

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д.н. Петър Д. Петров, Институт по полимери – БАН

на

ДИСЕРТАЦИОНЕН ТРУД

представен за присъждане на образователната и научна степен „ДОКТОР” по научна специалност 4.2. „Химически науки”(Химия на високомолекулярните съединения).

Тема на дисертационния труд: „Съполимери на ϵ -капролактam и ω -додекалактam”

Автор: инж. Красимира Николаева Жилкова

Научен ръководител: проф. дхн Роза П. Матева

Материали по процедурата: Докторантката е отчислена с право на защита със заповед Р-ФХ-208 от 02.06.2006 год., подписана от Зам.-Ректор „Научни дейности“ доц. д-р Б. Стефанов, на основание Наредбата за докторантурите, Правилника на ХТМУ и доклад на научния ръководител проф. Роза Матева. Представените материали отговарят на изискванията на ЗРАСРБ и правилника за неговото приложение.

Професионално развитие: Красимира Жилкова завършва висшето си образование в ХТМУ през 2000 год. и придобива магистърска степен и професионална квалификация „инженер-химик”. Работи в “АНТИСЕЛ Братя Селидис България” ООД, ДАСФ АД и Софарма АД. Понастоящем е ръководител лаборатория „Фармакокинетика“ към Софарма АД. През 2001 год. е зачислена като редовен докторант по научна специалност 01.05.06 „Химия на високомолекулярните съединения“ в катедра „Полимерно инженерство” към ХТМУ.

Актуалност на научното изследване: Непрекъснатото разработване на нови материали и нови технологии е една от основните задачи на учените в световен мащаб и има пряко отношение към икономическия растеж и подобряването качеството на живот на населението. Пластмасите са основен клас материали с многообразно приложение в бита, промишлеността, селското стопанство, здравеопазването и мн. други области. Една част от пластмасите (инженерни пластмаси) се използват за изработване на

конструкционни изделия, където изискванията по отношение на експлоатационните свойства са завишени. В това отношение, полиамид 6 (ПА-6) е сред най-широко използваните инженерни пластмаси, тъй като притежават ценен комплекс от свойства, като висока якост на натиск и опън, добра химическа устойчивост и висока износоустойчивост. Като недостатък на материалите от ПА-6 се открояват относително ниската якост на удар и високата степен на водопоглъщане. Научните изследвания, обобщени в дисертационния труд, са насочени към едновременното решаване на посочените по-горе два проблема чрез модифициране структурата на ПА-6 посредством вграждане в основната верига на полимерни блокове/сегменти, които да повишат якостта му на удар и да понижат водопоглъщането, без да се променят чувствително останалите важни характеристики на материала. Това е един съвременен подход в полимерната наука, което ми дава основание да определя темата на дисертационния труд като актуална и интересна както от фундаментална, така и от приложна гледна точка.

Структура и съдържание на дисертационния труд: Дисертационният труд съдържа разделите увод, литературен обзор, теза, цел и задачи, опитна част, резултати и обсъждане, изводи, литература, научни и научно-приложни приноси, списък с публикации. Трудът е написан на 111 страници и включва 38 фигури, 15 таблици и 52 схеми. Библиографската справка е базирана на 171 литературни източници.

Литературният обзор засяга основните закономерности свързани с полимеризацията на лактами, като термодинамична и кинетична разрешимост на процеса, механизми на реакцията, видове инициатори и активатори и странични реакции протичащи при анионна полимеризация на лактами. Специално внимание е отделено на съполимеризацията на лактами и получаване на различни блокови и присадени съполимери. Обзорът включва и обобщение на основните свойства и приложения на полиамидите. Накрая авторът завършва с изводи за постиженията свързани с модифициране свойствата на полиамид 6 и изтъква перспективите за нови оригинални приноси в тази насока. Това до голяма степен е улеснило ясното формулиране на целта и задачите на дисертационния труд.

В *опитната част* са описани основните реагенти и материали, процедурите за синтез на макроактиватори и съполимери на основата на полиамид 6 и полиамид 12 (ПА-12) и използваните методи и условия за охарактеризиране на получените материали. Химичният състав е определен с протонен ядрено-магнитен резонанс и

инфракчервена спектроскопия. Степента на превръщане е определена гравиметрично. Молекулно-масовите характеристики на макроактиваторите и съполимерите са определени съответно с помощта на гелово-проникваща хроматография и капилярна вискозиметрия. Физико-механичните свойства са изследвани с диференциално сканираща калориметрия, динамичен механичен термичен анализ, термичен гравиметричен анализ, рентгеноструктурен анализ, светлинна микроскопия, якост на удар по Шарпи, якост на опън и стандартен тест за водопоглъщане. В частта *резултати и обсъждане* последователно са дискутирани синтеза и охарактеризирането на два макроактиватора (МА) на основата на поли(пропиленов оксид) (ППО) и получаването на различни по състав и свойства полиамидни съ- и терполимери. Изследванията могат да бъдат групирани по следния начин:

- Синтез на серия от съполимери на основата на ППО и ПА-6 и изследване на техните свойства.
- Синтез на серия от терполимери на основата на ППО, ПА-6 и ПА-12 и изследване на техните свойства.

Първоначално са получени два макроактиватора от полипропиленгликол (мол. маса 2000 и 3800 g/mol) чрез взаимодействие на крайните хидроксилни групи на полимера с изофторондиизоцианат и последващо присъединяване на ϵ -капролактама в двата края на веригата. На следващ етап са синтезирани различни по състав съ- и терполимери чрез активирана анионна полимеризация на ϵ -капролактама или смеси от ϵ -капролактама (КЛ) и ω -додекалактама (ДЛ), в присъствието на различни количества от МА. Дискутиран е вероятния механизъм на реакцията и последователността на включване на двата лактама в основната верига. Приема се, че правата реакция протича с присъединяване на мономерни звена към бифункционалния макроактиватор, като в случаите на съполимеризация първоначално полимеризира по-голямо количество ϵ -капролактама, поради по-високата му реактивоспособност в сравнение с тази на ω -додекалактама. Протичането на странични реакции е причина за частично формирането на разклонени и омержени молекули. Трябва да се подчертае, че и при двата МА, реакцията протича с висока скорост, без индукционен период и с висока степен на превръщане. От своя страна, по-ниско молекулния МА (2000 g/mol) е по-активен, което се обяснява с по-големия брой активни групи на единица тегло. Най-добри резултати по отношение на степента на превръщане, максималната скорост на полимеризация и температурата на полимеризация се наблюдават в концентрационния интервал от 5 до 7

мас. %. Вграждането на ППО сегменти и звена от ω -додекалактама в основната верига на ПА-6 оказва влияние върху основните физико-механичните свойства на получените материали. Резултатите от ДСК, ДМТА и рентгеноструктурен анализи показват тенденция на понижаване на кристалността, температурата на топене и температурата на встъкляване на ПА-6 съполимери в сравнение с хомополимера. Интересно е да се отбележи получаването на аморфен терполимер при еквимолно съотношение на двата лактама в полимеризационната смес и при съотношение 50/50 мас. %. С помощта на ТГА е установено, че термичната стабилност на съ- и терполимерите е сходна с тази на ПА-6. Вграждането на еластичен блок от ППО играе съществена роля за повишаване (2-3 пъти) на якостта на удар на съполимерите, като в същото време якостта на опън се понижава с до 35 %. Включването на ДЛ в полимерната верига усилва якостта на удар на материала, като при терполимерите, синтезирани с над 10 мас.% ДЛ, образците остават нечупливи при условията на теста. Този ефект се обяснява с факта, че сравнен с ПА-6, ПА-12 има свойства по-близки до тези на полиолефините и спрямо ПА-6 се отнася като еластичен компонент. От друга страна, с увеличаване съдържанието на ДЛ в терполимерите, степента им на кристалност се понижава. Постигнат е и друг очакван ефект от вграждането на ДЛ в ПА-6 полимери, а именно водопоглъщането на материала е редуцирано до съдържание от 1 до 3 мас.%, в зависимост от състава на полимера. Дисертацията завършва с *изводи и научни и научно-приложни приноси*, които отразяват същността на работата.

В обобщение, оригиналните приноси на работата са свързани със синтеза за пръв път на терполимери чрез анионна съполимеризация на ϵ -капролактама и ω -додекалактама, активирана от ППО макроактиватори, с което е постигнато едновременно понижаване степента на водопоглъщане и значително повишаване якостта на удар на материалите в сравнение с чист ПА-6.

Въпроси, препоръки и забележки: Дисертационния труд е написан добре, като цяло резултатите са интерпретирани правилно и ясно се открояват оригиналните приноси на работата. Към докторантката имам един въпрос и няколко препоръки:

- В методиката за получаване на макроактиваторите описвате, че взаимодействието на полипропиленгликола с диизоцианата и последващото присъединяване на ϵ -капролактама се осъществява в една реакционна среда (one pot reaction). След това МА се изолира и суши. Защо изследвате с гелово-проникваща хроматография междинния продукт, ППО функционализиран с

изоцианатни групи (адукт В на стр. 54), а не получения макроактиватор с крайни групи от КЛ?

- Считам, че от стилистична гледна точка е по-добре в текста да се използва само един от двата термина - хексанолактам или капролактам.
- Изборът на N-ацетилкапролактам като активатор за получаване на ПА-6 хомополимери, използвани за сравнение ми се струва неподходящ. По-добре би било да приложите активатор на основата на изофторондиизоцианат, който, аналогично на вашите МА, е бифункционален.
- Температурният интервал в който са проведени анализите с ДСК (от - 50 до 250 °C) не позволява да се определи температурата на встъкляване на ППО. Съответно, твърдението на стр. 70 „На ДСК-грамите се наблюдава само една Tg, което предполага добра съвместимост между поли(пропилен оксидните) и полиамидните сегменти...” е некоректно, защото Tg на ППО, определена от ДСК, се очаква да бъде в интервала под - 50 °C . Косвено потвърждение на това мое твърдение са данните от ДМТА, където алфа-релаксационния преход, асоцииран с температурата на механично встъкляване на ППО, е в интервала от - 88 до - 60 °C.
- Препоръчвам по-обстойно изследване върху началния етап от съполимеризацията на КЛ и ДЛ с оглед да се получат убедителни доказателства за „случайното“ разпределение на мономерните звена при всички състави.

Наукометрични показатели свързани с дисертацията: Докторантката е представила списък с три научни публикации, свързани с дисертацията. Една от публикациите е отпечатана в реномираното полимерно списание *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* с висок импакт фактор. Другите две публикации са отпечатани в *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* (без импакт фактор). Една от тези две работи (Regularities of anionic polymerization of ω -dodecalactam in the presence of a polymeric activator, *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 2008, 43(3), 291-296) е посветена на синтеза на ПА-12 съполимери с различни ППО макроактиватори, което попада извън фокуса на настоящата дисертация. Това по никакъв начин не променя мнението ми за количествените приносите на инж. Жилкова, като отчитам факта, че научните резултати от дисертацията, публикувани в едно списание с импакт фактор и едно списание без импакт фактор, напълно удовлетворява минималните изисквания заложили в ЗРАСРБ и Специфичните правила и условия за

придобиване на научни степени в ХТМУ. И в двете публикации докторантката е един от водещите автори, което е индикация за активно участие в експерименталната работа и в тълкуването на научните резултати.

Оценка на автореферата: Представеният автореферат е изготвен съгласно изискванията и отразява същността и основните резултати от дисертационния труд.

Заключение: Представеният от инж. Красимира Жилкова дисертационен труд съдържа достатъчно по обем научни резултати и ясно подчертани оригинални научни приноси. От написаното и от личните ми впечатления мога убедено да заявя, че докторантката е придобила нужните качества и умения за провеждане на научни изследвания, интерпретиране на резултатите и тяхното обобщаване и разпространение под формата на научни статии и доклади. Направените от мен коментари и препоръки не подлагат под съмнение като цяло доброто качество на дисертацията. Въз основа на гореизложеното, давам своята **положителна оценка** на рецензирания дисертационния труд и препоръчвам на уважаемите членове на Научното жури да гласуват за присъждане на научната и образователна степен „Доктор“ на инж. Красимира Жилкова.

София, 07.11.2017 г.

Рецензент: 

/проф. д.н. Петър Петров/