

До РЕКТОРА на ХТМУ-СОФИЯ
До ПРЕДСЕДАТЕЛЯ на ФС
на Факултет "Химични технологии"
С О Ф И Я

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р инж. Панайот Ангелов Панайотов
Лесотехнически Университет- София,
Факултет "Горска промишленост"

Относно: Дисертационен труд на инж. маг. Цветина Неделкова Илиева на тема "Разработване и изследване на лигноцелулозни композити със специфични свойства" за придобиване на образователната и научна степен "доктор" по научната специалност: **5.10 "Химични технологии (Технология, механизация и автоматизация на лесохимичните производства)"**, представена от ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ- СОФИЯ, Факултет "Химични технологии", катедра "Целулоза, хартия и полиграфия", с научен ръководител проф. д.т.н. Санчи Ненкова и проф. Михаел Херцог - Германия.

РЕЦЕНЗИЯТА е изготвена въз основа на писмо на Ректора на ХТМУ № НД-20-264 от 13.10.2014 г.

I. Кратки биографични данни и научни интереси на кандидата

Цветина Неделкова Илиева е българска гражданка. Родена е на 24.06.1984 г. в гр. Ботевград. Завършила е средно образование през 2003 г.: природоматематическа гимназия "Акад. Проф. Асен Златаров"- Ботевград. Придобила е висше образование в ХТМУ-София през 2007, ОКС бакалавър с тема на дипломната работа "Пълнители в хартиеното производство" по специалност "Целулоза, хартия и опаковки" като притежава диплом за "инженер химик". От 2007 до ноември 2008 г. следва магистратура в ХТМУ-София, където след разработване и защита на дипломна работа на тема "Дървеснополимерни микро- и нанокомпозитни материали" придобива ОКС "магистър" по специалност "Целулоза, хартия и опаковки". От 01.03.2009 до 01.03.2012 г. е редовен докторант в катедра "Целулоза, хартия и полиграфия" на ХТМУ-София, по научната специалност: 5.10 "Химични технологии (02.13.04- Технология, механизация и автоматизация на лесохимичните производства) с тема на дисертационната работа: "Разработване и изследване на лигноцелулозни композити със специфични свойства". Отчислена е с право на защита от 01 Март 2013 г., със Заповед Р-ОХ-195/25.03.2013 на Ректора на ХТМУ-София. Научните ѝ интереси са насочени в новите технологии за производство на композитни материали от дървесни компоненти със специални свойства (електропроводимост; антистатичност; микровълнова адсорбционна способност).

II. Общи данни за дисертационния труд

Представеният дисертационен труд е написан на 117 страници, в това 2 стр. Съдържание; 2 страници тълкования на използваните съкращения в работата; 48 фигури, 36 таблици и 42 Приложения (2 фигури, 12 микроскопски снимки и 12 топографски изображения на получените композитни образци и 7 таблици с данни за водопоглъщането на композитите). При оформянето му са цитирани 172 литературни източника, от които 4 на кирилица (1 патент) и 168 на латиница (14 патента). Дисертацията съдържа, изискваните от закона и правилника на ХТМУ, въведение-увод (6-7 стр. или общо 2 страници), литературен обзор с обособени в края му цел и задачи (8-30 стр. или общо 23 страници), методична част – използвани методи и материали (31-37 стр. или общо 7 страници), експериментална част, в която са дадени резултатите от проведените опити и направените на тяхна основа математически модели и оптимизация (38-86 стр. или общо 49 страници) и заключителна част структурирана върху две страници (87-88 стр.). Посочени са 3 приноса (2 научни и 1 научно-приложен), които са оригинални за този дял на науката.

Дисертационният труд е оформен основно върху 89 стандартни печатни страници в това число 29 таблици, съдържащи числови данни, характеризиращи условията на експериментите и показателите на получените композити, 46 фигури, от които 1 снимка на получените композитни образци, 1 снимка на прахообразните преполимери, 25 диаграми, 12 криви на проведеният анализ чрез диференциално сканираща калориметрия 5 спектрални криви на проведеният анализ чрез инфрачервено въздействие и 2 графики, описващи поведението на преполимерите СІР-3 и СІР-5 при нагряване (на СІР-6 и СІР-7 са дадени в приложение 1).

В края на дисертацията е добавен списък на 4 публикации, в това и 1 патент за полезен модел №1329- Лигноцелулозен композит (Бюлетин №6/30.06.2010 на Патентното ведомство на Република България), всичките в съавторство с научните ръководители.

III. Актуалност на изследванията и резултатите по дисертацията

Темата на дисертационния труд е актуална по редица признаци по съществените от които са: - ориентирана е към един от съществените нерешени проблеми на отрасъла «Механично и химично преработване на дървесината» (комплексно и екологосъобразно използване на дървесната суровина; използване на екологосъобразни отпадаци и технологии), чрез които се отговаря на изисквания на Директива 2004/42/ЕС за намаляване емисиите на органични разтворители и летливи органични съединения; разработена е технология за производство на модифицирани нанокompозитни плочи от дървесни влакна с участието на металосъдържащи нанокompозити и преди всичко на метални комплекси от мед, свързани с лигноцелулозната матрица; изследвани са важни експлоатационни показатели на готовите плочи от дървесни влакна (твърдост, електропроводимост, устойчивост на биологични деградиенти, горимост). Актуалността на проблема е много добре извлечена от аналитично направеният обзор, в който е извършен широк и задълбочен преглед на прилаганите методи и технологии за производство на дървесно полимерни композити и произтичащите от това производство, екологични проблеми. Разгледани са някои проблеми свързани с адхезията между използваните свързващи синтетични вещества и лигноцелулозната матрица, вследствие на възникващите водородни и ковалентни химичи връзки между хидроксилните групи на дървесината /целулозата/ и синтетичните полимерни матрици. Проследени са източниците доказващи тези връзки чрез инфрочервена спектроскопия и диференциално сканираща спектроскопия. Много задълбочено са проучени методите и средствата за модифициране на пълнителите /дървесно брашно; дървесни влакна / с цел подобряване на съвместимостта им с полимерната свързваща матрица /полипропилен, полиетилен с ниска плътност, стирол-бутадиен-акрилатни съполимери, фенол-, и amino-формалдехидни смоли, полиизоцианатни олигомери и полимери/.

На основата на добре направеният обзор е ясно формулирана целта на дисертационното изследване, а именно:

«Разработване и изследване на лигноцелулозни композити с повишена електропроводимост, микровълнова адсорбционна способност, добри физикомеханични показатели и дименсионна стабилност, при високо съдържание на лигноцелулозната компонента и различни видове свързващи вещества на база полиоли и полиизоцианати.

За постигане на тази цел са формулирани 4 задачи:

1.Подбор на подходящи съединения и разработване на свързващи вещества;

2. Получаване на композити на основата на немодифициран лигноцелулозен материал и разработените свързващи вещества;

3.Модифициране на лигноцелулозната компонента с металосъдържащи телектропроводими свойства;

4. Получаване на микро- и нано-лигноцелулозни – полимерни композити с добри физикомеханични свойства и със специфични експлоатационни свойства.

IV. Оценка на методическите основи на дисертационната работа

Приложената методика на изследванията е сполучливо подбрана, като са приложени съвременни методи за анализ и са използвани прецизни измервателни уреди. За получаване на дървесно-полимерни композити като пълнители са използвани: дървесни частици; дървесно брашно и къси целулозни влакна, а като свързващи вещества: 1.Твърд полиуретанов преполимер, получен от взаимодействието на рециклиран полиетилен терефталат и дифенилметан-4,4-диизоцианат и 2. Течен полиуретанов преполимер, получен от взаимодействието на стопен изоцианат (Desmodur 44 M Flakes) и Lupranol 1000 (ароматен полиестерен полиол, производство на Recyclit GmbH, Widau-Germany) в присъствието на калаен октоат като катализатор. Дървесно брашно от дървесина на иглолистни видове (не е посочено кои са) е модифицирано с двукомпонентна система, съставена от меден сулфат и натриев тиосулфат (1:1 ??? молове или какво ???) при хидромодул 1:10, температура 100°C в течение на 10 min. Вследствие на присъединяването на медния сулфид към целулозните макромолекули модифицираното брашно съдържа 3.21 % Cu и 1.07 % S. Целулозните влакна са модифицирани със същата система, но при превес на натриевия тиосулфат (1:2), с цел да се подобри редукцията на медните йони. Дървесно-полимерните композитни образци са получени в горещи преси, но не са посочени режимните фактори (температура-време-специфично налягане) и по колко броя проби за един вариант.

За охарактеризиране на показатели на получените образци от ДПК са приложени регламентите на български, европейски и международни стандарти: БДС 8449- за определяне на специфичните електросъпротивления (обемно и повърхностно);

DIN 3219 (БДС EN ISO 3219:2004) за определяне стойностите на вискозитета; DIN EN ISO 2114 (БДС EN ISO 2114:2003) за определяне стойностите на киселинното число; DIN 53240 за определяне на хидроксилното число; DIN 53240 за определяне на изоцианатното съдържание. Сполучливо и основателно са използвани инфрочервена спектроскопия и диференциално сканираща спектроскопия за установяване на механизма на свързване на пълнителите с полимерният лигноцелулозен комплекс. Измерванията на температурите и топлинните потоци при диференциалната сканираща спектроскопия са извършени с апарат DSC 204 Phoenix на фирмата: Netzsch. Реологичното поведение на свързващите вещества при стапяне е извършено с апарат Rheo Win 3.22 на фирмата: HAAKE GmbH.

Измерванията при инфрачервената спектроскопия за охарактеризиране на течния полиуретанов олигомер и на готовият твърд дървесно полимерен композит са извършени с апарат: Varian 600-IR ATR-FT-IR на фирма Agilent Technologies. За определяне на електропроводимостта са измерени обемното и повърхностното специфични електросъпротивления с помощта на цифровия апарат марка "Тералин III" и апарат Agilent E 4991 A, съгласно регламентите на БДС 8449-88. Композитните образци получени от целулозни влакна и течен полиуретанов преполимер са подложени на изкуствено стареене в лабораторна камера ESPEC PL-2KPH, съгласно регламентите на стандарт TAPPI-T544, но също не се посочени параметрите на факторите на въздействие (температура, време, вид лъчения, водно и механично въздействие). С цел получаване на информация за дименсионната стабилност на получените дървесно-полимерни композити (ДПК) е проследено изменението на размерите на образци с размери 2x2x4 mm при поглъщане на дестилирана вода в течение на 96 h, **но не става ясно това по собствена методика ли е извършено или по някъкъв стандарт ?** Механичните показатели на получените ДПК са определени с помощта на универсална изпитваща машина "Zwick-2000", производство на фирма Zwick GmbH- Германия, **но също не са посочени: размерите и броя на образците за съответните изпитвания (якост на опън, модул на еластичност, удължение при скъсване и опън) и условията на изпитване.**

V. Оценка на получените резултати

На основата на проведените изследвания са получени три вида дървесно-полимерни композити: 1. От немодифицирани дървесни частици и целулозни влакна със свързващо вещество полиол H100, производство на фирма H&S Anlagentechnik GmbH Silingen- Germany Recyclit GmbH, Widau- Germany, 2. От модифицирано дървесно брашно и със свързващо вещество рециклиран ПЕТ и 3. От модифицирани къси целулозни влакна и със свързващо вещество течен полиуретанов преполимер.

Сполучливо са синтезирани подходящи свързващи вещества, които са много добре охарактеризирани. Получените с тяхно участие ДПК подробно са анализирани като са доказани химични връзки между компонентите. Резултати относно **механичните показатели** (якост на опън, якост на огъване, модул на еластичност при огъване, удължение при опън и при скъсване, удължение при огъване) и **физичните показатели** (електропроводимост, обемно електро-съпротивление, повърхностно електросъпротивление, водопоглъщане, дименсионна стабилност-промяна на размерите при водопоглъщане) са коректни и сполучливо са тълкувани. **И въпреки това възниква въпросът: защо има разлики в промените на дължината, широчината и дебелината пробните тела при водопоглъщане, получени с модифицирано брашно и на какво се дължат ???? (фиг.21, стр.64).** Установено е влиянието на редица технологични фактори върху механичните и физичните показатели на получените ДПК (ниво на налягането, продължителност на пресоване, температура при пресоване, количество на пълнителя, вид на пълнителя- немодифицирано брашно; модифицирано брашно). Доказано е, че с увеличаване на специфичното налягане на пресоването (7 – 10 МПа) се получават ДПК с по-високи механични показатели. Установено е, че при използване на модифицирано дървесното брашно се получават ДПК с по-висока дименсионна стабилност спрямо тези получени с немодифицирано такова. Получените композити се приемат за труднотопими, тъй като не се наблюдава омекване на материала в температурния интервал 75-130°C. Модифицирането на целулозните влакна с редукционната система: меден сулфат/натриев тиосулфат ($\text{CuSO}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), водещо до получаване на меденсулфид (Cu_2S), намалява електрическото съпротивление, т.е. получава се материал с увеличена електропроводимост и се намалява водопоглъщането, респективно се подобрява

дименсионната стабилност. Това уместно е обяснено с внасянето на мед ($\text{Cu} = 3.21 \%$) в композита.

Като новост следва да се приеме приложеният усъвършенстван метод за модифициране на дървесното брашно чрез увеличаване на количеството на натриевият тиосулфат в редукционната система: меден сулфат/ натриев тиосулфат ($\text{CuSO}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1:2$), довело до подобряване на редукцията на медните йони (от Cu^{2+} до Cu^{1+}).

VI. Оценка на приносите по дисертационният труд

Научните и научно-приложните приноси на разработеният дисертационен труд се свеждат до обосноваване и доказване на нови страни на проблема по разработване на метод за модифициране на дървесно брашно чрез прикачване на меден сулфид, използвано за получаване на дървесно композитни плочи със специфични свойства-електропроводими. По-съществените приноси са следните:

- Разработен е нов метод за модифициране на дървесните влакна с двукомпонентната редукционна система: “меден сулфат (CuSO_4) : натриев бисулфат ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)”, чрез увеличаване на количеството на натриевият бисулфат, защитен с регистрирано авторско свидетелство за полезен модел.
- Получени са полиоли от отпаден полиетилен терефталат покрит с алуминий и от магнитни ленти, съдържащи желязно-оксидни частици, които впоследствие се използват като свързващо вещество в дървеснополимерният композит като по този начин в него се внася магнетит (Fe_3O_4), допринасящ за увеличаване на електропроводимостта.
- Разработен е оригинален метод за производство на течно свързващо вещество чрез взаимодействие на Desmodur (изоцианат) и Lupranol 1000 (полиестерен полиол), определено като полиуретанов преполимер, означен с индексите DesLu, използван удачно за получаване на еластични целулозновлакнести композити с много добри физико-механични показатели.

VII. Мнение за публикациите на докторанта по дисертацията

По дисертацията са направени 3 публикации в списания на английски език и е регистрирано 1 авторско свидетелство за полезен модел (№1329/28.07.2010) в българското Патентно ведомство. В две от публикациите (1 и 3) докторантката е на първо място, т.е. водещият автор. Те са достатъчни за доброто апробиране на резултатите.

VIII. Критични бележки

- 1. Допуснати са правописни грешки и неправилно изписани дименсии** (kg/cm^2 вместо N/mm^2 , дм^3 вместо dm^3 , кг вместо kg , “час” вместо “h”), не е довършена точка 5.5 в съдържанието (стр.2-Оптична дигитална...????), изписана е буква “Т” вместо цифра “7” (страници 7; 27; 67; 71;79 и в табл.1 на стр.9), “композититен” вместо “композитен” (стр.11.-р5д), “прищияващи” вместо “причиняващи” (стр.14.-р8г), “тегло” вместо “маса” (стр.110-116, приложения №8- -№ 14).
- 2. Неправилно са използвани някои термини като:** “иглолистна дървесина” вместо дървесина от иглолистни дървесни видове, “здравина” вместо “якост” (стр.46;стр.65;стр.70.), “купросулфид” вместо “меденсулфид” (стр. 35), “разнообразно налягане” (стр. 36).
- 3. Не става ясно дървесно полимерните композити с какви дименсии и форма са получавани ?** (Като плоча или пробни образци с определени размери).
- 4. Не е добре изяснен начинът на “оптимизиране на процеса на пресоване.** (стр.68 и 69).
- 5. Не са изяснени означенията:** 90F10P; 80F20P ; 70F30P (табл.28 на стр.77; табл.29 на стр.79).
- 6. В цитираната литература има неправилно изписани статии, в които не е посочено заглавието** (№49; №91;№117;№146;№148; №149; №150; №151;№152). Следва да се отбележи, че забелязаните пропуски и направените бележки не умаловажават приносите и творческите постижения в дисертацията.

IX. Оценка на съответствието между автореферата и дисертацията

Автореферата е написан на 38 стандартни страници. Съдържа 19 таблици и 30 фигури. Авторефератът отразява основните части на дисертацията и постигнатите приноси от инж. химик магистър Цветина Неделкова Илиева.

X. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертантът е работил методически правилно и целенасочено. Получените резултати са точно отразени и коректно анализирани. Направените изводи произтичат логично от получените резултати. Видно от публикациите по тематиката на дисертационния труд, може да се констатира, че постигнатото е самостоятелно дело на докторанта. Представената дисертация е доказателство за това, че докторантката е усвоила и притежава умения за самостоятелна изследователска работа. Тя представлява завършен изследователски труд по актуален и значим проблем. В дисертацията има новости и са постигнати значими научни и научно-приложни приноси.

Като считам, че са постигнати изискванията на Закона за РАС в РБългария, на Правилника за РАС в ХТМУ- София и приетите от АС при ХТМУ критерии, **оценявам дисертационния труд положително и предлагам на научното жури да присъди на инженер магистър ЦВЕТИНА НЕДЕЛКОВА ИЛИЕВА образователната и научна степен „доктор” по научната специалност 5.10 “Химични технологии (Технология, механизация и автоматизация на лесохимичните производства)”**.

София, 27.11.2014 г. Рецензент:  /проф. д-р. инж. Панайот Панайотов/