

ДО РЕКТОРА на ХТМУ
Респ. ПРЕДСЕДАТЕЛЯ на ФС
на Факултета по „Химични технологии”
ТУК

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д.т.н. инж. НИКОЛАЙ АСЕНОВ ЙОСИФОВ, ЛТУ – София

Относно: Дисертационния труд на тема „МОДИФИЦИРАНИ НАНОКОМПОЗИТНИ ПЛОЧИ ОТ ДЪРВЕСНИ ВЛАКНА СЪС СПЕЦИФИЧНИ СВОЙСТВА”, представен от инж. МИРЕЛА МИЛКОВА ДРАГНЕВСКА, за придобиване на образователна и научна степен „ДОКТОР” по научна специалност 5.10. “Химични технологии” (Технология, механизация и автоматизация на лесохимичните производства) с научен ръководител проф. д.т.н. Санчи Ненкова.

Рецензията е изготвена въз основа на писмо на Ректора на ХТМУ № НД-20-241 от 14.02.2013 г.

1. Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидата

Мирела Драгневска е българска гражданка, родена на 09.07.1969 г. в гр. Троян, обл. Ловешка. През 1992 г. завършва висшето си образование по специалността „Химична технология на дървесината” към ХТМУ – София с отличен успех и квалификация „инженер химик”. От април до ноември 2012 г. е докторант на самостоятелна подготовка по научната специалност 5.10. “Химични технологии” (Технология, механизация и автоматизация на лесохимичните производства) с научен ръководител проф. Ненкова.

Научните интереси на кандидата са съсредоточени в следните области:

- Нови технологии за производство на композитни плочи от дървесни влакна
- Приложение на нанотехнологиите за производство на материали със специфични свойства за различни приложения
- Синтезиране на металосъдържащи нанокомпозити чрез използване на полимери за стабилизиране на наноразмерното състояние на лигандните наночастици на металите
- Приложение на създадените нов тип металосъдържащи нанокомпозити с висока електропроводимост за електромагнитна вълнова защита и др.

- Разработване на металосъдържащи нанокompозити на базата на медносулфидни комплекси, координативно свързани с лигноцелулозната матрица на дървесните материали.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Темата на дисертационния труд е насочена към един много значим и актуален проблем, свързан с използването на нанотехнологиите за създаване на нов тип металосъдържащи дървесно-влакнести нанокompозитни материали със специфични свойства и имащи редица предимства пред класическите материали за приложение в техниката и бита. Освен това, поради уникалните си свойства, нанокompозитните материали и в частност полимерните металосъдържащи нанокompозити представляват голям интерес за практиката за получаване на изделия с висока електропроводимост. В тази връзка проведените изследвания, обект на дисертационния труд, са свързани с разработването на металосъдържащи нанокompозити на основата на медсулфидни комплекси, координативно свързани с лигноцелулозната матрица на плочи от дървесни влакна. В резултат на изследванията е предложена технология за производство на модифицирани нанокompозитни плочи от дървесни влакна със специфични свойства за приложение в различни области в техниката и бита.

Литературният обзор включва анализи и оценки на публикувани данни в над 143 публикации, в т.ч. и 11 патенти в областта на композитите от дървесни влакна и в частност нанокompозитните плочи. В обзора много добре е обоснована актуалността на разглеждания в дисертацията проблем и постиженията от практическото приложение на металосъдържащи нанокompозити и преди всичко металните комплекси на мед, координативно свързани с лигноцелулозната матрица на плочи от дървесни влакна. Подчертано е, че новият тип металосъдържащи нанокompозити с високо съдържание на дървесната компонента, притежават специфични свойства, като висока електропроводимост и микровълнова способност за приложение в техниката и бита. Освен това тези нанокompозити имат и понижена горимост и висока бактерицидност. Направен е широк и задълбочен преглед на технологичните методи, на основните свързващи вещества и други добавки за гарантиране на качествените показатели на ПДВ. Разгледани са и някои въпроси, свързани с адхезията между дървесните влакна в плочите с използване на нови синтетични смоли или реакции от типа на Фентинговата, а също на антибактериалното действие на медта. Като недостатък на обзора трябва да се отбележи недостатъчният критичен анализ.

Целта на дисертационната работа е добре и ясно формулирана, а именно: *„... Разработване на нанокompозитни плочи от дървесни влакна със специфични свойства като антистатичност, микровълнова абсорбционна способност, бактерицидност с добри физико-механични показатели чрез получаване на модифицирани купросулфидни дървесно-влакнести материали.”*

В тази връзка са формулирани четири задачи за „изпълнение”, които по правило трябва да са задачи на „изследванията”. При това, третата задача има чисто методичен характер. Ето защо считам, че би било по-правилно, ако редакцията ѝ беше „Разра-

ботване на оптимални състави за производство на нанокomпозитни плочи от дървесни влакна”.

Методичната част на дисертацията представлява резюме (обем 5 страници) на използваните материали и реактиви; методи за получаване на купро-сулфидните ПДВ; апаратурата и вида на измерванията за охарактеризиране на нанокomпозитните материали от дървесни влакна; методиките за изследване на антибактериалната активност на купро-сулфидните ПДВ. Необходимо е да се отбележи, че за експерименталните изследвания са използвани съвременни методи и прецизна измервателна апаратура. Основните методични въпроси са разгледани в отделните подзаглавия в III-та част на дисертацията „Експериментална част”, която по същество трябва да бъде част IV „Резултати от изследванията”. Считам, че е по-правилно, ако всички методики бяха включени в методичната част на дисертационния труд.

Резултатите от експерименталните изследвания включват разработване на методи за модифициране на лигноцелулозни материали от дървесно брашно, дървесни влакна и целулозни влакна за получаване на нанокomпозитни плочи от дървесни влакна. Като модифициращи състави са използвани дву- или трикомпонентни композиции, съдържащи меден сулфат, натриев тиосулфат и гликосал. Доказването на пригодността на методите и препоръчителния състав на модификаторите е извършено с помощта на математическото моделиране с елементи на оптимизация.

С помощта на ИЧ-спектрален анализ е установен механизма за отлагане на свързване на купросулфида в полимерната лигноцелулозна матрица. Процесът е онагледен с подходящи схеми и изображения (фигури 1, 2, 3 и 4).

Разработен е непрекъснат метод за получаване на медсулфидни нанокomпозити на базата на текущото производство на ПДВ в „Лесопласт” АД, гр. Троян. В производствени условия е направено уточняване на технологичния етап и съответното оборудване за получаване на медсулфатни нанокomпозитни ПДВ. Предложени са препоръчителни оптимални параметри на процеса при участие на двукомпонентна модифицираща система в границите от 30 до 45 % при съотношение на компонентите меден сулфат и натриев биосулфат 1 : 2. Като основен оценъчен критерий е използвана степента на подобрене на електропроводимостта при запазване на якостта на огъване на ПДВ. Тези изследвания имат голямо значение за практиката при бъдещото внедряване на метода.

Чрез прилагане на планирани трифакторни експерименти е направено математическо моделиране и оптимизиране на непрекъснатия метод за получаване на медсулфидни нанокomпозитни ПДВ при използване на свързващото вещество фенолформалдехидна смола и без свързващо вещество. Получените регресионни модели са адекватни и статистически достоверни. Чрез сканиране с постоянна стъпка са установени оптималните стойности на изследваните фактори: процент на модификатора спрямо абсолютно сухите дървесни влакна; съотношение на CuSO_4 към $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; и време на престой. ТЕМ изображенията показват, че върху повърхността на плочите е образувано равномерно покритие от купро-сулфидни частици с наноразмери.

Въз основа на многофакторните експерименти са направени изводи относно удачността на избрания метод на модификация на дървесните влакна чрез повърхностно нанасяне на модифициращата смес на етап отливане и формиране на влакнестия килим.

При това е доказана нецелесъобразността да се оптимизира процеса при използване на карбамид-формалдехидна смола като свързващо вещество, тъй като тази смола губи адхезионните си свойства във вряща вода, а условията на получаване на ПДВ по мокрия метод са среда с високо водно съдържание на влакнестата маса при температура над 170°C. Ето защо изследванията по т. 3.2. правилно са преименувани като получаване на ПДВ без свързващо вещество.

Проведени са серия от експерименти за определяне на антибактериалната активност на получените нанокompозитни ПДВ. В тази връзка е изследвана кинетиката на клетъчен растеж на *B.subtilis* и *E.coli K12* в присъствие на ПДВ и разvlakнени образци от ПДВ. Получените резултати са показали, че модифицираните мед-сулфидни плочи от дървесни влакна оказват по-силно антибактериално действие към бактериите *B.subtilis* в сравнение с бактериите *E.coli K12*, дължащо се на различното устройство на клетъчните им стени.

Въз основа на експерименталните изследвания е разработена технология за промишлено получаване на мед-сулфидни нанокompозитни плочи от дървесни влакна, базираща се на мокрия метод за производство на ПДВ в „Лесопласт“ АД.

3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд

Авторефератът е написан на 45 машинописни страници и съдържа 13 фигури и 14 таблици. Той отразява правилно основните моменти и достижения на разработената от инж. Мирела Драгневска дисертация.

4. Характеристика и оценка на процесите в дисертационния труд

Приносите, изводите и заключението на дисертацията се градят на задълбочено проучване на теоретичните постановки и достиженията в практиката за получаване и прилагане на купро-модифицирани нанокompозитни дървесно-влакнести материали със специфични свойства за специално приложение в техниката и бита.

Научните и научно-приложните приноси в дисертационния труд се заключават в обосноваване и доказване на нови страни на проблема разработване на методи за получаване на мед-сулфидни нанокompозитни материали от дървесни влакна: разработване на подходящ метод за модификация на дървесно-влакнест материал за получаване на медносулфидни нанокompозити; определяне на електрофизичните показатели на нанокompозитните материали; оптимизиране на състава и режимните фактори за получаване на нанокompозитни ПДВ; определяне на антибактериалните свойства на медносулфидните нанокompозити; разработване на технология за производство на нанокompозитни ПДВ.

По-съществените научни и научно-приложни приноси в дисертационния труд на инж. Драгневска се свеждат до:

- Разработен и патентован е оригинален метод за модификация на дървесни влакна с двукомпонентна редукционна система $\text{CuSO}_4 : \text{NaS}_2\text{O}_3$ за получаване на лигноцелулозни нанокompозитни материали
- Разработен е оригинален непрекъснат метод за модифициране на високодобивен влакнест материал за производство на нанокompозитни ПДВ
- Разработени са оптимални режими за получаване на медсулфидни дървесно-влакнести композити със специфични свойства в зависимост от предназначението им
- Установено е наноразмерното състояние на модифициращите купросулфидни частици, отложени върху дървесните влакна
- Установена е висока антибактериална активност на изследваните медсулфидни ПДВ
- Разработена е технология за производство на медсулфидни нанокompозитни ПДВ

5. Мнение за публикациите на дисертанта по темата на дисертационния труд

Извършено е необходимото за популяризиране на научните и научно-приложните постижения на дисертационния труд. Представени са 4 научни статии на английски език в реномирани списания и 1 официално регистриран патент. Публикациите са от авторски колективи, като в една от тях докторантката е на първо място.

6. Критични бележки и коментари

Наред с гореизложените значими научни и научно-приложни приноси, в дисертационния труд на инж. М. Драгневска, са допуснати и някои пропуски и неточности, по-съществените от които са:

- В дисертационния труд са налице задълбочени изследвания относно антибактериалната активност на купросулфидни ПДВ, а в задачите за експериментиране липсва такава формулировка
- Формулировката на задача 4 е по-правилно да започне с „Разработване на ...” вместо „Уточняване на ...”
- Оптимизирането на технологичните режими и модифициращи състави би било по-пълно с включване на графичен анализ на допустимите компромисни зони.
- Не е правилно да се използват български означения на димензионните величини, вместо действащите у нас нормативи по система “SI” (стр. 18, 49, 62, 71, 77, 87 и др.).

- Неправилно се използват понятия като: „проби” вместо „опити” (стр. 72, 73, 75), „обемно тегло” вместо „плътност” (стр. 86), а също и някои русизми.

Необходимо е да се отбележи, че горепосочените забележки не са от естество да омаловажат приносите в дисертационния труд и творческите постижения на дисертанта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд на инж. МИРЕЛА МИЛКОВА ДРГАНЕВСКА на тема „МОДИФИЦИРАНИ НАНОКОМПОЗИТНИ ПЛОЧИ ОТ ДЪРВЕСНИ ВЛАКНА СЪС СПЕЦИФИЧНИ СВОЙСТВА”, представен за получаване на образователната и научна степен „ДОКТОР” има актуално и важно значение за разширяване на употребата в бита и промишлеността на модифицирани нанокompозитни плочи от дървесни влакна. Много важни за практиката са и изводите от изследванията за антибактериалната активност на медсулфидните нанокompозити от дървесни влакна, които са с подобрена електропроводимост и съответно микровълнова абсорбционна способност при високо съдържание на дървесната компонента.

Като се вземе под внимание, че в него са успешно разработени изследователски задачи със значими научни и научно-приложни приноси в областта на модифицираните нанокompозитни плочи от дървесни влакна със специфични свойства, при което са приложени правилни методи и съвременна апаратура за изследване, считам, че **дисертационният труд отговаря на изискванията на ЗНЗНС и Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ, което ми дава основание да предложа на членовете на Почитаемия ФС на Факултета по химични технологии към ХМТУ да присъдят на инж. МИРЕЛА МИЛКОВА ДРАГНЕВСКА образователната и научна степен „ДОКТОР” по научна специалност 5.10. „Химични технологии” (Технология, механизация и автоматизация на лесохимичните производства).**

София, 22.03.2013 г.

РЕЦЕНЗЕНТ:


(проф. д.т.н. инж. Н. Йосифов)