скоро това е установено чрез фотонна кръстосана корелационна спектроскопия (Photon Cross-Correlation Spectroscopy, PCCS) на апарат за измерване размера и стабилността на частици в емулсии и суспензии Nanophox (Symptec GmgH System-Partikel-Technik), работещ на принципа на динамично разсейване на светлината (Dynamic Light Scattering, DLS).

По-коректно е вместо «Експериментите показват, че...» (стр.15, ред 8 отгоре) да се напише «Резултатите от експериментите показват,...».

4. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд:

Приносите по дисертацията са обобщени в 11 извода, представени на 3 страници (стр. 102- 104) и приноси (стр 105). Използван е оригинален подход за химическо рециклиране на меки полиуретанови отпадъци, чрез комбинирана аминолиза-гликолиза, водещ до получаване на рециклат полиоли със специфични свойства, като са установени най-подходящите технологични условия за получаването им. Успешно е осъществено технологичното внедряване на процеса комбинирана аминолиза-гликолиза в полупроизводствени мащаб с добра възпроизводимост на характеристиките на реакционните продукти.

За първи път е постигнато получаването на рециклат-полиоли, съдържащи диспергирани олигокарбамидни частици с нано- и микроразмери, което е несъмнен научен принос. Установено е оптималното съотношение при използване на ДПГ и ДЕГ (40:60) за получаване на рециклат-полиоли с най-малък размер на олигокарбамидните частици и количеството на използвания ДБА (5%) за протичане на реакцията. Наличието на олигокарбамидни наночастици стабилизира рециклат-полиолите за продължително съхранение, което може да се оцени и като съществен приложен принос.

За първи път осъществено получаване на нов тип полиуретанови фолия на основата на рециклираните олигокарбамид-нанодиспергирани полиоли (ОНДП),

характеризиращи се с редица ценни свойства като висока твърдост (70, измерена по Шор Д), удължение при скъсване до 15% и устойчивост при температури до 230°C, може да се оцени като оригинален принос.

Изработени са полиуретанови покрития на основата на произведените ОНДП, нанесени върху естествена кожа, които са анализирани в акредитирана лаборатория. Резултатите от анализите, подкрепени с протокол от проведеното изпитване, показват, че покритията са устойчиви на сухо и мокро триене и алкални разтвори и са подходящи за нанасяне върху кожи за галантерийни изделия, както и за изработване на бомбета и фортове за обувки. Високата твърдост и устойчивост на висока температура на покритията прави възможно нанасянето им върху метални повърхности.

В заключение искам да подчертая, че представеният дисертационен труд съдържа научни и научно-приложни резултати, които могат да бъдат оценени като оригинален принос в науката и технологията.

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

Докторантът инж. Пешков се представя за защитата с 3 броя публикации в Журнала на Висшето техническо училище във Вилдау, Германия, където е проведена работата по дисертацията и 3 патента.

През 2004 год. е публикувана статията: "Closed loop of polyurethane flexible slabstock foam waster by chemical process", в която докторанта е съавтор на 5 позиция. През 2011 год е отпечатана статията "New synthesis route for PHD polyols", а през 2012 - "New polyurethanes with a polyurea matrix", в които докторантът е водещ автор. И трите отпечатани статии представят части и резултати от работата по дисертацията.

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 отпечатването на представените по-горе публикации в специализираното издание на Висшето Техническо училище във Вилдау, посоченото минимално изискване е изпълнено.

Както вече споменах, инж. Пешков е съавтор и в 3 патента:

-DE 10 2008 043 824 A1 2010.05.20, Int. Cl.: **C09D 175/00** (2006.01)

-DE 10 2009 000 604 A1 2009.09.10, Int. Cl.: **C08L 75/02** (2006.01)

-DE 10 2006 058 400 A1 2008.06.12, Int. Cl.: **C08L 75/04** (2006.01)

иновациите, в които имат пряко отношение към работата му по рециклиране на полиуретани.

6. Критични бележки и коментари:

1. Описанието на физическия смисъл на молекулно масовото разпределение е представено невярно, въпреки използваното вярно уравнение (3) (стр. 10). Очевидно, докторантът не прави разлика между средна тегловна (M_w) и средна бройна (M_n) молекулна маса при полимерите.

Заедно с правилното “молекулна маса” си използва и неправилното “молекулно тегло” (стр. 9) на полиолите. Допуска се едновременно използване на различни мерни единици за молекулната маса: g/mol и далтон (стр. 9).

2. В Приложение 1 “Използвани уреди и апарати” е представен неточно апаратът за измерване на размера и стабилността на частици в неразредени емулсии и суспензии “Nanophox”, който използва лазерен източник (HeNe-Laser) с дължина на вълната 632.8 nm и работи на принципа на динамичното светлинно разсейване ((Dynamic Light Scattering, DLS), както вече стана дума при оценка на съответствието между автореферата и дисертацията..

3. Не е използван единен стил за представяне на списъка с цитираните литературните източници. Допуснати са непълноти в библиографията (лит. 43, 137) и за част от цитираните патенти не е цитирана годината на издаването им (лит. 80, 136, 141, 142).

В началото на дисертационния труд, литературата е цитирана в странен ред: лит. [30] е последвана от [45] (стр. 7), а лит. [46] е последвана от [157] (стр. 8)?!. Създава се впечатление, че първо е изготвен списъкът с използвана литература и после от него в текста се появява съответният номер!

7. Лични впечатления от дисертанта. Нямам честта да познавам лично инж. Владимир Пешков и не мога да споделя лични впечатления за него.

8. Заключение:

Дисертацията представлява обширно, системно и целенасочено изследване на високо научно ниво. Представеният труд представлява напълно завършено научно изследване, довело да полупромишлено внедряване в непрекъснат режим на предложения оригинален метод за рециклиране на меки полиуретанови отпадъци чрез комбинирана аминолиза-гликолиза до нов вид олигокарбамид-нанодиспергирани полиоли със специфични свойства и приложението им за изготвяне на нов тип полиуретанови материали (полиуретан-карбамиди) със съвсем нови свойства и възможности за различни приложения.

Не по-малко значим е и приносът на резултатите, получени при разработване на дисертацията, за решаване на тежкия екологичен проблем, свързан с оползотворяване на огромните по обем полиуретанови отпадъци.

Несъмнените достойнства на дисертационния труд и изложеното в рецензията ми дават основание да изразя положителното си мнение и с убеденост да предложа на членовете на Научното жури да подкрепят присъждането на образователната и научна степен “доктор” на инж. Владимир Пешков.

София, 06.08.2012 г.

Рецензент:
/доц. д-р М. Симеонова/