

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

Автор: инж. Петко Христов Кръстев

Научен ръководител: проф. д.т.н. Николай Дишовски

Материали по процедурата: Докторантът е отчислен с право на защита на основание на Правилника за прием и обучение на докторанти в ХТМУ и решение на Факултетния съвет на Факултета по химични технологии (протокол № 39 от заседанието на 26.10.2015 год.). Представените материали отговарят на изискванията на ЗРАСРБ и правилника за неговото приложение.

Професионално развитие: Петко Кръстев е завършил висшето си образование в ХТМУ през 2002 год. с придобита магистърска степен и професионална квалификация „инженер-химик”. След това последователно работи в *Investment and Financial Company 7M-In PCL*, *Brenntag Bulgaria EOOD* и *DuPont™ Bulgaria EOOD*. През 2015 год. е зачислен като докторант на самостоятелна подготовка в катедра „Полимерно инженерство” към ХТМУ.

Актуалност на темата: Развитието на обществото поражда постоянна необходимост от усъвършенстване на съществуващите продукти и разработване на нови технологии и изделия. Създаването на материали с нови свойства и функции, които да задоволят нуждите на индустрията е сериозно предизвикателство. В днешно

време, голяма част от изследователите работят върху създаването на (нано)композитни системи, които съчетават полезните свойства на органичните и неорганичните компоненти. Методите за получаване на композитни материали играят съществена роля за достигане на добър контрол върху състава и структурата на материалите, което от своя страна дава възможност за прецизно настройване на свойствата на съответното изделие. Научната разработка предмет на дисертационния труд се базира на концепцията „мономер – готово изделие“, а именно получаване на композитни материали от съполимери на Полиамид 6 (ПА-6) и пълнителите борен карбид и графит чрез технологията “Reaction Injection Molding” (RIM). Съществена част от работата е посветена на подобряване на физико-механичните свойства на ПА-6 и в частност повишаване на якостта на удар. В този смисъл може да се обобщи, че темата на дисертационния труд е актуална и интересна както от фундаментална, така и от приложна гледна точка.

Структура и съдържание на дисертационния труд: Дисертационният труд съдържа разделите въведение и теза, цел и задачи, литературен обзор, експериментална част, опитни резултати и дискусия, изводи, приноси, публикации и литература. Написан е на 113 страници и е онагледен с 48 фигури, 7 таблици и 38 схеми. Библиографската справка включва 124 литературни източници.

В раздела *въведение и теза* авторът накратко дискутира върху основните характеристики на ПА6 и предимствата на RIM технологията за получаване на композитни материали по схемата „мономер – готово изделие“. Следват добре формулирани *цел и задачи* на дисертационния труд. Те адекватно отразяват проблема заложен в темата на изследванията. *Литературният обзор* започва с кратка историческа справка за ПА. След това са разгледани основните методи за синтез на ПА. Обърнато е подробно внимание на факторите оказващи влияние върху полимеризационната способност на различните циклични лактами от термодинамична и кинетична гледна точка. Дискутирани са в детайли основните механизми на полимеризация на лактами – анионна, катионна и хидролитна полимеризация. Разгледани са видовете активатори на ϵ -капролактама и възможностите за получаване на съполимери чрез активирана анионна полимеризация. Подробно са представени основните химични и физични свойства на ПА-6 и най-често използваните добавки за целенасочено подобряване на някои от характеристиките на изделията от ПА-6. Накратко е дискутирана и технологията RIM и нейните разновидности. Накрая обзорът

завършва с изводи от направената литературна справка. В *експерименталната част* са дадени основните характеристики на използваните мономер ϵ -капролактam, олигомер полипропиленгликол, инициатор Na-капролактam, функционализиращ агент изофорон диизоцианат, разтворители и пълнители графит и борен карбид. Описани са достатъчно подробно процедурите за синтез на макроактиватора и композитите на основата на съполимери на ПА-6. Представени са използваните методи и условия за охарактеризиране на получените композитни материали: протонен ядрено-магнитен резонанс; инфрачервена спектроскопия; диференциално сканираща калориметрия; динамичен механичен термичен анализ; термогравиметричен анализ; якост на удар по Шарпи; сканираща електронна микроскопия; абсорбция на неутрони и широкоъглова рентгенова дифракция. Най-съществената част от дисертацията безспорно е представянето на собствените *резултати* и тяхното *обсъждане*. Изследванията могат да бъдат групирани по следния начин:

- Синтез на серия от композити на основата на съполимери на ПА-6 и охарактеризиране на техния състав. Определяне степента на превръщане на ϵ -капролактam.
- Изследване на физико-механичните отнасяния и надмолекулните структури на получените композити.
- Изследвания показващи възможното приложение на композитите от ПА-6 и графит или борен карбид като защитни радиационни екрани.

Синтезирани са оригинални композитни материали на основата на съполимери на ПА-6 и полипропиленгликол (ППГ), съдържащи модифициращите добавки графит и борен карбид. На първи етап е получен макроактиватор на анионната полимеризация на ϵ -капролактam чрез взаимодействие на крайните хидроксилни групи на ППГ с изофорон диизоцианат и последващо присъединяване на ϵ -капролактam. След това са проведени серия от полимеризации на ϵ -капролактam при различно съдържание на макроактиватор (3, 5 и 10 мас. % спрямо мономера) и модифициращи добавки (0, 2, 5, 7 и 10 мас.%). Дискутирано е, че полимеризацията на ϵ -капролактam стартира от молекулите на макроактиватора поради лабилизиране на лактамния пръстен вследствие на нуклеофилна атака на лактамния йон към ендацикличната карбонилна група на активатора. Установено е, че степента на превръщане на мономера е най-висока при концентрация на макроактиватора 3 и 5 мас.%, след което се понижава. Изказано е предположение, че при 10 мас.% протичащите странични реакции затрудняват

достигането на висока степен на превръщане. Нещо повече, авторът твърди, че поради страничните реакции, първоначално получените блокови съполимери се трансформират в случайни съполимери. От друга страна е установено, че използваните неорганични пълнители почти не оказват влияние върху степента на превръщане на мономера. Влиянието на мекия сегмент (ППГ), включен в макромолекулите на ПА-6 и модифициращите пълнители върху физико-механичните свойства на композитните материали е изследвано с различни методи. С помощта на ДСК е установено, че ПА-6 и ППГ са съвместими и не се наблюдава фазово разделяне. Вграждането на мекия сегмент и пълнителите не променя значително температурата на топене на композитите и тя се запазва близка до тази на чистия ПА-6. Същият извод може да се направи и по отношение на температурата на деструкция. Чрез ДМТА е установено, че температурата на структурно встъкляване на ПА-6 се понижава с нарастване концентрацията на вградения макроактиватор, докато от друга страна включването на неорганичните пълнители води до чувствително повишаване на модула на еластичност G' . Параметърът, който най-силно се влияе от наличието на неорганични пълнители и мек блок от ППГ в композитите е якостта на удар. Получените резултати показват, че приносът на пълнителите е по-голям и якостта на удар нараства около 3 пъти при съдържание на графит и борен карбид над 2 мас.%. Проведените изследвания върху взаимодействието на получените композити с бързи и топлинни неутрони недвусмислено показват потенциала на материалите на оновата на ПА-6/ППГ/ B_4C за изработване на защитни екрани. Дисертацията завършва с *изводи и научни приноси*, които са добре формулирани и отразяват същността на работата.

Въпроси, препоръки и забележки: Като цяло дисертационния труд е написан добре, резултатите са интересни и докторантът се е постарал да изтъкне предимствата на получените оригинални композитни материали. Нямам съществени забележки, а само няколко въпроси и коментари:

- Твърдите, че в резултат от протичане на странични реакции при полимеризацията на ϵ -капролактam първоначално формираните А-В-А блокови съполимери са трансформирани в случайни съполимери. Може ли да обясните какви странични реакции водят до тези промени? Мекият сегмент от ППГ дали запазва блоковата си структура в крайния съполимер? Ако отговорът е да, то тогава следва да наричате съполимерите мултиблокови.

- Термогравиметричният анализ е ефективен метод за определяне съдържанието на неорганичен пълнител в полимерни композити. Защо всички ТГА криви не започват от 100 %, а са насложени една над друга? По този начин е трудно да се установи дали съдържанието на пълнител в композита отговаря на първоначално заложеното количество. Струва ми се, че при някои от пробите има несъответствие.
- Литературният обзор като цяло не е балансиран. Преобладават данни за полимеризацията на лактами и свойствата на ПА-6 за сметка на композитните материали, което на практика е същността на този дисертационен труд. Също така ми се струва, че описанието на RIM технологията може да съдържа повече примери.
- На стр. 25 са изброени различни полимери използвани за синтез на макроактиватори. Прави впечатление, че са пропуснати данните за макроактиватори от политетрахидрофуран, полибутадиеен, полиизопрен, поликапролактони и др. описани в отпечатани статии на колеги от катедрата на докторанта.
- На стр. 28 неточно е написано, че макроактиватора (МА) се получава при реакция на телехелен олигомер, съдържащ крайни amino или хидроксилни групи с диизоцианати. Това е само първият етап. Същинският макроактиватор се получава след присъединяване на ϵ -капролактam, т.е. съединението с N-карбамоилна структура.
- На стр. 44, фигура 6, на абсцисата трябва да бъде написано деформация а не напрежение.
- На стр. 64, схема 36, в структурната формулата на ППГ липсва кислородния атом.

Наукометрични показатели свързани с дисертацията: Инж. Кръстев е представил две публикации, които отразяват резултатите от научните му изследвания като докторант. Те са отпечатани в *Bulgarian Chemical Communications* (импакт фактор 0.349) и *Journal of Chemical Technology and Metallurgy* (без импакт фактор), което удовлетворява минималните изисквания на ЗРАСРБ и Специфичните правила и условия за придобиване на научни степени в ХТМУ. И в двете публикации докторантът е единствен автор, което само по себе си говори за пряко участие в експерименталната работа и в оформянето на научните резултати.

Оценка на автореферата: Представеният автореферат е изготвен съгласно изискванията и отразява най-съществените части от дисертационния труд.

Заклучение: Представеният от инж. Петко Кръстев дисертационен труд съдържа оригинални резултати и научни приноси. Обемът на труда и неговите качества отговарят на общоприетите правила. От прочетеното оставам с убеждение, че докторантът притежава качества и умения за самостоятелно провеждане на научни изследвания и обобщаване на получените резултати. Направените от мен коментари и въпроси не променят като цяло качеството на дисертацията. Въз основа на гореизложеното, давам своята **положителна оценка** на рецензирания дисертационен труд и препоръчвам на уважаемите членове на Научното жури да гласуват за присъждане на научната и образователна степен „Доктор“ на инж. Петко Кръстев.

София, 09.03.2016 г.

Рецензент:.....

/проф. д.н. Петър Петров/