

До РЕКТОРА на ХТМУ
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, ФГП

Относно: Дисертационен труд на инж. маг. Кирил Володиев Димитров на тема "Разработване и изследване на нови феритни, целулозни и лигноцелулозно композити за електромагнитна вълнова защита" за придобиване на образователната и научна степен "доктор" по научната специалност: 5.10 "Химични технологии (Технология, механизация и автоматизация на целулозната и хартиената промишленост)", представена от ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ-СОФИЯ, Факултет "Химични технологии", катедра "Целулоза, хартия и полиграфия", с научни ръководители проф. д.т.н. Санчи Ненкова и проф. Михаел Херцог - Германия.

РЕЦЕНЗИЯТА е изготвена въз основа на писмо на Ректора на ХТМУ № НД-20-89 от 12.03.2015 г.

I. Кратки биографични данни и научни интереси на кандидата

Кирил Володиев Димитров е български гражданин. Родена е на 06.12.1986 г. в гр. София. Завършил е професионална гимназия по вътрешна архитектура и дървообработване- София през 2004 г.. Придобил е висше образование в ХТМУ-София през 2008, ОКС бакалавър. От 2008 до ноември 2009 г. следва магистратура в ХТМУ-София. През периода 05.2010-10.2010г. разработва дипломна работа (експерименти) в Германия в ТН в гр. Wildau, като през декември 2010г. придобива ОКС "магистър" по специалност "Целулоза, хартия и опаковки" с професионална квалификация: инженер-химик след отлична защита на дипломна работа на тема: Получаване на целулозно-феритни микро- и нанокомпозитни материали. От 01.03.2011 до 01.03.2014 г е редовен докторант в катедра "Целулоза, хартия и полиграфия" на ХТМУ-София, по научната специалност: 5.10 "Химични технологии (02.13.03- *Технология, механизация и автоматизация на целулозната и хартиената промишленост*) с тема на дисертационната работа: "Разработване и изследване на нови феритни целулозни и лигноцелулозни композити за електромагнитна вълнова защита". Отчислена е с право на защита от 01 януари 2015 г., със Заповед Р-ОХ-13/19.01.2015 на Зам. Ректора на ХТМУ-София доц. Едуард Клайн. Научните му интереси са насочени в новите технологии за производство на композитни материали от дървесни компоненти със специални нови свойства- електромагнитна вълнова защита.

II. Общи данни за дисертационния труд

Представеният дисертационен труд е написан на 125 страници, в това 2 стр. Съдържание; 1 страница тълкования на използваните съкращения в работата, като при оформянето му са цитирани 164 литературни източника, от които 164 на латиница. 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, материали, апарати и реактиви (31-42 стр. или общо 12 страници), експериментална част, в която са дадени резултатите от проведените опити и направените на тяхна основа математически модели и оптимизация (43-106 стр. или общо 63 страници) и заключителна част структурирана върху три страница (107-109 стр.). Разработен е оригинален метод за модифициране на лигноцелулозен материал с магнитни частици. Посочени са 4 научни и научно-приложни приноса, които са оригинални за този дял на науката.

Дисертационният труд е оформен основно върху 109 стандартни печатни страници в това число 15 таблици, съдържащи числови данни, характеризиращи условията на експериментите и физико-механичните показатели на получените композити, 75 фигури, от които 1 снимка на получени модифицирани влакна, 1 снимка на суспензия от магнетит, 1 снимка, показваща външният насипен вид на МКЦ преди и след модифициране, 1 снимка на проби от готови композитни материали, 1 схема на химичната реакция на изоцианатните групи с хидроксилните групи на МКЦ /микрокристална целулоза/ за получаване на уретанова група, 30 диаграми, 40 криви на проведени анализ чрез диференциално сканираща калориметрия, чрез инфрачервено въздействие /инфра-червени спектри/, рентгенофазов анализ, на графични зависимости на електрическо съпротивление, на диелектрична проникваемост, на диелектрични загуби, на магнитна проникваемост, на магнитни загуби, на микровълнова абсорбция, на размера на частиците.

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; разработване на технологии за получаване на биоразградими дървесно-полимерни композити), 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 материали от полимерна термопластична матрица и от дървесни влакна с участието на металосъдържащи нанокompозити и преди всичко на метални комплекси от желязо (ферити), изследвани са експлоатационни показатели на получените дървесно-полимерни композити (твърдост, якост на опън, якост на огъване, модул на еластичност, удължение при опън, скъсване при опън, водопогълщане). 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, термопластичната полимерна матрица и целулозните влакна, вследствие на възникващите водородни и ковалентни химичи връзки между хидроксилните групи на дървесината (целулозата) и синтетичните полимерни съединения. Проследени са източниците, доказващи тези връзки чрез инфрочервена спектроскопия и диференциално сканираща спектроскопия. Много задълбочено са проучени методите и средствата за модифициране на пълнителите (микрористална целулоза; високособивни влакнести материали) с цел подобряване на съвместимостта им с полимерната свързваща матрица (полипропилен, полиетилен полистирол; поли-изо-цианатни олигомери и полимери/.

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

«Разработване на нов тип металосъдържащи хибридни композитни материали като метални комплекси на желязо, координативно свързани с целулоза и лигноцелулози и на тяхна основа да се получат нов тип феритни целулозни и лигноцелулозни полимерни композити със специфични нови свойства- за електромагнитна вълнова защита».

За постигане на тази цел са формулирани 3 задачи:

1. Разработване на метод за модифициране на микрокристална целулоза с феромагнитни системи. Получаване и охарактеризиране на композити на основата на модифицирана микрокристална целулоза и полиуретанова полимерна матрица.

2. Получаване и охарактеризиране на дървесно полимерни композити чрез уточняване метода за модифициране на дървесни влакна с феромагнитни състави и установяване на подходящи свързващи вещества.

3. Получаване и изследване на феритни дървесно полимерни микро- и нанокompозити на основата на желязо - съдържащи лигноцелулози и специфични въглерод-полистиролни свързващи вещества.

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: микрокристална целулоза и дървесни влакна, а като свързващи вещества: модифициран с въглеродни сажди полистирол, полиуретанов преполимер и фенолформалдехидна смола. Големината на наночастиците и на тяхните агломерати е измервана с помощта на спектрометър тип: Energy Dispersive Spectrometer. Смесването на полистирола и влакната е извършено на смесител тип Brabender Plasti-Corder Lab Station. Получаването на образците от полимерно-влакнестите композити е извършено в гореща преса тип: Servitex Polystat 400S. Пресоването е извършено при температура 190°C, налягане 12.4 MPa и продължителност на пресоване 10 min, като охлаждането до стайна температура е извършвано в затворена преса, т.е. без да се понижава налягането.

Дървесно-полимерните композитни образци, с размери: 2-3 mm дебелина; 60 mm широчина и 150 mm дължина, са получени в горещи преси при температура 130°C, налягане 9.6 MPa и продължителност на пресоване 10 min и в лабораторната преса в Лесопласт - Троян (образци на композити от модифицирани дървесни влакна) при температура 180°C, налягане 9.6 MPa в продължение на 10 min.

За охарактеризиране на показатели на получените образци от ДПК са приложени регламентите на български, европейски и международни стандарти (БДС 8449: 1988; DIN EN ISO 179:1993; DIN EN ISO 11909;)

Сполучливо и основателно са използвани инфрочервена спектроскопия и диференциално сканираща калориметрия (ДСК) за установяване на механизма на свързване на пълнителите с полимерният лигноцелулозен комплекс. Измерванията на

темperaturите и топлинните потоци при диференциалната сканираща спектроскопия са извършени с апарат DSC 204 Phoenix на фирмата: Netzsch, Германия. Модифицираната МКЦ е охарактеризирана с помощта на сканиращ електронен микроскоп (СЕМ): JSM 6400 Scanning Electron Microscope, като е използвана златна подложка (реплика). Извършен е и рентгеноструктурен анализ с помощта на апарат Brucker D8 diffractometer. Електро-магнитните свойства са определени (изпитани) с помощта на апарат: Agilent N5230A PNA Series Network Analyzer 10 MHz-20 GHz и Agilent E4991A върху проби с размери 2.5x20x20 mm.

Електричното съпротивление е измерено с помощта на апарат Тералин III, съгласно регламентите на БДС 8449-88.

Механичните показатели (якост на опън, модул на еластичност при опън, удължение при опън, удължение при скъсване, якост на огъване при триточково натоварване, модул на еластичност при огъване, удължение при огъване) на получените ДПК са определени с помощта на универсална изпитваща машина "Zwick-2000", производство на фирма Zwick GmbH and Co.KG, Ulm, Германия.

Якостта на удар по ИЗОТ (якост при динамично огъване) е определена съгласно регламентите на DIN EN ISO 179:1993. Твърдостта по ШОР е измерена с дурометър по скалата на Shore A и Shore D.

V. Оценка на получените резултати

Експериментите са проведени в пет направления:

1. Модифициране на МКЦ с феритна система за получаване на материал с магнитни свойства и използването му като пълнител в полимерна матрица;
2. Модифициране на дървесни влакна с феритна система и магнитна суспензия;
3. Получаване на композитни материали на основата на модифицирани дървесни влакна;
4. Използване на модифицирана полимерна матрица и модифицирани дървесни влакна за получаване на композитни материали със специфични свойства;
5. Установяване на възможности за приложение на получените композитни материали;

По първото направление в резултат на проведените изследвания е получена модифицирана с двукомпонентна феритна система МКЦ и е доказано, че е подходяща за получаване на композити със специфични свойства- висока електропроводимост.

По второто направление в резултат на проведените изследвания са получени модифицирани дървесни влакна. Чрез инфрачервена спектроскопия е доказано, че проведената модификация не води до химично взаимодействие между целулозния матери По третото направление в резултат на проведените изследвания са получени композити от немодифицирани и модифицирани дървесни влакна с добавка и без добавка на ФФС. Установено е, че с най-добри механични показатели се характеризират композитите съдържащи 12.5 % модифицирани дървесни влакна и 1 % ФФС. Тези композитни материали са и диелектрици, а наличието на магнетитни частици е предпоставка за добра микровълнова защита.

По четвъртото направление в резултат на проведените изследвания са получени дървесно-полимерни композити на основата на матрица от модифициран полистирол, дървесни влакна немодифицирани и модифицирани.

Обобщено на основата на проведените изследвания са получени следните видове композити:

1. Целулозно-феритни нанокомпозитни материали със свързващо вещество изоцианатен преполимер;
2. Целулозно-феритни микрокомпозитни материали със свързващо вещество изоцианатен преполимер;
3. Дървесноферитни композити със свързващо вещество ФФС;
4. Дървесно-полистиролни композити (композит от модифициран с въглеродни сажди -СВ и модифицирани с ферити дървесни влакна)

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. Установено е, че получените дървеснокомпозитни материали са диелектрици и са подходящи за микровълнова защита. На получените специални композитни материали са изследвани най-важните физикомеханични показатели, имащи отношения към сферата на приложение (якост на опън, якост на огъване, модул на еластичност при огъване, удължение при опън и при скъсване, удължение при огъване,).

Резултати относно **механичните показатели** и **физичните показатели** са коректни и сполучливо са тълкувани и анализирани. Установено е влиянието на редица технологични фактори върху механичните и физичните показатели на получените ДПК (количество на пълнителя и модификатора- въглеродни сажди, вид на пълнителя и модификатора).

Доказано е, че с увеличаване на количеството на вложените сажди при дървесно-полистиролните композити се увеличават якостта на опън и удължението при опън, но се намалява удължението при скъсване при опън. С най-добри показатели са композитите на основата на модифицирана с 3 % въглеродни сажди полистиролна матрица. Установено е, че при използване на дървесни влакна в немодифициран и в модифициран вид се получават композити с повишена твърдост, с повишена якост на опън и повишен модул на еластичност при опън. Установена е висока електромагнитна вълнова абсорбционна способност при композити получени на основата на термопластичната, модифицирана с въглеродни сажди, полистиролна матрица и дървесни влакна при съотношение 60: 40 (PSCB5-WF=60:40).

Като новост следва да се приемат: *разработеният метод за модифициране на микрокристална целулоза с двукомпонентната фери и феро йонна система, разработеният оригинален метод за модифициране на дървесни влакна с предварително приготвен разтвор на магнетит и разработеният оригинален метод за получаване на композити на основата на модифициран полистирол и модифицирани дървесни влакна.*

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 лигноцелулозни материали (дървесни влакна) с магнетити и последващото им използване за получаване на дървесно полимерни композити със специфични свойства за електромагнитна защита. По-съществените приноси са следните:

1. Разработен е оригинален метод за модифициране на МКЦ с магнитни частици;
2. Разработен е оригинален метод за модифициране на лигноцелулозни материали (дървесни влакна) с магнетити;
3. Установени са оптимални условия за получаване на целулозно-феритни и лигноцелулозно-феритни композити с подходящи свойства за електромагнитна защита при определена честота на вълната.

VII. Мнение за публикациите на докторанта по дисертацията

По дисертацията са направени 3 публикации в списания на английски език. В две от публикациите (2 и 3) докторантът е на първо място, т.е. водещият автор. Те са достатъчни за доброто апробиране на резултатите.

VIII. Критични бележки

1. Допуснати са правописни грешки:

„включват“ вместо „включват“-стр.13; „магнетитини“ вместо „магнетити“-стр.15; „модификацияна“ вместо „модификация“-стр.34; „композититен“ вместо „композитен“; „конструктивни“ вместо „конструктивни“- стр.80; „размерна“ вместо „размер“-стр.85; „изслоедване“ вместо „изследване“-стр.91;

2. Неправилно изписани дименсии:

kg/cm² вместо N/mm²; „кг“ вместо „kg“; „час“ вместо „h“; „мм“ вместо „mm“; „гр. вместо „g“; „минута“ вместо „min“, (стр. 36; стр. 39; стр. 32; стр. 40; стр. 53; стр. 56-табл.5;стр.77; стр.90;)

3. Неправилно са използвани някои термини като:

„здравина“ вместо „якост“ (стр. 41; стр.46;стр.65;стр.79; табл.14, стр.99); „име на проба“ вместо „индекс на проба“(стр. 56); „коэффициент на водопоглъщане“ вместо „кинетика на водопоглъщане“ (стр. 56, табл.5)

4. Не е основателно твърдението на стр.46:

„С увеличаване на количеството на изоцианатния преполимер (H₁₂MDI) се увеличава съдържанието на свободни изоцианатни групи (NCO), тъй като в табл.2 на същата страница стойностите са постоянна величина- 30 g.

3. Не са изяснени означенията:

ICP (стр.35); KD (табл.4 на стр.48; табл.5 на стр.56; табл.6 на стр.58; табл.7 на стр.61); PSWF, PSCB (табл.12 на стр.90; табл.29 на стр.79); WF (табл.13 на стр.94);

4. Не са посочени какви са функционални групи R и R' в реакцията между изоцианата и полиола на стр.47

5. Не е изяснено понятието „третичково огъване, по каква формула се изчислява и по кой стандарт;

В заключение 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 42 стандартни страници. Съдържа 5 таблици и 36 фигури. Авторефератът отразява основните части на дисертацията. Посочени са постигнатите приноси от инж. химик магистър Кирил В. Димитров.

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 усвоил 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 Република България, 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 КИРИЛ ВОЛОДИЕВ ДИМИТРОВ** образователната и научна степен „доктор” по научната специалност **5.10 “Химични технологии (Технология, механизация и автоматизация на целулозната и хартиената промишленост)”**.

София, 24.04.2015 г.

Рецензент:

/проф. д-р. инж. Панайот Панайотов/