

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд
за придобиване на образователна и научна степен “доктор”
по научната специалност 5.10. Химични технологии –
Технология на обувното производство

Автор: инж.Владимир Иванов Пешков

Тема: “Рециклиране на меки пенополиуретани с цел получаване на покрития
съдържащи олигокарбамидни нано- и микрочастици”

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

Актуалността на темата, в светлината на изострящите се икономически и екологични проблеми у нас и в света, не се нуждае от обосноваване. Въпреки същественото значение на оползотворяването на полимерните отпадъци, процесите на рециклиране все още не са изяснени. Не е установено влиянието на редица от основните компоненти и параметри и не са открити разнообразните възможности за контролиране на свойствата на рециклираните материали и широките възможностите за тяхното приложение. Още по-ограничени са изследванията и публикациите с технологична значимост.

Целта на дисертацията и конкретните задачи са формулирани ясно и точно на основата на целенасочено проучване на научната и патентна литература. Те могат да се разглеждат и като продължаване, разширяване и задълбочаване на знанията и уменията на дисертанта, придобити по време на специализацията и работата му по съвместен научен проект с Висшето техническо училище, Вилдау, Германия.

Инж. Владимир Пешков завършва ХТМУ- София през 2003 г. а през 2005 г. получава и магистърска степен върху ”Теория на процесите при производство на изделия от кожи”. От 2006 г. е зачислен като редовен докторант при катедра “Текстил и кожи” по научната специалност 02.12.08 “Технология на обувното производство”. В различни периоди от обучението си (2002 – 2003; 2003 – 2004; 2005 – 2008г.) той усвоява редица основни знания върху получаване и рециклиране на полиуретани, запознава се с широк кръг от механични изпитания, химични и физикохимични анализи на тези продукти. Под ръководството на проф. д.ест.н. Г. Беерендт и доц. д-р Р. Евтимова участва

активно в разработване на технология за получаване на нов вид олигокарбамид-нанодиспергирани полиоли чрез комбинирана аминолиза – гликолиза на полиуретанови отпадъци. Отдавам заслуженото на активното му участие при технологичното внедряване на този процес в полупроизводствен мащаб. Отличната квалификация и приноси в тази област е доказана със съавторството му в 3 съвместни публикации и 3 немски патента.

Дисертацията е изложена на 127 страници, от които 42 – литературен обзор, 60 – експериментална част, която по същество представлява резултати и обсъждане като включва 22 фигури и 11 таблици. Съдържа също изводи, списък на 176 литературни източници и 3 приложения. Списъкът на използваните уреди и апарати потвърждава целесъобразността на проведените разнообразни и обстойни анализи, които са различни за трите етапа на изследването и убедително подкрепят достоверността на резултатите. Снимката на инсталацията за рециклиране в непрекъснат режим и протоколът от изпитанията на две проби промазани с получените олигокарбамид-нанодиспергирани полиоли, проведени от оторизирана лаборатория, доказват успешно изпълнение на формулираните задачи. В дисертацията е пропуснат необходимият личен списък на научните публикации и патенти. Те са включени в автореферата, техни копия са приложени в папката с административни документи, но е необходимо да се добавят в дисертацията. Вероятно, тук е мястото да се отбележи доброто структуриране, както на дисертацията, така и на автореферата и пълното съответствие на резултатите, обобщенията и изводите от тях. Отпечатването на автореферата не буди съмнения, тъй като съдържа необходимите цели и задачи, методите, основните резултати с изводи и списък на публикациите.

Литературният обзор върху 176 източника е написан ясно, на хубав език, със сравнително малко грешки, но е оформен небрежно, особено списъкът на литературата. Стройно е поднесена класификацията на полиуретаните, физичната им структура и основните взаимодействия в резултат на които се изгражда полиуретановата макромолекулна верига. Основателно е акцентирано върху методите за рециклиране на полиуретани и основно върху широко използваните, но по-често патентовани химически методи. Сполучливо е отделено внимание за дефиниране на добре известни, но основни за практиката характеристики и величини, както и на стандартните методи за тяхното определяне. Това облекчава читателя. Тук е допусната грешка в дефиницията на молекулномасовото разпределение при правилно написана

формула. Молекулномасовото разпределение се определя от отношението на средната тегловна към средната бройна молекулна маса.

Етапите на изследването съответстват на задачите и обхващат:

- 1) Рециклиране на меки пенополиуретанови отпадъци и установяване на влиянието на различните реакционни състави, параметри и реакционни условия върху структурата и свойствата на получените олигокарбамид – нанодиспергирани полиоли;
- 2) Изготвяне на полиуретан-карбамидни фолия притежаващи редица ценни механични и физикомеханични свойства в резултат на взаимодействието между рециклираните полиоли съдържащи диспергирани олигокарбамидни нано- и микрочастици и полимерен изоцианат;
- 3) Нанасяне на получените полиуретанови покрития върху естествени материали (кожа), от които се очаква подобряване на някои специфични показатели при употреба на даденото изделие;
- 4) Илюстриране на възможността за внедряване на технологията за рециклиране в пилотна инсталация в непрекъснат режим.

Експерименталната част (“Резултати и обсъждане”) впечатлява с големия брой целесъобразно и многократно използвани методи за физикомеханични, физикохимични и структурни анализи. Използвани са подходящи модерни апарати с много добри възможности, които няма да изброявам. Анализът на определените параметри, характеристики и величини предполага висока степен на теоретична и експериментална подготвеност на дисертанта и достоверност на получените резултати. Именно на тази основа са подбрани най-подходящите рецептури за рециклиране по метода на комбинираната аминолоза – гликолиза и най-добрите олигокарбамид-нанодиспергирани полиоли за изготвяне и нанасяне на покрития.

Основните научно-приложни и научни приноси на изследването,отразени в дисертацията, могат да бъдат обобщени и резюмирани, както са изложени по-долу.

А. Осъществено е рециклиране и подходящо оползотворяване на натрупващите се полиуретанови отпадъци чрез метода на комбинирана аминолоза - гликолиза, резултиращ в рециклат - полиоли съдържащи диспергирани карбамидни частици с нано- и микроразмери..Оценявайки специфичните свойства, стабилността на нанодисперсиите при съхранение и възможностите за известно контролиране на агломерацията на карбамидните групи, може да се приеме, че за първи път са получени

нов тип олигокарбамид – нанодиспергирани полиоли. Сполучливите рецептури за получаване на рециклираните полиоли са установени в резултат на интензивно и обширно изследване на реакцията на разграждане на пенополиуретановите отпадъци. Уточнени са оптималните реакционни температури и време, максималната концентрация на отпадъците и редица подходящи комбинации, съотношения и пропорции на различните компоненти (ДПГ, ДЕГ, ДБА). По този начин са се открили няколко рецептури подходящи за получаване на продукти с желани параметри: размери на олигокарбамидните частици от 20 до 400 нм, нисък структурен вискозитет и стабилна хомогенност.

Б. Безспорно, съществен и значим научно-приложен и технологичен принос имат изследванията върху получаването и охарактеризирането на нов тип полиуретан – карбамидни фолия, които се отличават с необичайна комбинация от механични свойства – високи стойности на твърдост по Шор Д, якост на опън и удължение при скъсване. Тази интересна и полезна комбинация от механични свойства на фолията, логично е обяснена и доказана с ролята и участието на олигокарбамидните структури на полиолите в процеса на изграждане на новите морфологични структури при взаимодействието им с полимерния изоцианат. В резултат на обстойно изследване и анализиране с помощта на ДМФ анализите и ИЧ-спектрите е изяснена причинната връзка между: 1) влиянието на системно варираните реакционни компоненти и условия, определящи солволизното разпадане на отпадъците; 2) състава на получените олигокарбамид-нанодиспергирани полиоли (включително размера на частиците) и 3) структурата, респективно свойствата, на изградените фолия след взаимодействието на полиолите с полимерния изоцианат. Кривите на $\tan \delta$ от многобройните ДМА анализи и наблюдаваните температури на фазови преходи са подробно обсъдени и потвърдени често от ИЧ спектрите. Илюстрирано е, че в зависимост от наличието на несвързани меки полиетералкохолни вериги, олигокарбамидни частици с размери от 20 до 400 нм и използване на различни температурни режими е възможно регулиране на фазовото подреждане в широк диапазон от структури и протичане на вторично омрежване.

Този набор от фактори, предоставя доста богати потенциални възможности за контролирано получаване на материали подходящи за разнообразни приложения – за по-еластични или по-твърди полиуретани, вторично омрежени продукти с висока термична стабилност (над 200 °C) и занижена степен на горимост. Изясняването на тези зависимости, дори и емпирични за конкретни обекти, представлява технологичен принос към процеса на рециклиране на полиуретани.

В. Предложен е вероятен морфологичен модел на получените полиуретан-олигокарбамиди, който се основава на резултатите от ДМА изследванията, наблюденията на рзличните морфологични структури чрез АФМ при постепенно увеличаване на разрешителната способност и някои литературни данни. Моделът дава схематична представа на разпределението на фазите и тяхното преразпределение след нагряване. Естествено, той трудно би могъл да визуализира сложното и често смесено подреждане на фазите и наличието на разнообразни надмолекулни агрегати като непрекъсната фаза. Те, обаче, са добре илюстрирани чрез изследванията с АМФ. Съгласно предложения морфологичен модел, който аз възприемам като логичен, сложната структура на полиуретан-олигокарбамидите обхваща както микро-, така и наночастици, част от които се включват като пълнители в полимерните вериги. Непрекъснатата фаза е образувана главно от агломерирани олигокарбамиди свързани от полиуретановите вериги и пластифицирани от полиетерполиолните макромолекули.

Г. На основата на рециклираните олигокарбамид – нанодиспергирани полиоли са получени и изследвани полиуретанови покрития, подходящи за нанасяне върху различни повърхности и по – конкретно върху естествени кожи. Съгласно протокол от акредитирана лаборатория, материалът е подходящ за нанасяне върху кожи за галантерийни цели, тъй като е еластичен, устойчив на сухо и мокро триене и на алкални разтвори. Той, обаче, не е устойчив на многократно огъване на каквото са подложени обувките в областта на юза.

Д. Един от най-убедителните приноси на дисертацията е успешното технологично внедряване на процеса комбинирана аминолиза – гликолиза в полупроизводствен мащаб при работа в непрекъснат режим. Доказана е възпроизводимостта на процеса, което е особено ценно при сложността на системата и желанието на авторите да контролират структурата на крайните продукти.

Резултатите отразени в дисертацията са публикувани в 3 съвместни статии в Списание на ВТУ-Вилдау, а върху тях са издадени 3 немски патента. Това доказва технологичната им новост.

Съществени критични бележки нямам, а по-скоро някои въпроси.

- 1) Има ли данни относно адхезията на покритията върху други естествени материали и особено върху метални повърхности? На стр. 99 се твърди, че материалът има отлична адхезия върху тях. Какви са стойностите и как са определени?

- 2) Многословно и неясно, а на места дори противоречиво (79 стр.), е описано влиянието на изоцианатния индекс. Излишно е подробното разглеждане на реакционната способност на различните функционални групи. На коя основа е изчислен индексът за продуктите от които се изготвят изпитваните покрития?
- 3) Списъкът на литературните източници е представен малко небрежно и без пълни данни.
- 4) Дисертацията не е лишена от печатни, терминологични и правописни грешки, но не са особено много и няма да се спирам на тях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертацията се отличава с актуалност и перспективност с оглед преодоляване на сериозен екологичен проблем. Резултатите от насоченото рециклиране на полиуретановите отпадъци и получаването на нов вид продукти и материали с нови специфични свойства са принос към знанията и технологиите за рециклиране. Осъщественото технологично внедряване също показва, че дисертантът е придобил широки и задълбочени знания в една интресна и полезна област. Това категорично обосновава положителната ми оценка на дисертационния труд и положителното ми становище за придобиване на образователната и научна степен “доктор” от инж. Владимир Иванов Пешков.

Гр.София

02.08.2012 г.

Рецензент: 
/ проф. дхн Румяна Величкова /