

## **РЕЦЕНЗИЯ**

от проф. д-ртн Евгения Христова Джагарова

на дисертационния труд на  
инж. Нина Илиева Тодорова

на тема „Влияние на цинковия резинат върху свойствата на  
композити на основата на естествен каучук“

представен за получаване на образователната и научна  
степен „доктор“  
по научната специалност 5.10 „Химични технологии“  
(Технология на каучука и гумата)

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

Инж. Нина Илиева Тодорова е родена през 1969 г. в гр. Петрич. Българка е по рождение и гражданство. Омъжена е и е майка на две деца. Средното си образование е завършила през 1987 г. в родния си град. През 1995 г. е завършила висше образование в ХТМУ – магистърска степен по специалността „Текстилна химия и облагородяване“ с общ успех от курса на следването отличен 5,54 и положени държавни изпити със среден успех мн.добръ 5,25. През периода 1996-98 г. е завършила специализация „Педагогика“. Има общо около 3 год. трудов стаж, но не като инженер. От 2005 до 2012 г. е на работа като химик в катедра „Обща и неорганична химия“ в ХТМУ, а от 2012 г. – като асистент в същата катедра. За научните интереси на кандидатката е трудно да се получи представа предвид на това, че е завършила „Текстилна химия“, преподава обща и неорганична химия, а дисертацията ѝ е по технология на каучука. Този широк профил на кандидатката може да е полезен в бъдещата ѝ работа, но не може да я характеризира като изявен специалист в дадена конкретна област.



## **2. Преглед на дисертационния труд и анализ на получените резултати**

Дисертационният труд на инж. Тодорова има класическа структура: Литературен обзор, Експериментална част, Резултати и обсъждане, Приноси, Изводи и Литература, съдържаща 113 източника. За обема на дисертационния труд и по раздели трудно може да се дадат числени стойности, тъй като е разпечатан твърде разточително. Литературният обзор е написан въз основа на 113 литературни източника и е добре направен по отношение на първите две задачи на дисертационния труд, а по отношение на третата и четвъртата задачи такъв отсъства. Разделът Резултати и обсъждане съдържа 25 фигури и 19 таблици.

Целта на дисертационния труд е формулирана ясно: „Да се изследва влиянието на цинковия резинат върху основните характеристики на смеси и вулканизати от естествен каучук /ненапълнени и напълнени със сажди, resp.  $\text{SiO}_2$ / с различни ускорители“. За постигане на целта на дисертационния труд са поставени за решаване 5 задачи.

В Експерименталната част са описани обектите на изследване. Смятам, че изборът на ЕК като обект на изследване е неспособлив. Основната причина за това е, че ЕК трябва да се пластицира преди да се смеси с другите ингредиенти, а свойствата на пластицирания каучук силно зависят от условията на пластикация /температура, напрежение на срязване, кислорода на въздуха, време/ и от времето на престояване на пластицирания каучук преди смесването му с ингредиентите. Затова при такива изследвания на моделни смеси най-често се използва SBR. Друга причина за моето твърдение е, че като кристализиращ каучук ЕК сравнително малко се усилва от активни пълнители. По литературни данни якостта на опън на ненапълнен ЕК е от порядъка на 20 – 30 MPa, а на напълнен със сажди – 27,5 – 32,5 MPa. Резултатите на докторантката силно се различават за ненапълнения ЕК: с ускорител MBT – 14,7, с тиурам D -27,6, със CBS – 20,3; за напълнения със сажди /TBBS/ - 28, а със  $\text{SiO}_2$  - 19,1 MPa. Някои от резултатите са прекалено ниски, като се имат предвид използваните марки SMR10 и SVR10.

Като аргумент за избора на ЕК в дисертацията се твърди, че за цинковият резинат се очаква добра технологична съвместимост с ЕК въз основа на сходната им химическа природа. Според тази логика  $\text{ZnO}$  не трябва да е добър



активатор поради отсъствието на каквато и да е съвместимост. Използваните материали са добре охарактеризирани с изключение на основния за дисертацията – цинковия резинат. За него няма данни дори за температурата на топене или размекване. Това не дава възможност да се коментира дали реакциите му с ускорителя и срата са хомогенни или хетерогенни. Не е мотивиран и изборът на продължителност на вулканизацията на каучуковите смеси  $4x t_{\text{опт.}}$ .

### **3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд**

Между автореферата и дисертационния труд има пълно съответствие. Авторефератът отразява пълно и точно получените експериментални резултати, приносите и изводите на дисертационния труд. Препоръчвам при отпечатване на автореферата да отпаднат стр. 7 и 8 със заглавие Литературен обзор. Преди всичко това не е литературен обзор и не трябва да се включва в автореферата. В Правилника на ХТМУ в чл.11, т.5 е записано какво трябва да съдържа авторефератът. Освен това коментариите на стр.7 за цинковия резинат са спорни. В съкращенията има печатни грешки за коефициентите на старене. Такава грешка има и в дисертацията. Препоръчвам извод №1 да се елиминира. Останалите изводи са много подробни. Приносите са формулирани много добре.

### **4. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд**

За разлика от изводите Приносите в дисертационния труд са формулирани кратко и ясно. Според мен приносите имат научно-приложен характер. Оригинален принос представляват резултатите от изследване на влиянието на цинковия резинат върху основните характеристики на ненапълнени и напълнени със сажди смеси от ЕК със сажди,resp. със  $\text{SiO}_2$ . При обсъждане на резултатите са направени опити да се омаловажат по-лошите резултати с цинков резинат. Трябва да се знае, че в науката и отрицателният резултат е резултат!



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

По темата на дисертационния си труд инж. Тодорова е представила 1 публикация, отпечатана в JUSTM, и 1 приета за печат в същото списание.

Този брой и вид на публикациите, в които инж. Тодорова е съавтор, напълно отговарят на изискванията на Правилника на ХТМУ за придобиване на образователната и научна степен „доктор”. Докторантката е представила още резюмета на два материала, докладвани на научни конференции у нас.

Мнението ми за двете публикации е коренно различно. Отпечатаната статия е от 2012, №5, 505 – 512. Ще си позволя да направя критични бележки към тази статия

1. В резюмето е записано, че е изследван цинков резинат като **активатор** на вулканизацията /би трябвало да се уточни, че става дума за **сърна вулканизация**/, а в увода в т.4 и последното изречение, както и в края на заключението пише, че цинковият резинат е **вулканизиращ агент** ?

2. В Експ. част е описана с много общи фрази синтезата на цинковия резинат, без да е посочено с какъв добив е полученият продукт, с каква чистота и каква е температурата му на топене или размекване. Инфрачервеният спектър на този продукт е сравнен с такъв на колофона без да са посочени данни за спектрометъра, за вида на пробите и т.н. Вместо **adsorption band** е използван **peak**.

3. В статията безразборно са използвани двата английски термина за смес compound и blend; compound е смес на един каучук с други ингредиенти, а blend е смес от два или повече каучука с други ингредиенти.

4. Изработването на каучуковите смеси е описано само с данните за използвания смесител – валци и нито дума за пластикация на ЕК.

5. Намират се и досадни печатни грешки : levo-piramic and dextro-piramic acid, relative eleongation, residual eleongation

Във всички публикации докторантката е в съавторство с научния си ръководител проф.д-ртн Н.Дишовски, както и с други съавтори.

## **6. Критични бележки и коментари**

- 6.1. За използвания като активатор търговски продукт цинков резинат няма никакви данни: търговска марка,



температура на топене или размекване, онечиствания, цена. На стр. 45 е дадена формулата на цинковата сол на абиетиновата киселина, а на следващата 46 стр. е записано: „Посочената химична структура на цинковия резинат подсказва една значителна подвижност на цинковия катион.“ Това е в явно противоречие с твърдението /стр.71/, че даденият резултат не е неочекван „като се има предвид обемистия характер на молекулата на цинковия резинат и пространствените затруднения на киселинните остатъци“. В отпечатаната статия е описано с общи фрази получаването на цинков резинат от докторантката. Получените с така синтезирания продукт резултати са значително по-ниски от тези в дисертацията. Ако тази разлика се дължи на различния произход на двата продукта, това би трявало да се отрази в дисертацията

- 6.2. На стр. 53 за изработване на каучуковите смеси са отбелязани само данни за валците и изречението „Спазени са всички правила за работа с ЕК“. Това е недостатъчно и не позволява някой друг специалист да възпроизведе тези опити. Тук би трявало да се дадат данни за пластикацията на ЕК, както това вече отбелязах. Смесването на каучуците със  $\text{SiO}_2$  има редица особености и по-специално тогава, когато в сместа се включва  $\text{ZnO}$ . Както за тези смеси, така и за смесите със сажди няма данни.
- 6.3. На стр. 60 пише „Максималният въртящ момент  $M_h$ , който е мярка за твърдостта на вулканизата (?) е значително по-малък, като с увеличаване на количеството на цинковия резинат в каучуковите смеси нараства до стойности, близки до еталонната смес с  $\text{ZnO}$ . А „близките“ стойности са както следва : за  $\text{ZnO}$  – 6,63, за  $\text{ZnR}_2$  – 4,43, а за  $\Delta M$ : за  $\text{ZnO}$  – 7,49, за  $\text{ZnR}_2$  – 4,3, т.е. 40 % по-ниски.
- 6.4. Не е мотивиран изборът на време на вулканизация 4 пъти по-голямо от оптималното за напълнението със  $\text{SiO}_2$  и сулфенамиден ускорител.
- 6.5. Технически забележки
  - = На стр.6 в съкращенията текстовете за  $K_e$  и  $K_o$  са разменени; същото се отнася и за автореферата.
  - = На стр.37 в литературния обзор са показани фиг. 1 – 5, но не е посочен източникът, вкл. и на двете страници преди това.



- = На стр. 41 има данни за ЕК. Грешка е 3,4-цис звено за ЕК
- = Подфигурният текст на фиг.8 /стр.66/ и фиг.10 /стр.72/ дразни с неуместно употребените предлози.

## 7. Лични впечатления за дисертанта

Не познавам дисертантката и личните ми впечатления се определят само от един разговор с нея. За сметка на това съм добре запозната от колегите в катедрата с нейната сага в научното й развитие. Поради стечение на обстоятелствата тя не е защитила дисертация, върху темата на която е имала и една публикация. Дисертацията, която обсъждаме сега, е фактически втора. Въпреки това тя не е загубила желанието и умерената амбиция да се докаже. След завършването на висшето си образование с общ успех от курса на следването отличен 5,54, е работила за издръжка на семейството в онези катастрофални за страната ни години, родила и отгледала две деца и фактът, че е работила тази дисертация на самоподготовка, говори за една тенденция към едно макар и малко закъсняло развитие, което оценявам високо.

## 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Темата на дисертационния труд на инж. Нина Тодорова е актуална. В него са включени резултати от значителен обем експериментална работа. По темата на дисертационния труд е отпечатана 1 публикация и още една е приета за печат, които, като брой, отговарят напълно на изискванията според Правилника на ХТМУ за исканата образователна и научна степен доктор. Въз основа на изложеното до тук въпреки пропуските и грешките давам положителна оценка на дисертационния труд на инж. Нина Илиева Тодорова за придобиване на образователната и научна степен „доктор“ по научната специалност Химични технологии /технология на каучука и гумата/.

София, 16 май 2014 г.

Рецензент:

/проф. д-ртн Евгения Джагарова/