

РЕЦЕНЗИЯ
на дисертационен труд
за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научната специалност 5.10 Химични технологии

Автор: инж. Весела Йорданова Стойчева

Тема: „Разработване и изследване на полиуретани на база нови полиестер полиоли и растителни масла за композитни материали”

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

Темата на дисертацията е убедително обоснована от няколко актуални проблеми, които се изследват и решават от различни научни и дори обществени общности. Това са намаляването на петролните ресурси, възможностите за заместването им с възобновяеми природни суровини и не на последно място, опазването на околната среда от емисиите на нефтената промишленост и трудно разградимите полимери.

Целта на дисертацията , разработване на специални полиуретани на основата на нови полиестер полиоли и техни смеси с растителни масла и използването им като матрица за усилен с регенерирана целулоза, стъклени влакна и микростална целулоза е в пълно съзвучие с изброените проблеми. Задачите са формулирани много точно и очертават изследване на редица нови, оригинални системи и взаимодействия.

Инж. Весела Йорданова Стойчева получава висшето си образование инженер – химик – магистър през 2002 г. в Химико – технологическия и металургичен университет, София, факултет „Химични технологии”, по специалност „Органичен синтез и горива”. Дипломната ѝ работа „Производни на тиено (2,3-d) пиримидини като потенциално биологично активни вещества”, безусловно е добра основа за знанията по органична химия. През периода 2003 – 2005 г. инж. Стойчева е стипендиантка по DAAD - програма към THF - Wildau, а след това от 2005 до 2013 г.

е служител по научно - изследователски проекти пак там. Научните й интереси, знания и умения са в областта на полимерните материали. Очевидно добре е запозната с полиестери, полиуретани, полимерни взаимно-проникващи мрежи, композитни материали и владее необходимия физико - химичен и физико - механичен анализ на тези продукти.

Дисертационният труд е изложен на 130 страници, от които 20 – литературен обзор, 6 – методика на експеримента, 82 –експериментални резултати, анализи и обсъждането им. Дисертацията е онагледена с 28 схеми, 82 фигури и 16 таблици. Библиографията включва 174 литературни източника, като около 45 % от тях са публикувани след 2005 г. Това показва, че дисертантката е запозната с новите постижения в изучаваната от нея сбласт. Литературният обзор е добре конструиран с акценти върху полиестер полиоли от възобновяеми суровини; видове полиуретани и полиуретанови композити. Изключително добро впечатление прави осведомеността за състоянието на световното производство и пазар ; рационалното оценяване на възможностите за развитие на изучавания проблем и връзката му с очакваните резултати.

Експерименталната част обхваща: а) синтез на полиестер полиоли ; б) получаване на смеси от полиоли и растителни масла; в) получаване и оценяване на свойствата на омрежени полиуретани и г) разработване на напълнени и армирани полиуретанови композити. Авторефератът напълно съответства на дисертационния труд по отношение на получените и анализирани резултати, направените обобщения и изводи след всеки етап на изследването. Съдържа всички необходими части: въведение, цели и конкретни задачи, експериментална част с основните резултати и анализите им, изводи, приноси и списък на публикацииите и патентите.

В първата, синтетична част, много системно и прецизно за първи път са изследвани възможностите за получаване на нови полиестер полиоли на 2–етилхексан–1,3–диол (ЕДХ) чрез директна кондензация с терефталова киселина или чрез преестерификация на нейния диметилов естер. Изборът на ЕДХ за синтез на нови полиестер полиоли не е достатъчно ясно обоснован, въпреки, че структурата му дава тази възможност. От най-общи съображения, очаква се разклонената алифатна верига да придаде хидрофобност, а наличието на две хидроксилни групи отличаващи се по реакционна сбособност да променят скоростта

на омрежване. Споменатите методи на пряка кондензация и на преестерификация на ЕДХ не са описани в литературата. Това е наложило провеждане на доста серии от опити, за да се оптимизират някои от параметрите на полиолите, които ще са подходящи за следващите етапи. Оптимизирането на хидроксилното и киселинното число и на вискозитета е постигнато чрез системно и критично анализиране и уточняване на реакционните условия – катализатор, реакционно време, количество дестилат, температури (реакционна и на колоната). Анализът убедително е подкрепен от професионалното охарактеризиране на получените продукти чрез ИЧ спектри с Фурие трансформация и GPC-анализи с много добър разделени фракции. Постигнатата значителна хидрофобност на новите полиестер полиоли е илюстрирана с по-добрата им способност да разтварят n-пентан (повече от 30 тегл.%).

Втората част на дисертацията разглежда условията за получаване, структурата и свойствата на смеси от синтезираните полиестер полиоли с някои от масово произвежданите масла – рапично, соево и хидрирано кокосово масло. Представена е необходимата информация за състава и структурата на маслата, главно на ненаситените компоненти. Ефектът на броя на двойните връзки и на съдържанието на транс – структурите в различните масла правилно е използван при интерпретиране на резултатите. Изследван е голям брой серии от смеси и на двата вида полиола, съдържащи различно количество от маслата (5 – 40 тегл. %). Следено е изменението на трите основни показатели. За първи път в целия диапазон са получени стабилни и бистри полиол – масло смеси без изразено фазово разделяне. Очакваното пропорционално понижение на хидроксилните числа и вискозитета, минималните промени на киселинните числа и фазовото състояние на системите, прецизно е изучавано и доказано с помощта на всички подходящи методи. Получените резултати дават основание смесите полиол – масло да бъдат изследвани за разработване на нови, оригинални полиуретанови системи.

Третата, основна част на дисертацията отразява много подробно и задълбочено получаването и свойствата на омрежени полиуретани за леене, получени в резултат на взаимодействие между новите полиестер полиоли или техните полиол – масло смеси и полимерния дифенилметан диизоцианат.

Дисертантката с основание илюстрира по – добрите характеристики и параметри на новите омрежени полиуретани от тези на представител на стандартни образци. Убедително акцентира и илюстрира специфичната структура на новите полиуретани. Те са изградени от гъсто омрежени разклонени и къси алифатни вериги свързващи преобладаващите в мрежата ароматни ядра. Именно тази структура определя добрите физико-химични и физико-механични свойства на новите полиуретани. Ще се опитам да резюмирам и обобщя, последователно разглежданите, сравнявани и анализирани по отделно няколко серии полиуретани, които се отличават по:

- вида на полиола (метода на синтез);
- вида на маслото (рапично, соево, хидрирано кокосово) ;
- количеството вложено масло (от 5 до 40 тегл. %) ;
- съотношението между полиолната и диизоцианатната компонента .

В резултат на обстойни и прецизни анализи на термичните, физико – механичните и електричните (изолационните) параметри на резюмираните серии образци, убедително е установено, че добавянето на растителни масла в полиолната компонента има изявен благоприятен ефект върху всички показатели. Доказано е, че маслата се включват като пластификатор разположен в кухините на полиуретановата мрежа и повлияват в желаната посока почти всички параметри. Най-отчетливо се проявява влиянието на рапичното масло, докато при хидрираното кокосово масло се наблюдават някои аномалии. Различията в ефекта на различните масла основателно е обяснен с различното съдържание на ненаситената олеинова киселина и преобладаващото съдържание на наситената лауринова киселина в хидрираното кокосово масло.

Особено ценна и перспективна е илюстрираната възможност да се променят и контролират характеристиките на полиуретаните чрез вида и количеството на добавените растителни масла. Това разширява възможностите за приложение на полиуретаните в различни области .

Задълбочено изследване на структурата и морфологията на полиуретани с включени различни проценти от рапично масло е проведено с помощта на атомносиловия микроскоп. Нагледно е доказано, че дори в количества превишаващи 0 тегл. неполярните молекули на маслото много добре се смесват с хидрофобните

полиоли. Очевидно, пластифициращият ефект подобрява еластичността и осигурява по-високи стойности за диелектрична якост. Доказана е още една особено интересна, неочаквана и необичайна особеност а полиуретаните получени на основата на ЕДХ полиолите. Поради специфичната структура, пълното омрежване протича забавено в последните етапи. В зависимост от условията, се наблюдават характеристични пикове на непрореагирани NCO групи, които могат да участват в омрежване при определени условия след дни, дори месеци. Това така наречено „замразяване на матрицата” не е описано в литературата, но е изключително благоприятно и полезно при получаване на влакнести усилен композитни материали и последващото им втвърдяване при по-високи температури. Този феномен е демонстриран убедително чрез FTIR-спектри, DSC анализи и чрез реално приложение при импрегниране и приготвяне на необходимите и желани композити.

Четвъртата част на дисертацията завършва задълбоченото и много трудоемкото изследване при което се получават нов тип усилен композитни материали, отличаващи се с много добри физикомеханични показатели, ниска плътност и съдържащи до 70 тегл. % вложени възобновяеми суровини. Оригиналните и новите елементи на разработените усилен композитни материали, подробно изучени от дисертантката са сведните:

- за първи път са получени на основата на „замразени” полиуретанови матрици композитни материали усилен с различни пълнители (филаменти от регенерирана целулоза, стъклени влакна и частичкова микрокристална целулоза);
- армирането или импрегнирането на усилящите елементи със „замразените” матрици изисква последващо доомрежване чрез пресоване и нагряване, за да бъдат достигнати необходимите физико – механични показатели;
- ценното при новите разнообразни усилен композити е съчетанието на висок процент възобновяеми суровини с много добри физико – механични, термични и електрични свойства;
- в основата на тези възможности е специфичната структура на новите хидрофобни полиестер полиоли, осигуряваща забавено втвърдяване

и много добра съвместимост с растителните масла, проявяващи положителен ефект върху редица показатели.

Много от приносите и оригиналните елементи на дисертацията бяха изтъкнати при анализа на получените резултати, които няма да повтарям. Ще се опитам само накратко да резюмирам и обобщя основните приноси с научна и научно-приложна значимост.

А. За първи път са синтезирани полиестер полиоли чрез взаимодействие на 2-етилхексан-1,3-диол с терефталова киселина или диметиловия ѝ естер, отличаващи се с изявена хидрофобност и преобладаващи вторични хидроксилни групи. Те обезпечават получаване на гъсто омрежени полиуретани със специфична структура и възможности за намалена скорост на гелообразуване, т.е. може да се достигне временно „замразяване“ на полиуретановата матрица.

Б. Разработени са серии от нови, оригинални омрежени полиуретани, които се отличават с много добри и подходящи за приложение термични, физикомеханични и електрични свойства. Особено ценна е възможността за контролиране на характеристиките на полиуретаните чрез регулиране състава на полиолната компонента- чрез съотношението полиестер полиол /добавено растително масло.

В. За първи път са получени усилен композитни материали, които се отличават с подчертано добри физикомеханични показатели, дори при много висок процент на вложени възобновяеми суровини (до 70 тегл. %).

Г. Всеки етап от изследователските задачи на дисертацията по същество има принос към актуалното заместване на продуктите на петролната промишленост с екологични възобновяеми суровини.

Резултатите от изследването са отпечатани в 1 статия в списание на TFH, Wildau и една е подготвена за печат. Признати са два европейски и един германски патент: EP 1 887 020 A1; EP 2 361 940 A1 и DE 102008054940 A1, 2009. Дисертантката е участвала с доклад на „1^{-ва} научна седмица“ във Висшето училище.

Съществени забележки към дисертацията нямам, а по-скоро въпрос и съвет.

1. Какво се влага във фразата „по-добра гранична повърхност между матрицата и подсилващите влакна „ ?

2. Разглеждането по отделно на много серии, в много таблици затруднява читателя да добие обобщаващ поглед върху свойствата и тяхното контролиране. Признавам, че обобщаването е много трудно, но то би облекчило колегите ако решат да приложат вашите резултати в практиката.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд се отличава с нови и оригинални решения. Изследването впечатлява с мног прецизното и многопосочно изследване на голям брой обекти и професионалното тълкуване на резултатите и инструменталните анализи. Получените продукти (полиестер полиолите, полиуретаните и усилените композитни материали) биха могли да намерят развитие и приложение в различни области. Дисертантката е придобила задълбочени теоретични и инструментални знания и умения. Това категорично обосновава положителната ми оценка на дисертацията и положителното ми становище за придобиване на образователната и научна степен „доктор“ на инж. Весела Йорданова Стойчева.

15. 05. 2013 г.

Рецензент:



/проф. дхн. Румяна Величкова /