

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд

“Синтез на съполимери и композитни материали на основата на Полиамид-6 с възможни приложения при RIM технологията”

представен от инж. Петко Христов Кръстев

за присъждане на научната и образователна степен “доктор”

Професионално направление: 4.2. Химически науки

по научната специалност “Химия на високомолекулните съединения”

Рецензент: доц. д-р Маргарита Симеонова, ХТМУ, катедра “Полимерно инженерство”

Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидата: Инж. Петко Христов Кръстев е роден през 1979 год. От 1997 год. е студент в ХТМУ-София, където през 2002 год. се дипломира като инженер-химик с квалификационно-образователна степен “магистър” в специалността “Полимерно инженерство”. От 12.06.2015 год. е зачислен като докторант на самостоятелна подготовка в катедра “Полимерно инженерство” на ХТМУ, с ръководител проф. д-р Николай Дишовски. Същата година (01.11.2015 год), след успешно полагане на изпитите от докторантския минимум е отчислен с право на защита.

От май 2002 год. до август 2007 год. инж. Кръстев работи последователно в Investment and Financial Company 7M-In PLC и Brenntag Bulgaria OOD, а от август 2007 г. до сега е на работа в “DuPont” България ООД, където заема различни позиции.

Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите: Дисертацията е изложена на 113 страници, от които 49 – литературен обзор, 10 – експериментална част и 73 – резултати и обсъждане. Въведението и тезата на дисертацията са в обем 2 страници, целта, задачите, изводите и приносите са изложени на по 1 страница. Дисертацията съдържа 38 схеми, 48 фигури и 7 таблици, от които 35 схеми, 7 фигури и 1 таблица онагледяват литературния обзор. Библиографията включва 124 литературни източника, представени на 5 страници. Около 13% от тях са публикувани през последните 10 години.

Целта на дисертационния труд е формулирана точно и ясно, а набелязаните за постигането ѝ задачи предлагат адекватни изследвания и методи за анализ.

По същество, осъществяването на тази цел представлява едноетапно синтезиране на композитни материали на основата на блокови съполимери Полиамид-6/поли(пропилен

гликол) (ППГ) чрез активирана анионна полимеризация на ϵ -капролактam (ϵ -CL) с използване на макроактиватор в присъствие на минерални пълнители.

За получаването на макроактиватора (ППГ-ИФ-CL) на активираната анионна олимеризация на ϵ -CL е използван търговски ППГ, функционализиран с изофорон диизоцианат за въвеждане на крайни функционални изоцианатни групи, способни да реагират с ϵ -CL за получаване на N-карбамоиллактamна структура. Полученият макроактиватор позволява получаването на линейни блокови съполимери на ϵ -CL, съдържащи “меки” сегменти (блокове) от ППГ, вградени между два блока от поли(ϵ -капролактam), което да доведе до подобряване на еластичността и якостта на удар на материала. Въвеждането на минерални пълнители цели подходящо модифициране на термичните и физико-механични свойства на съполимера.

В Литературния обзор са разгледани термодинамичната и кинетична разрешимост на полимеризацията на лактами, която в зависимост от използвания инициатор протича по 3 различни механизма: хидролитичен, катионен и анионен. Трите механизма на полимеризация на лактами са представени, като са отбелязани приложимостта и недостатъците на всеки от тях. Така е изведена приложимостта на активираната анионна полимеризация за получаване на съполимери на полиамидите (в частност Полиамид-6, ПА-6) и особено предимството да се използват макроактиватори, които позволяват модифицирането на свойствата му чрез вграждане на гъвкави (“меки”) или “твърди” сегменти в основната полиамидна верига. Накратко са представени особеностите на полимеризацията на ϵ -CL по трите механизми и получаването на блокови съполимери ПА-6 с различен строеж чрез активирана анионна полимеризация. Докторантът е разгледал критичните химични и физични характеристики и физико-механични свойства на полиамидите от гледна точка на експлоатационните изисквания към изделията от тях, които са предпоставка за модифицирането на полиамидите. Посочени са и някои от най-често използваните модифициращи пълнители. И накрая, накратко е представена концепцията “мономер-готово изделие” (RIM), която стои и в основата на проведеното научно изследване.

Експерименталната част включва описание на използваните материали, методиките за функционализиране на ППГ с изофорон диизоцианат за получаване на макроактиватор (ППГ-ИФ- ϵ -CL), анионната полимеризация на ϵ -CL с получения макроактиватор в присъствие на минерални модифициращи пълнители, графит и борен

карбид, проведена по ампулен метод или чрез изливане в матрица, използваните методи за охарактеризиране на получените композити: тегловно определяне на степента на превръщане, ^1H ЯМР и ИЧ-спектроскопия, ТГА, ДМТА, ДСК и рентгеноструктурен анализ (ШЪРД), СЕМ, якост на удар по Charpy, абсорбция на неутрони.

Опитни резултати и дискусия. Изследванията са насочени към доказване на приложимостта на метода RIM за получаване директно на готово изделие в резултат на активирана анионна полимеризация на ϵ -CL с използване на макроактиватор в присъствие на минерални пълнители.

Предложен е вероятен механизъм на нарастване на веригата при проведената активирана анионна полимеризация, според който първоначално се изчерпва макроактиватора, след което започва етапът на нарастване на полимерната верига на ПА-6. Затова, най-напред се получават съполимери от типа АВА, в които впоследствие, поради протичането на странични реакции, настъпва преразпределение между сегментите, водещо до случайни ПА-6/ППГ блокови съполимери. Нарастването на веригата минава през нуклеофилна атака на мономера към нарастващия N-ациллактамен край и бърз протонен обмен с молекулата мономер. Полимеризацията протича с последователно предаване на кинетичната верига на мономер и полимер и не зависи от концентрацията на мономера.

Получените съполимери на ϵ -CL с ППГ-ИФ са изследвани с подходящи спектроскопски методи за анализ (^1H ЯМР и ИЧ спектроскопия). Резултатите потвърждават получаването на блокови съполимери, т.е. вграждането на “меки” полиетерни сегменти от ППГ в съполимера, както и предложеният механизъм на съполимеризация, а именно че полимеризацията стартира от макроактиватора и полиетерните сегменти от ППГ се вграждат в основната верига на ПА-6. Прилагането на концепцията “мономер-готово изделие”, т.е. едностъпален процес за получаване на крайния продукт изисква съполимеризацията да протича с висока скорост и висока степен на превръщане. За оценка на влиянието на различните компоненти, докторантът определя степента на превръщане (добива) при различни концентрации на макроактиватор и пълнители с времето на полимеризация. Установено е, че степента на превръщане е обратно пропорционална на количеството на макроактиватора, докато количеството на минералните пълнители почти не повлиява степента на превръщане на мономера. Ускоряването на процеса на съполимеризация с ниски концентрации на макроактиватора

е съизмеримо с това, постигнато с най-често използвания високоефективен нискомолекулен активатор N-ацетил капролактам.

Приносът на макроактиватора и изследваните минерални пълнители (графит и борен карбид) за желаното модифициране на термичните (подобнена топлопроводност и термична стабилност) и физико-механичните свойства (еластифициране) на съполимерите е оценен чрез DSC, TGA, DMTA и якост на удар. Наличието само на една T_g в ДСК термограмите показва отлична съвместимост между ПА-6 и ППГ, а нейното изместване към по-ниските температури е резултат от пластифициращото действие на ППГ и минералните пълнители. Едностъпалните термограми на композитите и физико-механичните отнасяния на композитите при динамични натоварвания потвърждават вграждането на ППГ сегменти в основната верига на ПА-6. Изследването на степента на кристалност на съполимерите чрез ДСК и широкоъглова рентгенова дифракция показва, че съполимеризацията води до дефекти в кристалната решетка на полиамида, които се повлияват и от пълнителите. Проведеното изследване за поглъщане на бързи и топлинни неутрони от получените композити с подобрите минерални пълнители, графит (модератор) и борен карбид (абсорбер) открива възможности за изграждането на материали за радиационна и радиочестотна защита, с приложение във военната и телекомуникационната промишленост.

Наблюдаваният модифициращ ефект на пълнителите върху посочените свойства на съполимерите се свързва освен с природата им и с тяхното хомогенно разпределение в полимерната матрица, визуализирано чрез СЕМ.

Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд: В резултат на проведените изследвания и получените резултати, обобщени в 7 извода са изведени приносите по дисертацията, представени на 1 страница (стр. 107).

За първи път успешно е приложена концепцията за едностъпален синтез на композитни материали на основата на поли ϵ -капролактам (Полиамид-6) и функционализиран с изофорон диизоцианат ППГ в присъствие на модифициращи пълнители, графит и борен карбид, по метода на активирана анионна полимеризация на ϵ -CL. Чрез използването на макроактиватор на основата на функционализиран с изофорон диизоцианат ППГ, между блоковете от поли- ϵ -капролактам се вграждат "гъвкави" полиетерни сегменти от ППГ. Синтезираните композитни материали са с подобнена топлопроводност, термостабилност и якост на удар в сравнение със самите съполимери. Данни за комбинациите от използваните минерални пълнители и макроактиватор, чрез

които се постига желана модификация върху физикохимичните отнасяния на композитите и се осигурява оптимален баланс на експлоатационните им характеристики, не са намерени в литературата.

Описаният в дисертацията метод дава възможност за внедряване на енергоефективно, различно по мащаб промишлено производство на композитни материали с широк диапазон от приложения във военното дело и индустрията.

Представеният дисертационен труд съдържа резултати, които могат да бъдат оценени като научни приноси.

Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд:
Съдържанието на автореферата съответства напълно на дисертационния труд.

Мнение за публикациите на дисертанта по темата на дисертационния труд:

Към документите по защитата, докторантът инж. Кръстев е приложил една публикация “Neutron absorption of composites based on Polyamide-6” (P. Krastev), отпечатана в Journal of Chemical Technology and Metallurgy 50 (5) 584-588, 2015. Статията обобщава резултати от проведените по дисертацията изследвания върху поглъщането на бързи и топлинни неутрони от композити на основата на блокови съполимери на Полиамид-6/ППГ с графит и борен карбид, получени в едностадийен процес чрез активирана аниона полимеризация на ϵ -капролактam. Изследванията са ориентирани към оценка на възможно приложение на подобни композити като материали за радиационна защита.

Приета за печат е втора статия “Thermomechanical Properties of Polyamide-6/Polypropylene glycol copolymers with mineral additives” в Bulgarian Chemical Communications с единствен автор докторанта (удостоверено със служебна бележка от Редактора на списанието), която обобщава резултатите от изследванията на термомеханичните свойства на композити на основата на съполимери Полиамид-6/ППГ, получени чрез активирана анионна полимеризация в присъствие на модифициращи пълнители графит и борен карбид.

Съгласно правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ, *„дисертационният труд трябва да се основава най-малко на една научна публикация в списание с импакт-фактор”*. С приемането за печат на представената по-горе публикация, посоченото минимално изискване е изпълнено.

Критични бележки и коментари: Към дисертационния труд имам някои дребни забележки:

1. На стр 51, полиол е описан като мономер „изходните мономер ϵ -CL и полиола”. На стр. 53, въпреки че ППГ е представен като телехелен олигомер е описан в параграфа «Мономери».

2. На стр 57, при описване на условията на провеждане на ДСК, точността на използваната аналитична везна и количеството на претеглените проби е изразено в **kg**, което намирам за неподходящо, тъй като става дума за аналитична везна, измерваща в грамове. При описване на определянето на степента на превръщане (стр.56) точността на аналитичната везна също е представена в **kg**.

3. Мерните единици са представени по различен начин: на английски и български език (стр. 56 и стр. 67-69).

4. Въпреки представения лист с използвани съкращения, в текста се въвеждат нови, от които няма необходимост, защото са използвани само веднъж, стр.51, термопластични еластомери (TPE)

Лични впечатления от дисертанта. Не познавам докторанта и нямам лични впечатления.

Заклучение:

Дисертацията представлява завършено изследване, демонстриращо приложението на RIM технологията за едностъпално получаване на композитни материали на основата на блоков съполимер на ПА-6 и ППГ, чрез активирана анионна полимеризация на ϵ -капроактам с макроактиватор в присъствие на модифициращи минерални пълнители. Синтезираният макроактиватор (същевременно използван като изграждащ блок при провеждане на активираната анионна съполимеризация на ϵ -капролактam, води до получаване на съполимер, съдържащ вградени “гъвкави” полиетерни блокове) и минералните пълнители позволяват получаване на композитни материали с подобрени физико-механични свойства, топлопроводност, термостабилност и еластичност.

Изложеното в рецензията ми дава основание с увереност да предложа на членовете на Научното жури да дадат положителна оценка на дисертационния труд и подкрепят присъждането на образователната и научна степен “доктор” на инж. Петър Кръстев.

София, 20.03.2016 г.

Рецензент: 
/доц. д-р М. Симеонова/