

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд

на тема „Съполимери на ε -капролактam и ω -додекалактam”

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

автор: инж. Красимира Жилкова

научен ръководител: проф. дхн Роза Матева

рецензент: доц. д-р инж. Райна Бряскова, катедра „Полимерно инженерство”, ХТМУ

1. Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидата.

инж. Красимира Жилкова завършва висшето си образование в ХТМУ през 2000г. специалност „Технология на пластмасите”, придобивайки ОКС „Магистър” с професионална квалификация „инженер-химик”. През 2001г. е зачислена като редовен докторант в ХТМУ, катедра „Полимерно инженерство”, по научната специалност „Химия на високомолекулярните съединения”, с ръководител проф. дхн Роза Матева. Има редица специализации в Университета в Лиеж (Белгия), Мартин Лутер Университет (Германия), Фармацевтичен факултет, МУ-София, които до голяма степен определят и нейното бъдещо професионално ориентиране и израстване. Работила е като главен технолог в ДАСФ АД, София, а понастоящем работи в Софарма АД, София.

2. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите

Дисертационният труд е класически структуриран и съдържа следните раздели: литературен обзор, теза, цел и задачи, опитна част, резултати и дискусия, изводи и приноси. Изложена е на 111 страници, от които 43 стр. литературен обзор, 8 стр. експериментална част и 47 стр. резултати и дискусия. Илюстрирана е с 38 фигури, 15 таблици и 52 схеми. Използваната литература съдържа 171 литературни източника, като значителна част от тях от последните 15 години. Тезата, целите и задачите са точно формулирани и дават ясна представа за насоките на дисертационния труд.

Литературният обзор разглежда структурата и свойствата на лактамите, тяхната склонност към полимеризация, отчитайки термодинамичната и кинетична разрешимост на полимеризационния процес при лактамите. Подробно е описана анионната полимеризация на лактамите, който е основният метод използван за получаване на изследваните съполимери в дисертационния труд. Детайлно са представени и възможните странични реакции, които протичат при анионната полимеризация на лактамите. В литературния обзор в значителна степен е застъпено разглеждането на възможността за съполимеризация на лактамите и получаването на различни съполимери между лактами. Не на последно място, е отделено внимание и на получаването на блокови и присадени съполимери на лактами с полиетери, полиестери, полисилоксани, полистирен и др., както и използването на различни еластични спрямо полиамида макроактиватори, целящи получаването на специален клас съполимери с подобрени физико-механични свойства. Разгледано е и приложението на получените съполимери на основата на лактами в различни области. Литературният обзор завършва с критични изводи, които определят целта и задачите на дисертационния труд, формулирани ясно и точно.

Разделът Експериментална част съдържа подробно описание на използваните материали, както и методите за синтез на изследваните съполимери. Детайлно са описани и множеството методи, използвани за пълното охарактеризиране на получените съполимери.

Резултатите от проведените изследвания са илюстрирани с 30 фигури и 10 таблици и са обособени в три части, пряко свързани с целта и задачите на дисертационния труд.

- *Синтез на съполимери на ХЛ и ДЛ в присъствие на полиетерен полимерен активатор.*

Това е постигнато чрез първоначално синтезиране на високоефективни полимерни активатори на основата на полипропилен оксид с различни молекулни маси (ППО 2000 и 3800), целяйки проследяване влиянието на молекулната маса на мекия блок върху съполимеризационния процес. Така получените макроактиватори са последващо използвани за получаване на изследваните съполимери, а именно: ХЛ/ППО и ХЛ/ДЛ/ППО чрез анионна полимеризация при различни масови съотношения и реакционна температура.

- *Охарактеризиране на получените съполимери*

В резултат на проведените синтези при различни температури на полимеризация са получени серии от съполимери, варирайки съотношенията между различните компоненти, които са охарактеризирани с подходящи спектрални методи, с оглед доказване на структурата и съставът на получените съполимери. Изследван е ефектът от концентрацията и вида на използвания ПАК, както и на различното ХЛ/ДЛ съотношение върху основните полимеризационни параметри при различни температури на полимеризация, както при ХЛ/ППО съполимерите, така и при ХЛ/ДЛ/ППО терсъполимерите. Проследено е влиянието на мекия ППО блок в съполимерите, използван в различни съотношения спрямо ХЛ и ДЛ върху вискозиметричната молекулна маса, наличието на гел фракция и протичането на странични реакции. Направен е детайлен анализ на получените резултати и са определени оптималните съотношения между компонентите и подходящата температура на полимеризация.

- *Изследване на надмолекулните структури и физико-механичните отношения на синтезираните съполимери.*

С оглед изследване на надмолекулната структура, получените съполимери са детайлно охарактеризирани с помощта на редица модерни методи като ДСК, ШЪРР, ДТМА и светлинна микроскопия, в резултат на което е установено, че при всички съполимери се понижава степента на кристалност с нарастване концентрацията на ПАК и на ДЛ в изследваните съполимери. Изследвана е и термичната стабилност на получените съполимери и е установена по-висока такава спрямо ПА-6 и ПА-12 хомополимерите, което недвусмислено показва получаването на съполимери с подобрени свойства. Изпитани са и механичните свойства на получените съполимери, в резултат на което е установено значително подобрение в якостта на удар на изследваните съполимери, постигайки по този начин и крайната цел на дисертационния труд. Установено е, че увеличеното съдържание на ДЛ звена в основната полимерна верига при ХЛ/ДЛ/ППО съполимерите оказва голямо влияние върху степента на водопоглъщане, което се изразява в значителното и понижение.

3. Оценка на съответствие между реферата и дисертационния труд

Авторефератът, който е 40 страници, отговаря на съдържанието на дисертацията и отразява детайлно получените резултати, както и тяхното тълкуване. Темата съответства на научната тематика.

4. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд.

Приносите на дисертацията са с научно-приложен и приложен характер. Те могат да бъдат обобщени както следва:

- Синтезирани са високоефективни бифункционални полимерни макроактиватори за анионна полимеризация на ХЛ и ХЛ/ДЛ на основата на карбамоилно производно на полипропилен оксид, които позволяват получаването на съполимери на основата на ХЛ и ДЛ за значително по-кратко реакционно време, при оптимизирани условия за полимеризация.
- За първи път са синтезирани съполимери на основата на ХЛ/ДЛ/ППО, които в зависимост от композиционния си състав притежават ценен набор от свойства от частично кристални полимери до аморфни термопласти.
- Получените ХЛ/ППО и ХЛ/ДЛ/ППО съполимери притежават добри физикомеханични показатели с изявено подобрение в якостта им на удар и степента им на водопоглъщане, което определя и тяхното им използване като подходящи конструкционни материали в редица области на приложение.

5. Мнение за публикациите на дисертанта по дисертационния труд.

Резултатите от дисертацията са публикувани в три списания, от които една в списание с импакт фактор (Journal of Polymer Science, part B: Polymer Physics), върху която са забелязани 5 цитата и две в Journal of University of Chemical Technology and Metallurgy с импакт ранг, върху една от които е забелязан един цитат.

Докторантът е участвал в един конгрес с публикуван доклад в пълен текст и в четири конференции, две от които международни съответно: международен научен форум в Испания и международен конгрес в Македония.

6. Лични впечатления

Познавам инж. Красимира Жилкова и моите лични впечатления са отлични. В резултат на дискусиите проведени с нея, с удоволствие мога да кажа, че тя притежава задълбочени познания не само в химията на полимерите, но и в други области, като преработка и рециклиране на полимери, фармация и др., които са така необходими за понататъшното и развитие, усъвършенстване и успешна професионална реализация.

7. Критични бележки и коментари

Дисертационният труд е написан изчерпателно и дава пълна информация върху синтеза и свойствата на получените съполимери. Основните ми забележки и въпроси са следните:

1. Определена ли е молекулната маса на използвания чист полипропилен оксид чрез ГПХ, преди неговата модификация. В дисертационния труд е представена само молекулната маса на функционализирания с изофорон диизоциант ППО, определена чрез ГПХ. Може да се окаже, че излишъкът от използвания изофорон диизоцианат за неговата функционализация би довело до протичането на странични реакции и получаването на друг тип продукти на основата на ППО. Желателно е да се представят и данни за молекулната маса на крайния полимерен макроактиватор определна чрез ГПХ, който е използван за синтезирането на съполимери.
2. Според мен, получените ХЛ/ДЛ/ППО съполимери са по-скоро градиентни съполимери, а не случайни съполимери, имайки предвид реакционната способност на използваните ХЛ и ДЛ мономери.
3. Логично е, при ДСК-грамите да се наблюдава само една температура на встъкляване, имайки предвид температурния интервал, при който са проведени изследванията, а именно -50°C до 250°C . Известно е, че температурата на встъкляване на ППО се намира в по-нисък температурен интервал, от този при който е проведен анализът.
4. Прави впечатление, че не е определена степента на кристалност на съполимерите получени при съотношение ДЛ/ХЛ - 50:50 и 64:36 чрез ДСК, а от направената дискусия става ясно, че получените съполимери са аморфни, но резултатите от ШЪРР анализа показват, че при съполимерите ХЛ/ДЛ/ППО при съотношение 64/36, степента на кристалност е 19. 2%. В крайна сметка, получените съполимери при тези

съотношения аморфни или частично-кристални са? Това е от голямо значение за последващите приложения на получените продукти.

5. От проведените термогравиметрични изпитвания, става ясно, че най-висока термостабилност се отчита при съполимерите ХЛ/ДЛ/ППО при съотношение 50:50 ХЛ/ДЛ, но от друга страна увеличавайки съотношението ХЛ/ДЛ до 64/36 мас%, термичната стабилност се понижава. На какво се дължи наблюдавания ефект?

8. Заключение

Представеният дисертационен труд от инж. Красимира Жилкова съдържа актуални и добре обосновани резултати, които имат съществен научен принос. Дисертационният труд напълно отговаря на изискванията на Закона за развитието на академичния състав в Република България и Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности на ХТМУ. Въз основа на изложеното, давам **положителна оценка** на дисертационния труд и предлагам на уважаемите членове на научното жури да подкрепят присъждането на образователната и научна степен “Доктор” на инж. Красимира Жилкова.

13.11.2017г.

гр. София

Рецензент 

/доц. д-р инж. Райна Бряскова/