

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд
за придобиване на образователната и научна степен доктор

Автор: инж Марин Ангелов Бояджиев

Тема: „Разработване на полиуретанови системи на база рециклат-полиестерполиоли с цел приложението им в обувната промишленост“

Рецензент: проф. д.х.н. Румяна Стефанова Величкова, ИП – БАН

Изследванията, отразени в дисертацията обхващат комплексно няколко съществени проблема, естествено взаимно свързани. Това са рециклиране и оползотворяване на един от основните замърсители на околната среда (отпадаците от полиетилентерефталат (ПЕТ); получаване на продукти с желани (планирани) свойства на по-ниска цена и използването им като изходен компонент на нов клас полиуретанови материали за обувната промишленост. Един от значимите елементи за успешното решаване на проблема (реално рециклиране и оползотворяване на отпадъците от ПЕТ) е предложеното и осъществено изчисление на специална дестилационна колона (височина, диаметър, работна повърхност и главно температурните разлики на различните нива на колоната). Целта на дисертацията е формулирана много ясно на основата на литературна и патентна справка и техния анализ. Задачите и етапите на изследването са много конкретно дефинирани и предполагат добра теоретична и технологична подготовка, отлични експериментални умения и усвояване на опита на Висшето техническо училище Вилдау, Германия (TFH).

Инж. Марин Ангелов Бояджиев получава висшето си образование, инженер-химик-магистър през 2005г. в Химико - технологическия и металургичен университет, София (ХТМУ), катедра Текстил и кожи, специалност „Технология на обувното производство“. От юли 2006 г. до момента е докторант при ХТМУ и TFH, WILDAU по съвместен проект, едновременно с това работи като инженер-химик във фирма и като научен работник в

TFH. Научните му интереси и придобитият богат опит са в областта на производството на нови и рециклирани полимерни материали, главно ароматни полиестери и полиуретани; химичен и физикохимичен анализ на полимери; разработване на технологични възли (дестилационни колони) и приложение на полиуретанови системи в обувната промишленост.

Дисертационният труд е изложен на 133 страници, от които 40 - литературен обзор, 50 - експериментални резултати и тълкуване. На 24 страници са представени 5 приложения, които съдържат вида и изчисленията за построяване на дестилационната колона, протокола от изпитанията на лицензираната изпитателна лаборатория, списък и характеристики на основните уреди и апарати, използвани за анализи и друг полезен информативен материал. Дисертацията е онагледена с 2 схеми, 30 фигури и 19 таблици. Библиографията включва 108 източника, като около 30% от тях са чужди патенти. Това говори за достатъчна информираност на дисертанта относно постиженията при рециклиране на ПЕТ.

Литературният обзор е добре конструиран и достатъчно пълен. Отразява основните реакционни механизми и каталитични схеми на естерификация и преестерификация на терефталова кселина с обикновено използваните реагенти. Напълно естествено е обърнато повече внимание на киселинно катализирани основни реакции (Aac2) и на условията за избягване или поне ограничаване на страничните реакции. За съжаление допуснати са много печатни, стилови и езикови грешки.

Етапите на изследването тематично обхващат три обособени части, които логично са свързани и убедително доказват възможността да се получи стабилен ароматен рециклат-полиестерполиол, близък по свойства до нов първично получен продукт и да се вгради в нов вид полиуретанови системи. Възможността за това реализиране е подкрепена с изчисляване на параметрите и построяване на подходяща дестилационна колона.

Авторефератът напълно съответства на дисертационния труд по отношение на резултатите, тълкуването им и направените изводи. Съдържа всички необходими части: въведение, цели и конкретни задачи, основните резултати и тълкуването им и от трите части на изследването, изводи и списък на публикациите и патентите.

В първата част на дисертацията се провеждат многобройни серии от опити за подбиране и оптимизиране на основната рецептура за химично рециклиране на ПЕТ. Много добро впечатление прави технологичният подход с който инж. Бояджиев изследва

подбора (качествен и количествен), анализира резултатите и оптимизира съотношението на реакционните компоненти. Навярно експериментирането в 10 литров реактор е допринесло много за този подход. Влиянието на природата, количеството и съотношението на компонентите (количество ПЕТ отпадъци, ДЕГ, глицерин, адипинова киселина) се следи непрекъснато и се корегира. Корекциите водят до оптимизиране на хидроксилното число (до изравняване на теоретично заложеното и експериментално полученото), ниско киселинно число, малка разлика между двата вискозитета и стабилност на продукта. С помощта на ГПХ анализи се следят също съставите на дестилатите при естерификация и след преестерификация, за да се избегнат условията за протичане на страничните реакции, за образуване на ацеталдехид и/или диоксан. Едно от най-съществените и задълбочени изследвания са сериите опити при които се използват различни групи метални съединения като катализатори и се следи както тяхната каталитична активност, така и влиянието им върху хода на двата етапа на реакцията. За желанието на дисертанта да навлезе по-дълбоко в сложната проблематика на катализата, говори и спектроскопското проследяване на валентните форми на органометалните съединения на преходните метали. На основата на направените верни заключения е установено, че оптимален катализатор за естерификацията е калаеият диоктоат, а за преестерификацията – титановият тетрабутилат. Осъществено успешно и възпроизводимо технологично внедряване на процеса е доказателство за отличното изпълнение на първата част на дисертацията.

Втората част на дисертацията, в която се предлага и изчислява специална подходяща дестилационна колона е значим елемент за успешното решаване на проблема с реалното рециклиране и оползотворяване на отпадъците от ПЕТ, дори на проблема със замърсяване на околната среда. Приложенията към дисертацията неминуемо показват обема и прецизността на извършеното за определяне на височината, диаметъра, работната повърхност и главно температурната разлика на различните нива на колоната. Аз не бих могла да ги преценя, но мога само да адмирирам изчисляването, построяването и реалното прилагане на колоните за три многолитрови реактора и постигането на оптимални резултати. Наред с показателите на продуктите, съответстващи на свежо синтезиран полиестерполиол е съкратен работният цикъл с 4 часа, което обуславя по-ниска цена, а и трайност от 2 години. Особено убедителен е фактът, че по разработените рецептури са постигнати и внедрени съоръжения за получаване на ароматни полиестерполиоли от отпадъци на ПЕТ в напредналите в промишлено отношение чужди държави, като Германия, Литва и САЩ.

В третата част на дисертацията много убедително са демонстрирани възможностите за получаване на полиуретани на основата на рециклираните ароматни полиестерполиоли с целенасочено подбрани свойства. Свойства и показатели, отговарящи на изискванията на три вида материали използвани в обувната промишленост. Това са твърди полиуретани за детайли на обувки (за леене), еластични полиуретани за покрития и пенополиуретани. И за трите вида материали са търсени най-подходящите термомеханични и физико-механични свойства. С помощта на подходяща апаратура (ДСК и ДМА) са следени измененията на температурите на встъкляване, пика на механичния фактор на загубите, а също якостта на опън, удължението при скъсване и модула на еластичност. Трябва да се подчертае, че подборът на съответните рецептури, който определя структурата на дадения тип полиуретан и съответно неговите свойства е направен с познаване и отчитане на влиянието, което оказват измененията на компонентите или структурните елементи. За съжаление, получените еластични показатели все още не са сравними с естествените кожи за детайли на обувки (сии), които са подложени на многократно надлъжно огъване. По всички други показатели, съгласно Протокола от лицензирана лаборатория „във вид на фолио и с подходящо вариране на състава могат да се регулират пластично-еластичните свойства на фолиото и то да придобива различна якост, устойчивост на огъване, удължение и твърдост. По тази причина то може да се използва като междинен детайл в галантерията и обувното производство.” Умишлено почти цитирам част от протокола, защото той подкрепя твърдението, че проби от полиуретановите продукти притежават оптимални свойства и основателно са патентовани. Третата част на дисертацията много успешно обосновава и придава завършен вид на задълбоченото и трудоемко изследване.

Основните приноси с научна, научно-приложна и дори научно-технологична значимост са обобщени и резюмирани в следващото изложение.

- Безусловно, резултатите от цялостното изследване проведено от дисертанта са с значим принос за решаване на един от най-актуалните проблеми на съвременното общество. Принос, с пряк ефект за опазване на околната среда от бавно разграждащите се отпадъци на полиетилентерефталатните материали и дори с предложено сполучливо решение за тяхното оползотворяване. Очевидна е както екологичната, така и икономическата значимост на дисертацията.
- За първи път са получени полиестерполиоли, чиито свойства (вискозитет, стабилност, хидроксилни и киселинни числа) съответстват на свежо получени продукти. Това е

постигнато в резултат на прецизно и целенасочено установяване на оптималното съдържание на всеки един на компонентите и то след задълбочен анализ. Достойнство на дисертацията е анализът на широк кръг катализатори и каталитични системи, амбицията да се навлезе в тяхната сложна картина и главно, точното установяване на оптималните катализатори за естерификация и преестерификация. За кинетиката и качеството на процеса (отсъствие на странични продукти) съществена роля има и изчислената дестилационна колона.

- На основата на рециклираните ароматни полиестерполиоли са получени три типа полиуретанови материали, притежават редица ценни свойства и съответно подходящи за приложение в различни области, включително и в обувната промишленост. За първи път са постигнати продукти за леене с висока температура на встъпяване и същевременно с големи стойности на опън и удължение при скъсване.
- Голяма тежест на изследването придава фактът, че дори най-големият производител в САЩ е внедрил разработените рецептури и е построил два 40 тонни реактора за синтезиране на ароматни полиестерполиоли на основата на отпадъци от ПЕТ.

Резултатите от изследванията са отпечатани в 2 в две статии в списанието на TFH, Wildau, а третата публикация (която е представена) е подготвена за печат. Върху част от резултатите и процесите разработени в дисертационния труд са признати два патента: ДЕ 10 2008 054 040 A1/ 2009.07.02. и ДЕ 10 2007 063 442 A1/ 2009.07.16.

Съществени забележки към дисертацията нямам. Ще отбележа само, че добре познатата схема на преестерификация (19) не е написана правилно или по-скоро не е дописана нито в дисертацията, нито в автореферата. Вероятно е техническа грешка, защото е отразена правилно в публикация №1.

Печатни, стилови и езикови грешки има много, въпреки, че оформянето на дисертацията е достатъчно прецизно. Точно по тази причина отбелязвам, че в едно изречение (стр. 16) думата разработен е използвана 3 пъти като спомагателен глагол, прилагателно и допълнение.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд се отличава с оригиналност и съществени научни и научно приложни приноси в актуалната и все по-проблемна област „опазване на околната среда”. Той е принос за решаване на рециклирането и оползотворяването на отпадъците от

многотонажното производство на ПЕТ, но и при процесите за изграждане на нови полиуретанови системи притежаващи ценни свойства. Дисертантът е придобил задълбочени теоретични знания, експериментален и технологичен опит, които са основа за успешна изследователска работа.

Това категорично обосновава положителната ми оценка на дисертационния труд и положителното ми становище за придобиване на образователната и научна степен „ДОКТОР” на инж. Марин Ангелов Бояджиев.

Гр. София

Рецензент: 
/проф. д.х.н. Румяна Величкова/