

СТАНОВИЩЕ

за дисертационен труд за придобиване на образователна и научна степен

„ДОКТОР „

по научната специалност 5.19. „Химични технологии“ (Технология на каучука и гумата)

Автор : инж. Нина Илиева Тодорова

Тема : „Влияние на цинковия резинат върху свойствата на композити на основата на естествен каучук ”

Дал становището: проф.дхн Румяна Стефанова Величкова, БАН - ИП

Изследванията отразени в дисертационния труд се включват в едно направление на каучуковата наука и промишленост, което се разработва активно през последните 20 години и е в съзвучие със световната тенденция за опазване на околната среда. Направление, което цели замяна или поне намаляване на съдържанието на токсичния ZnO - класически активатор на сярната вулканизация. С оглед стимулиране на нови екологично съобразни технологии и методи са създадени европейските проекти „EKOZINC “ и „ENASAVE ES 801“. В този аспект тезата на дисертацията е много актуална, а предложеният подход, да се разглежда естествения каучук като политерпен е оригинален, нов и интересен. Нова, в известна степен логична е и аналогията между естествения каучук като политерпен и цинковата димерна сол на абиетиновата киселина (цинкова сол с изопреноидна изоциклична структура).

Цинковият резинат като активатор и обект на изследване има редица предимства – той е евтин, безвреден природен продукт, с диспергиращи и пластифициращи свойства, а комплексообразуваният йон е лесно подвижен. Съдържанието на цинка в него е 10 пъти по-ниско от това в цинковия оксид. Целта на дисертацията е формулирана ясно и конкретно на основата на достатъчно обстойна литературна справка и нейния анализ. Задачите и етапите на изследването са също много конкретно дефинирани.

1. Преглед на дисертационния труд

Дисертацията е изложена на 120 страници, от които 29 – литературен обзор, 17 – експериментална част, 49 – резултати и обсъждане, 5 - изводи и приноси. Онагледена е с 30 фигури и 25 таблици. Библиографията включва 113 източника, като 61 от тях са публикувани след 2000г. Литературният обзор е добре структуриран, написан е ясно, на хубав език, въпреки, че както и в дисертацията има правописни, терминологични и печатни грешки. Разгледана на кратко е структурата на изопреноидните съединения с основателен акцент върху

съответствието използвано при изследването. Отделено е внимание на класическите инградиенти на сярната вулканизация (активатори и ускорители), на многообразните изследвания за замяна на ZnO с цинксъдържащи органични съединения с различна природа, дори на наноразмерния ZnO и на проблемите около все още неизяснения механизъм на вулканизация.

В експерименталната част са представени рецептурите на съставите на използваните ненапълнени и напълнени със сажди или силициев диоксид каучукови смеси и методите за охарактеризиране на смесите и вулканизатите на тяхна основа.

2. Анализ на резултатите

Резултатите от изследването са отразени в пет части на дисертацията, които по структура, вулканизационни характеристики и физикомеханични параметри са представени еднообразно. Много по-добре структуриран е авторефератът, въпреки, че по отношение на резултатите, тълкуването им, обобщенията и изводите напълно съответства на дисертацията. Резултатите и изводите от изследванията, насочени към замяна на цинковия оксид с цинков резинат или поне намаляване на съдържанието му като необходим активатор, ще бъдат разгледани в три групи:

1) влияние на цинковия резинат върху вулканизационните и физикомеханичните характеристики на ненапълнени смеси и вулканизати на база естествен каучук, в присъствие на трите групи конвенционални ускорители, съществено отличаващи се по химична природа. Това са меркаптобензтиазол, тетрамилтиурамдисулфид и N-циклохексил – 2 – бензтиазолилсулфенамид;

2) влияние на цинковия резинат върху същите характеристики на напълнени със сажди еластомерни смеси и вулканизати в присъствие на N-трет-бутил-2-бензтиазолилсулфенамид като ускорител;

3) влияние на цинковия резинат върху вулканизационните, реологичните, физикомеханичните и динамичните свойства на напълнени със силициев диоксид еластомерни смеси и вулканизати съдържащи цинков стеарат, стеаринова киселина, „пластикол“ и N- трет-бутил-2-бензтиазолилсулфенамид..

Ефектът на цинковия резинат е оценяван чрез сравняване на вулканизационните изотерми, основните вулканизационни характеристики и устойчивостта на топлинно стареене на изследваните еластомерни смеси и вулканизати на тяхна основа със съответните величини на контролните проби. Последните съдържат цинков оксид или друга подходяща комбинация с него. В резултат от изследванията и в трите групи са установени редица полезни и насочващи зависимости, изясняващи кои физикомеханични, реологични и динамични параметри в присъствието на кои ускорители, пълнители и активатори се променят - подобряват или влошават. Този набор от информации е без съмнение ценен принос от изследванията на дисертантката. Такова изследване се провежда за първи път.

Ефектът от замяна на цинковия оксид с цинков резинат при ненапълнените вулканизати е илюстриран чрез вулканизационните изотерми на трите вида ускорители и табличните данни на основните вулканизационни характеристики. Потвърдено е известното становище, че химичната природа на ускорителя влияе върху ефективността на активатора, като най-ясно това е изразено при МТВ. Откроява се също и противостарителният ефект, наблюдаван само при CBS. Реверсията при MBT е по-слабо израсена отколкото при другите ускорители. Обемистата изопреноидна цинкова сол понижава както минималния, така и

максималния въртящ момент, има пластифициращо действие, определя по-ниската гъстота на вулканизационната мрежа и следователно по-ниските физикомеханични параметри на вулканизатите. Увеличават се индукционният период и оптималното време за вулканизация, които нарастват с използваното количество резинат, но образуваната мрежа е с по-ниска сулфидност и по-термоустойчива. Този ефект, тук и в следващите групи изследвания е обяснен логично с различни теории и хипотези за образуване на хелатни комплекси между сулфидиращите инградиенти. Те променят както скоростта на вулканизацията, така и характера на сулфидните връзки. Повтарям, че приемам обясненията, но искам да подчертая сложния, многокомпонентен характер на системите съдържащи отличаващи се по природа и структура инградиенти. Би било интересно поне някои от тези комплекси да бъдат изолирани в моделни реакции.

Вулканизационните характеристики на напълнените със сажди еластомерни смеси съдържащи TBBS като ускорител са изследвани с оглед установяване на ефекта на три вида активатори. Това са цинков оксид, цинков стеарат и цинков резинат. Установени са следните зависимости при различните активатори: минималният въртящ момент нараства, а максималният намалява в реда $ZnO < ZnSt < ZnR$; плътността на мрежата съответно също намалява; индукционният период не се променя, а оптималното време за вулканизация намалява. В съответствие с по-ниската плътност на мрежата намаляват модулите на удължение, якостта на опън и твърдостта по Шор. Нарастват само относителното и остатъчно удължения. Коефициентите след стареене също силно намаляват, въпреки, че ускорителят тук също е от групата на сулфонамидите. Изводите от тази част на изследването са за известно сходство в ефектите от резината и стеарата, но във всички случаи физикомеханичните показатели с ZnO или в комбинация с него са по-добри.

Най-задълбочени и създаващи добра основа за потенциално приложение при производството на протектори за „еко-гуми“ са установените ефекти при напълнените със силициев диоксид смеси, съдържащи бис-(триетоксисилил) тетрасулфид. При тези изследвания е проследено влиянието на цинковите соли - резинат, стеарат и „Пластикол“, в комбинация с ZnO или самостоятелно. Комбинацията на ZnO и цинков резинат има силно изразено антиреверсионно действие, което обезпечава запазване на физикомеханичните характеристики, дори при продължително вулканизиране. В същото време, вулканизационните изотерми на смеси, съдържащи цинкови соли, но в отсъствие на цинков оксид показват ясно изразена реверсия. Съвместното присъствие на цинков оксид с цинков резинат или други негови соли, обуславя добра термостабилност, по-добри динамични свойства и устойчивост на изтриване. Съществено е и пластифициращото действие на споменатата комбинация, демонстрирано чрез значително намаляване на вискозитета по Муни.

3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертацията

Авторефератът съдържа необходимите увод, цели и задачи, основните резултати с анализите, изводите, приносите и списък на научните публикации и участия във форуми. По отношение на основните резултати и изводите от тях напълно съответства на дисертацията.

4. Характеристика на приносите на дисертацията

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

1. Установени са редица съществени зависимости на вулканизационните, физикохимичните, физикомеханичните и динамичните свойства в системите на естествения каучук (ненапълнени и напълнени) съдържащи цинков резинат (самостоятелно или в комбинация с цинков оксид или негова сол). Тази информация доказва правилно избрания подход на изследването и основно, възможността чрез използване на цинков резинат да се замени и / или силно намали прилагането на екологично вредния цинков оксид.

2. Доказана е възможността да се подберат системи и условия, които проявяват ясно изразено антиреверсионно действие, добра устойчивост на топлинно стареене и добри технологични (пластифициращ ефект) и експлоатационни свойства (добра изтриваемост).

5. Мнение за публикациите по темата на дисертацията

Резултатите от изследванията са отпечатани в 2 статии в списанието " Journal of Chemical Technology and Metallurgy " (2012 и 2014 г.). Инж. Нина Тодорова е участвала с доклад на Национална конференция с маждународно участие (2012 г.) и с постерно съобщение на Юбилейната научна сесия на ХТМУ (2014 г.).

6. Критични бележки

Ще отбележа само някои терминологични неточности:

- Пространственото пречене на взаимодействието между каучуковите вериги в присъствие на цинковия резинат е отбелязано , че „резината раздалечава“ веригите.
- Промяната на координационното число на цинка в координационните комплекси е обяснено „че цинковите йони предизвикват активиране на комплекса чрез разширяване и свиване на електронната обвивка на цинка“.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд се отличава с оригиналност, актуалност и редица приноси за влиянието на цинковия резинат върху основните свойства на смеси и вулканизати на основата на естествения каучук и възможностите за неговото приложение като активатор самостоятелно или в комбинация с цинков оксид. Това категорично обосновава положителната ми оценка на дисертацията и положителното ми становище за придобиване на образователната и научна степен „доктор“ на инж Нина Илиева Тодорова.

25.04.2014 г.

Дал становище : 
/ проф. дхн. Румяна Величкова /