

РЕЦЕНЗИЯ

На дисертационен труд на тема: СТАРЕЕНЕ НА ВИСОКОЕНЕРГИЙНИ АЗОТСЪДЪРЖАЩИ СЪЕДИНЕНИЯ И ВЪЗМОЖНОСТ ЗА ИЗПОЛЗВАНЕ НА ПОЛУЧЕНИТЕ ПРОДУКТИ КАТО АДХЕЗИВИ”, представена за придобиване на образователна и научна степен „доктор” по научната специалност 5.10”ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ” (Технология на лакобояджийските материали и адхезиви).

Докторант: маг.инж: Милена Петкова Недкова-Щипска

Научни ръководители: проф.дтн.инж.Николай Дишовски
проф.дтн.инж.Иван Главчев

Рецензент: доц.д-р инж. Христо Иванов Константинов

Авторът на настоящата дисертация Милена Петкова Недкова-Щипска е родена в София на 11.12.1967 год. Висшето си образование завършва с отличен успех през 1996 год. в ХТМУ, София, специалност”Текстил и кожи”, като инженер химик-магистър. Владее писмено и говоримо немски и руски езици. Компютърната и грамотност е на високо ниво(MS Office, Origin, специализиран технически софтуер). Докторантурата ѝ е в периода 06.11.2014-06.11.2017(08.11.2016) год. В годините 1997-1999 работи като технолог-секционен майстор в апретурно-бояджийски цех на АД”Нистра”; 2001-2006 е в ХТМУ-Лаборатория по ЯМР-спектроскопия; 2006-2009 отново е в ХТМУ, като химик в Лаборатория по силикатен анализ; от 2009 до настоящия момент е химик в ХТМУ-Лаборатория по молекулна спектроскопия. Научната продукция, свързана с дисертационния ѝ труд, обхваща 5 труда(2 публикации, 2 научни съобщения на специализирани семинари и 1 постерно съобщение пред форум на ИП на БАН).

Основна цел на рецензирания дисертационен труд е изследване на дългогодишно стареене на взривни вещества и проучване на възможността за оползотворяване на крайните продукти в адхезивни състави.

Предвид наличието на значителни количества, най-вече в системата на МНО, от тези взривни вещества(в дисертацията дефинирани и като енергийни азотсъдържащи съединения), считам, че темата на

дисертационния труд и поставената цел са в съзвучие с основните научни приоритети на ХТМУ. С оглед постигане на поставената цел, докторантката е насочила усилията си към изпълнение на експериментална схема, включваща следните задачи:

1. Подбор на обекти на изследването и избор на подходящи методи за охарактеризиране на отпадните взривни вещества с акцент върху определянето на характера на промените в хода стареенето им;
2. Провеждане на опити за установяване кинетиката и предлагане на вероятен механизъм за характера на процесите протичащи при стареенето на взривните вещества;
3. Изследване на възможностите за включване на отпадните(с понижено азотно съдържание) взривни вещества в състава на адхезивни композиции и тяхното охарактеризиране;

В структурно отношение рецензираният дисертационен труд и съпътстващите го документи отговарят на изискванията на Правилника за придобиване на научни степени в ХТМУ. Дисертацията съдържа изискуемите раздели с изключение на малък пропуск - Справката за постигантите приноси.

Литературният преглед обхваща 48 страници, като са реферирани източници публикувани до 2015 година включително. С оглед на поставените задачи акцентите в обзора са върху класификацията на взривните вещества, разделно от групата барути(включително методите за охарактеризиране на а стареенето им и оползотворяване на отпадните продукти); пространно внимание е обърнато на приложението на спектралните методи за анализ на целевите продукти на дисертационната работа; Внимание е насочено на и към класификацията на видовете адхезиви. Дисертантката е обработила съществен брой(169) литературни източника имащи отношение към нейната работа. Достойнство на раздела е неговата обширност, като на някои места са включени ненужно експериментални подробности от изследванията на чужди автори. Анализът на събраната информация позволява на кандидатката да бъде обоснована целта на нейния дисертационен труд и да планира характера и насоките на своите опити. Тяхното осъществяване води до резултати, които бих резюмирал най-общо по следния начин:

1. Установено е наличието на два вида характеристични максимуми в УВ-ВИС спектрите на старелите продължителен период взривни вещества;

2. След продължително време на стареене на нискомалекулни взривни вещества(тетрил и ТД-50) чрез елементарен анализ е доказано, че протичат процеси водещи до понижаване съдържанието на кислород и азот в молекулите на посочените експлозиви. Този факт води до извода, че се намалява вероятността за образуване на водородни връзки. Използването на УВ-ВИС спектроскопията позволява на авторката да проследява образуването на тези връзки по следните показатели: отместване в абсорбцията на характеристична ивица, както и по полуширината на съответната абсорбционна ивица. Допълнително за целта са използвани разликите в адсорбционните максимуми на $-\text{NO}_2$ групите в ИЧ-спектрите им. Получените резултати показват синхрон между УВ-ВИС и ФТИЧ спектрите на продуктите на стареене на вече посочените взривни вещества. Това заключение се отнася до понижаваната вероятност за образуване на водородни връзки;
3. При стареенето на пироксилиновите барути авторката установява че, протича не само процес на денитриране, но и разкъсване на кислородните мостове между глюкозидните пълстени на целулозата, водещи до получаването на нискомалекулни фракции на тези барути(доказано чрез елементарен анализ-стандартен и по метода на Лунге, изследване степента и скоростта на набъбване, проследяване промените в молекулната маса чрез вискозиметрия на ацетонови разтвори, определяне на полидисперсността с гел-проникваща хроматография и ФТИЧ-спектроскопия, при която за количествени изследвания на стареенето на взривните вещества е използван интензитета на максимумите около ивицата при 1650 cm^{-1} , данните от които, доказват, че процеса на стареене води до понижаване на азотното съдържание). За по-пълно охарактеризиране на стареенето на тази група взривни вещества са използвани и термични анализи(ДСК и ТГ) при определяне активиращата енергия на процеса на термично разлагане. Интересно е заключението в този раздел, че стойностите на абсорбциите(в ИЧ спектрите) използвани за изследване стареенето на взривните вещества не се подчиняват на закона на Буге-Ламбер-Бер. Този извод може би си нуждае от допълнителни изследвания;
4. Получени са нитроцелулозни адхезиви на база ацетонови разтвори разтвори на ДОБ(двуосновни барути), които са охарактеризирани чрез определяне якост на опън на пробни тела. Изходните взривни вещества преди използването им за направа на адхезиви са достатъчно пълно анализирани (ФТИЧ-спектроскопия, елементарен и термичен анализ, вискозиметрия). Въз основа на получените

резултати авторката прави логична препоръка за производство на адхезиви да се използват по-кратко време старели експлозиви. Този логичен резултат е следствие на протичането на доказаните деструкционни процеси при продължителното съхранение на отпадните взривни вещества, което се отразява неблагоприятно върху фракционния състав на градивния полимер на тези вещества.

Тези заключения ми дават основание да посоча горните изводи и като приноси на рецензираната дисертационна работа.

Разделът „Резултати и Дискусия” на работата оставят впечатлението, че кандидатката добре познава възможностите на значителен брой съвременни инструментални методи, умело ги използва за изпълнение на по-голямата част от планираните изследвания, а теоритичната ѝ подготовка и позволява да тълкува логично получаваните резултати от значителния брой анализи.

Част от резултатите от проведените изследвания от г-жа Щипска са публикувани в две статии (едната от които в чуждестранното списание-”Central European Journal of Energetic Materials), в които е първи автор. Освен това като втори съавтор участва с научни съобщения в два чуждестранни (в Пардубице и Толуза) семинара, а в форум на Института по полимери на БАН участва с постерно съобщение.

Критични бележки:

1. Авторефератът съответства по съдържание на текстовете в дисертационната работа, но имам забележки, че текстът не е редактиран, тъй като изобилства с технически пропуски. Най-фрапантен е този, при който е на лице масово сливане на думи, на думи с предлози или със съюзи. Този факт говори за определена небрежност;

2. В изложението споменах за големия обем на литературния обзор (48 страници), т.е. заема почти половината от дисертацията. Основна причина за този факт е изобилието на експериментални подробности за начина на получаване на намерените в литературата резултати. Това в крайна сметка засенчва извършените от кандидатката изследвания;

3. В раздела ”Резултати и Дискусия” са включени извънредно голям брой спектри и графики. По прегледно би било те да бъдат обособени в

в отделно "Приложение", което би било полезно за по-лесното осмисляне и тълкуване на опитните резултати;

4. Имам известни възражения срещу използването на някои термини, било че са с неясен произход или са чуждици. Например: "разснаредяване", "утилизиране", "микстура", "трасиращи експерименти", "процеси от първи ред" (вместо от първи порядък). Затрудняваме тълкуването на термини като "дискриминационен анализ", хидролиза с NH_3 (дали не е по-правилно с NH_4OH). Изводите би могло да бъдат по-прецизно дефинирани.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Считам, че рецензираният труд е дисертабилен, както по актуалността на темата и обема на проведените изследвания, така и по полезността на постигнатите резултати. Тези констатации, както и наличието на обществено признание на получените от дисертантката значителен по обем резултати и положителното заключение на разширеното заседание на Катедрения съвет на катедра "Полимерно инженерство" (ХТМУ, София) ми дават основание да препоръчам на членовете на почитаемото Научно Жури да присъдят образователната и научна степен "ДОКТОР" на г-жа Милена Петкова Недкова-Ищипска.

05 април 2017 год.
София

РЕЦЕНЗЕНТ:

(доц. Хр. Константинов)