

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд
за придобиване на образователна и научна степен „доктор”
по научната специалност 5.10. Химични технологии
(Технология на композитните материали)

Автор: инж. Цветомир Стефков Цонев

Тема: „Разработване и изследване на полимерни композити с ефект на памет”

Рецензент: проф. дхн. Румяна Стефанова Величкова, ИП – БАН

Изследванията, отразени в дисертационния труд са в новата актуална област на „интелигентните” системи – системи, реагиращи бързо и обратимо на измененията на параметрите в околната среда. Интензивните научни и технологични (методологични) проучвания в тази област са обосновани от огромния потенциал за приложение на разнообразните „активни” материали в почти всички области на живота – от електрониката до медицината.

Тезата на изследването и целта на дисертационната работа са формулирани ясно и точно на основата на литературния обзор и неговия анализ. Като обект на разработката са избрани полиуретановите системи, които са едни от най-изследваните и доказани материали с ефект на памет. Разработката е разширена и в две нови и оригинални насоки: 1) проучване на възможностите за използване на рециклиран поливинил бутирал като част от изходните компоненти при синтеза на полиуретаните с ефект на памет и 2) използване на активен целулозен пълнител за получаване на композитни материали с ефект на памет.

Задачите са формулирани също ясно и конкретно. Те предполагат умения и знания на някои синтетични и технологични процедури и на основните методи за изследване и анализ на физикохимичните и физикомеханичните свойства на полимерните системи.

Инж. Цветомир Стефков Цонев получава висшето си образование, инженер-химик-магистър през 2007 г. в Химикотехнологичния и металургичен университет, София, факултет „Химични технологии” по специалности „Целулоза, хартия и опаковки” и „Технология на полиграфията”. Дипломните му работи, съответно са: „Получаване и изследване на свойствата на термореактивни полиуретанови системи подходящи за производство на мастилени валове” и „Получаване на композитни материали на база полиуретанов предполимер и вискозни влакна”. Работени са по програмите „Еразъм” и „ДААД” към TFH – Wildau, Германия. И двете дипломни работи са отлична основа за придобиване на знания и опит в областта на полиуретановите системи.

Дисертационният труд е изложен на 134 страници, от които 22 – литературен обзор, 8 – методика на експеримента, 80 – експериментални резултати, анализи, обсъждане на резултатите и много добре дефинирани обобщения. Дисертацията е онагледена с 43 фигури и 14 таблици. Библиографията включва 234 литературни източника, като много малка част от тях са публикувани преди 2000 г. Това показва, че докторантът е добре информиран за актуалните изследвания и постижения в разработваната от него област.

Литературният обзор отразява достатъчно пълно съвременните научни и технологични достижения при получаване, изследване на свойствата и потенциалното приложение на полимерните материали с ефект на памет. Сравнително добре са разгледани термодинамичните (ентропийните) аспекти на явленияето "shape memory effect" и охарактеризирането на тези материали чрез термомеханичния тест. Разгледани са основните представители, като е отделено достатъчно внимание на полифункционалните, биосъвместимите и биоразградимите представители. Отразени са и новите насоки на изследванията относно разширяване на видовете активиращи стимули, включително индиректното термично активиране.

Експерименталната част обхваща получените резултати, техния анализ и направените обобщения. Резултатите и анализите им са изложени прегледно и ясно, а направените обобщения без нсъмнение допринасят за по-пълното и убедително възприемане на решавания проблем. Изложени са в четири части:

- получаване на полиуретанови предполимери
- получаване и охарактеризиране на нови полиуретани с ефект на памет по оригинален, патентно защитен метод с използване на рециклиран поливинил бутирал като хидроксилсъдържащ мековерижен компонент;
- изследване на изкуственото стареене на полиуретаните с ефект на памет
- получаване на композитни полиуретанови системи с ефект на памет при използване на микрокристална целулоза като активен пълнител.

Авторефератът напълно съответства на дисертационния труд по отношение на получените резултати, тълкуването и анализирането им. Съдържа всички необходими части: въведение, цели, конкретни задачи, експериментална част с основните резултати и тълкуването им, изводи, приноси и списъци на публикациите, патента и постерните съобщения.

Първата и втората част на дисертацията отразяват оригинален двуетапен метод за получаване на новите, защитени с европейски патент полиуретани, тяхното охарактеризиране и тестово изпитване, доказващо търсения ефект на памет. Двуетапният предполимерен метод е известен, но новото и ценното в научно, научно-приложно и екологично отношение е влагането на рециклиран поливинил бутирал във втория етап на синтеза. Подходът за оползотворяване на отпадъчен продукт чрез използването му като един от компонентите на аморфната еластична фаза и то в значително количество е много целесъобразен. Подходящият състав и условията за получаване на предполимери, съдържащи необходимото количество изоцианатни групи са установени количествено чрез титруване. Качествено, по измененията на характеристичните абсорбционни ивици е проследено съдържанието на остатъчните изоцианатни групи, много слабото нарастване на полиуретановите структури и отсъствието на ивици за алофатни, карбамидни и димерни групи. Двата получени предполимера съдържат отличаващ се състав на звената от Desmodur и Lupranol, от които се очаква да осигурят оптимално съдържание на твърди сегменти в полиуретаните след втория етап на реакцията.

Вторият етап на метода е проведен на основата на информацията от литературата относно границите на оптималното съдържание на твърди сегменти, обуславящи фазово разделяне и ефект на памет. Към определено количество поливинил бутирал в брабендер със смесител е добавена смес на един от предполимерите с хексан-1,6-диол, като удължител на веригата и част от еластичната фаза. Системно са изследвани полиуретаните получени по четири рецептури, отличаващи се по съдържанието на твърдите сегменти (от 30 до 45%). Изложението и същността на метода (вместо да го описвам) би спечелило много ако беше дадена реакционната схема

и на двата етапа. Тя би илюстрирала много ясно кои компоненти и звена определят фазата на меките, подвижни сегменти и кои, формират фазата на твърдите сегменти и имат функцията на физични възли.

Структурата, морфологията и свойствата на получената серия мултиблокови сегментирани полиуретани са прецизно анализирани и обсъдени с помощта на ИЧ-спектроскопия с Фурие трансформация, диференциална сканираща калориметрия, динамичен механичен анализ и стандартните изпитания на физикомеханичните свойства. Много коректно е обсъдено и влиянието на експерименталните параметри върху стойностите на якостните показатели и на водопоглъщането. ИЧ-спектрите са добре разчетени, доказват превръщането на изоцианатните групи в уретанови и отсъствието на странични реакции. Отчитайки съществената роля на водородните връзки за фазовото разделяне и свойствата на полиуретаните, авторът ги е охарактеризирал достатъчно прецизно, като е разгледал съотношението на площите под ивиците на карбонилните групи свързани с водородни връзки към общата им площ. Можеше да се отбележи, че за точен анализ е необходимо калибриране или разделяне на препокритите ивици, което за тази система е много трудно.

Интерасна, полезна, но малко противоречива е информацията получена от термограмите получени при изследванията с ДСК. Логично и очаквано е наблюдаваното нарастване на $T_{вст}$ на меката фаза с увеличаване на количеството твърди сегменти и намаляването на стойността на енталпийния скок ΔC_p при прехода. Също логично и очаквано е нарастването на специфичната топлина на топене (ΔH_m) на твърдата фаза при увеличаване на количеството твърди сегменти, т.е. увеличаване на възможностите и масата за организиране на подредени домейни. За съжаление, не е обърнато внимание на малките ендотермични пикове при температури значително по-ниски от прехода на основната твърда фаза ($T_{вст}$). Те потвърждават и изказаните предположения от други автори (52 стр.) за възможните различия в количественото разпределение на двете фази и съответно на структурата. Термограмите на изследваните от автора полиуретани показват наличие на разпръснати в меката фаза агрегати, силно отличаващи се по подреденост и маса. Това наблюдение не би трябвало да се пренебрегва. То обяснява противоречието в изводите относно влиянието на твърдите сегменти върху „фазовото смесване“ установено от ДСК изследванията (55 стр.) и „нарастването на степента на фазово разделяне“, определено от ИЧ-спектрите (51 стр.).

Ценна, дори необходима информация за морфологията на полиуретаните с ефект на памет е получена с помощта на ДМА. Тези резултати открояват характера и степента на обособяване на твърдите сегменти в меката, еластична матрица и тяхната съществена роля върху стойностите на модула на съхранение при плъзгане (G'), модула на загубите при плъзгане (G'') и тангенса на загубите ($\tan \delta$). Чрез анализ на термограмите са определени зависимостите на встъкляване на меките сегменти (основния релаксационен преход) и температурите на стопяване на твърдите сегменти. Съвпадението на тези стойности, определени чрез ДСК и ДМА доказва коректността и достоверността на измерванията. Преходите при минусовите температури γ и β не зависят от вложените твърди сегменти, а и природата им все още не е изяснена. Наред с коректното анализиране на резултатите, достатъчно внимание е отделено за тълкуване на температурната зависимост на стойностите на модулите, с оглед проявяване на търсения ефект на памет. Основание за това дават високите стойности на модулите на съхранение при стъкловидно състояние, при вискоеластично състояние и температурната зависимост на факторите на загубите от количеството на твърдите сегменти. Изброените стойности изразяват способността на сегментираните полимери с

мултифазова структура да фиксират формите при охлаждане и бързо да възстановяват формата при нагряване. С други думи да проявяват ефект на памет.

Един от външните фактори, който може да влияе върху фазовата структура на полиуретаните чрез взаимодействие с хидрофилните поливинилбутирални и полипропиленгликолови вериги е водопоглъщането. Напълно логично то е изследвано при 23 и 50 °C в течение на период от 24 ч. до 90 дни в зависимост от съдържанието на твърдите сегменти. Ролята на погълнатата вода и механизмът на възможното въздействие са правилно отразени, а резултатите са близки до тези на стандартен образец.

Успешното получаване на полиуретани с ефект на памет предполага познаване на два съществени компонента. Това са полимерната архитектура и зависимостите на механичните свойства от специфичните условия на въздействие при деформация. Изследвани са образци съдържащи твърди сегменти, подбрани съобразно експерименталния опит и литературните данни. Установени са зависимостите на трите основни величини, а именно: модул на еластичност, якост на опън и удължение при скъсване от скоростта на деформация и температурата при която се провежда изпитанието. Стойностите и на трите физикомеханични показатели много ясно зависят от масата на твърдите сегменти. Това доказва ролята им на усилващи и физически омражаващи агенти. Повишаването на температурата при изпитанията предизвиква драстично намаляване на модула на еластичност и якостта на опън, без да повлиява удължението при скъсване. Нарастването на скоростта на деформация съществено увеличава стойностите на модула на еластичност и якостта на опън. Няма съмнение, че установените зависимости са съществен принос за потенциалното приложение на получените полиуретани.

Убедителното доказателство, че новите мултисегментирани полимери, получени по разработения от авторите метод, проявяват ефект на памет е илюстрирано чрез цикличните термомеханични измервания. Установени са зависимостите на фиксиране на формата след деформация и на възстановяване на изходната форма от следните параметри на изпитване: температура, скорост на деформиране, максимална деформация и време на възстановяване. Изброените параметри оказват по-значително влияние върху стойностите на възстановяване на формата, като естествено най-значим е ефектът на повишаване на температурата. Оптималните стойности на ефекта на памет са наблюдавани при образците съдържащи максималното количество твърди сегменти. Именно те обуславят възстановяването на ентропията загубена при деформация.

Друг съществен принос на дисертацията са изследванията върху промените, които настъпват в системата след изкуствено стареене. Изследвания, при които се имитират условията на естествено стареене и доказват възможностите за реално приложение в различна среда. Установени са зависимостите на основните физикохимични и физикомеханични показатели на полиуретаните с ефект на памет от различни фактори на околната среда. След процедура на изкуствено стареене при комбинирано действие на UV лъчение, температура и висока влажност е изяснено кои фактори и как, влияят на експлоатационните характеристики. Проследени са необратимите промени в структурата и морфологията на материалите, естествено отчитайки ролята на количеството твърди сегменти. На основата на литературни данни и определените параметри са предложени логични реакции на деструкция, рекомбинация и/или окисление на уретановите вериги и техните междумолекулни водородни връзки. Подчертано е основното въздействие на UV лъчението, съчетано с по-висока температура и сорбирана вода. Резултатите са получени с помощта на използваните вече методи и са сравнени с тези на изходните образци. По този начин са открити най-значимите промени и редица полезни и необходими зависимости с оглед

на потенциалното приложение на полиуретаните с ефект на памет. Предложените разнообразни реакции на взаимодействие и структуриране, трудно могат да се докажат, но са индикирани от промените на ИЧ спектри и логиката от характера на промените на конкратните физикомеханични промени – повишаване или намаляване, подобряване или влошаване. Понижаването на $T_{вст}$ логично е обяснено с разрушаване на някои полиуретанови вериги или агрегати, които ограничават подвижноостта на меката фаза. Наред с понижената основна температура на топене се наблюдават два, дори три други ендотермични прехода при по-ниски температури. Това показва структурни изменения и отсъствие на рязко фазово разделяне, което е съществено за ефекта на памет, а не е акцентирано в изложението. Действително, след стареене стойностите на възстановяване на формата значително намаляват. Този спад е потвърден и от резултатите на цикличните термомеханични изпитания. Предположените деструктивни реакции и рекомбинации повишават плътността на омрежване и съответно температурната стабилност на материала. Би трябвало, обаче, това заключение да се направи за определен период на стареене и в определени граници. Физическото или химическото омрежване е подкрепено от нарастването на стойностите на модулите на съхранение при плъзгане (G') и дори чрез плътностите на омрежване (v_c), изчислени на тяхна основа. Съществена за приложение е и информацията за измененията на физикомеханичните свойства, а именно: нарастването на модула на еластичност и намаляването на якостта на опън и удължението при скъсване.

Съставът, структурата и вероятното приложение на разработените мултиблокови сегментирани полиуретани с ефект на памет са разширени към получаване на композитни материали с оглед подобряване на някои физикомеханични показатели. Като активен пълнител е използвана микрокристалната целулоза, която е евтин природен продукт с повърхностни хидроксилни групи, които са подходящи за взаимодействие с изоцианатните групи на матрицата. Това е едно предимство на пълнителя, което обезпечава хомогенност на композита. От друга страна, обаче, при по-големи количества на МКЦ се наблюдава разрушаване на домейните или другите агрегати на твърдите сегменти, поради конкурентното взаимодействие на хидроксилните групи и разкъсване на водородните връзки между полиуретановите вериги. Това води до рязко намаляване на фазовото разделяне, обуславящо ефекта на памет.

Включването на пълнителя системата слабо повишава $T_{вст}$ на меката фаза, но само при най-ниското съдържание. Ефектът е много по-ярко изразен в промените на температурите на топене на твърдите сегменти, чрез появата на нови ендотермични пикове при по-ниски температури и със значително по-нисък интензитет. Очевидното нарастване на степента на фазово смесване, на хомоганността, води до намаляване на ефекта на памет. Стойностите на запазване на формата практически не се променят, но значително намаляват стойностите на възстановяване на формата. Включването на пълнител с висок модул на еластичност повишава същия модул на композита, увеличава якостта на опън и намалява удължаването при скъсване, естествено в зависимост от температурата. Като цяло, включването на МКЦ подобрява температурните свойства на композитите, но чувствително намалява търсения ефект на памет.

При анализа на резултатите бяха изтъкнати редица значими, съществени зависимости. Зависимости на свойствата на новите полиуретанови системи с ефект на памет от състава, структурата, морфологията, околната среда и дори от условията на прилаганата деформация. Установените закономерности са значим принос от изследванията на автора. Принос с научна и научно-приложна стойност. Няма да ги повтарям, а ще се опитам да резюмирам само най-основните.

- А. Разработен е оригинален двуетапен метод за получаване на нови полиуретанови системи с ефект на памет на основата на отпадъчен поливинил бутирал в значителни количества (26 – 44%), който е защитен с европейски патент. В резултат на прецизно и задълбочено охарактеризиране е установено оптималното съдържание на твърди сегменти (30 – 45%), което обезпечава ефект на памет.
- Б. Съществен научен и научно-приложен принос има целият комплекс от установените и доказани зависимости на физичните, физикохимичните и физикомеханичните показатели от параметрите на състава и архитектурата на новите полиуретанови системи с ефект на памет. Те дават възможност при потенциално приложение да се подберат системи и условия, които да отговарят на необходимите условия. Достоянство на дисертацията е и установеното влияние на параметрите при деформацията на образците.
- В. Безусловно, значим принос за изясняване на въздействието на околната среда върху всички показатели на полиуретановите системи имат резултатите от изследванията след стареене в изкуствени условия. Получена е много пълна картина на промените в морфологията на матрицата, на ефекта от тези изменения върху физикомеханичните параметри на полиуретаните, включително върху стойностите, характеризиращи ефекта на памет.
- Г. За първи път са получени полимерни композити на основата на полиуретани с ефект на памет чрез използване на МКЦ като активен пълнител и е изяснено взаимодействието между матрицата и пълнителя. Взаимодействието силно повлиява фазовото състояние на системата, като нараства степента на смесване. Това рефлектира главно върху ефекта на памет и по-точно чрез намаляване на стойностите на възстановяване на формата.

Резултатите от изследванията са отпечатани в 2 статии в списанията Cent. Eur. J. Chem. 11(12), 2058 – 2065 (2013) и Journal of Chemical Technology and Metallurgy (приета за печат). Признат е един европейски патент: Tsonev T., Paulmann U., Behrendt G., EP 000002103637A2. Докторантът е участвал в две научни постерни сесии.

Съществени забележки към дисертацията нямам. Има сравнително малко грешки на които няма да се спирам, но ще отбележа, че няма термин „еластична ентропия” и „опорни точки” вместо физични възли. При анализа на резултатите бяха споменати някои забележки и препоръки. Тук ще отбележа само мнението си, какво би допринесло за по-пълното възприемане на стойностната дисертация:

1. Би трябвало да бъде представена общата схема на получаване на предполимерите и полиуретаните. Тя ясно би илюстрирала кои звена оформят меката фаза и кои определят твърдите сегменти.
2. В изложението се коментира температурата на прехода на пластификатора, без да е конкретизирано неговото съдържание. Той, очевидно, участва в промените на морфологията, които дори се визуализират в някои ДМА термограми.

З А К Л Ю Ч Е Н И Е

Дисертационният труд се отличава с оригиналност, актуалност и съществени приноси с научна и научно-приложна стойност в областта на новите „интелигентни“ полимерни материали. Дисертантът е придобил значителни знания и умения в областта на получаване на полимери с ефект на памет, в охарактеризиране и анализиране на разнообразни физикохимични и физикомеханични свойства. Това категорично обосновава положителната ми оценка на дисертацията и положителното ми становище за придобиване на образователната и научна степен „доктор“ на инж. Цветомир Стефков Цонев.

10. 03. 2014 г.

Рецензент:



/проф.дхн. Румяна Величкова /