

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд

за придобиване на образователната и научна степен “ доктор “

по научната специалност 5.10 „Химични технологии”

(Технология и преработка на пластмаси и стъклопласти)

Автор : инж. Младен Младенов Таков

Тема : „ Изготвяне и охарактеризиране на оксо-биоразградими композити на база полипропилен “

Рецензент : проф. д.н. Румяна Стефанова Величкова, ИП – БАН

Изследванията, отразени в дисертационния труд много добре се вписват в съвременните тенденции и изисквания за създаване на технологии и методи за получаване на полимерни материали, чиято широка употреба не води до натрупване на отпадни продукти в голям мащаб, до създаване на сериозни екологични и икономически проблеми. Една възможност за преодоляване на тези проблеми е създаването на биоразградими полимерни състави. Те запазват необходимите за приложение физикомеханични свойства, но проявяват период на разграждане значително по кратък от този на конвенционалните полимери, при това често контролиран. В съзвучие с тези актуални тенденции, тезата и целта на дисертацията са формулирани ясно и конкретно на основата на много добра литературна справка и нейния коментар.

Обект на изследването е получаването на оксо-биоразградими полипропиленови композити с понижена биологична устойчивост, съдържащи различни пълнители от растителен произход и/или проградентна добавка и определяне на експлоатационните им свойства. Задачите са формулирани също много ясно и конкретно и предполагат

знания и умения за ползване на основните методи за определяне на физикомеханичните свойства на полимерни системи.

Инж. Младен Младенов Такев получава висшето си образование през 2007 г. в Химикотехнологичния и металургичен университет, София, като инженер-химик по „Органични химични технологии“. Магистърска степен по „Полимерно инженерство“ и допълнителна специалност – учител по химия и екология придобива съответно през 2008 и 2009 г. пак в ХТМУ. Притежава добри знания по компютърна грамотност и чужди езици. Като химик е работил 10 месеца в Института по полимери – БАН.

От юни 2014г. инж. М. Такев е докторант на самостоятелна подготовка при катедра „Полимерно инженерство“ по научна специалност 5.10. Химични технологии (Технология и преработка на пластмаси и стъклопласти).

Преглед на дисертационния труд

Дисертацията е изложена на 93 страници, от които 37 – литературен обзор, 5 – експериментална част и 40 – обсъждане на опитните резултати. Онагледена е с 58 фигури и 7 таблици. Библиографията включва 99 бр. литературни източника (включително 11 бр. патенти), като основната част от тях (48 бр.) са публикувани след 2005 г.

Литературният обзор е добре структуриран, написан е ясно, на хубав език. Отражава достатъчно пълно съвременните научни и технологични подходи за получаване на биоразградими полиолефини, някои проучвания върху механизма на биоразграждане, действието на продеградементните добавки и целесъобразността от използване на пълнители от биологични ресурси. Основателно е акцентирано върху необходимостта от контролиране на процеса, от постигане на равновесие между запазените експлоатационни свойства на композитите и скоростта на оксо- биodeградирането. Отбелязани са ефективността от процеса на компостиране, а също и ефектът от радиационното третиране на полимерите върху тяхното разграждане.

Експерименталната част е изложена ясно, като достатъчно обстойно са описани използваните апарати и методи за изпитване и охарактеризиране на пробите. Не са представени, обаче, никакви данни за изходните материали, които в някои случаи биха улеснили и подкрепили тълкуването на резултатите.

Авторефератът напълно съответства на дисертационния труд по отношение на получените резултати, обобщенията и изводите от тях. Съдържа всички необходими части: въведение, теза, цел и задачи,

основни резултати, изводи и приноси на дисертацията и списък на публикациите.

Анализ на резултатите

Възможностите за получаване на оксо-биоразградими композити чрез добавяне на проградентна добавка и/или различни пълнители от природни възобновяеми източници към полипропилен са разгледани в шест части.

Резултатите получени в първата част на изследването доказват и оценяват ефекта от добавяне на продеградентната добавка върху физикомеханичните свойства на оксо-разградимата полипропиленова матрица. Илюстрират равномерно понижаване и на двата якостни показатели и увеличаване на индекса на стопилка. Дават основание на автора да приеме, че ефектът при изкуствено стареене (УВ и ИЧ) в продължение на 300 ч. е близък до този при едногодишно атмосферно стареене. Добавянето на продеградент в количество 1.5%, вероятно е известно от литературата и е обосновано от балансиране на каталитичния ефект на продеградента в окислителния процес на разграждане и съдържащите се в полиолефините стабилизатори (антиоксиданти). Авторът, обаче, би трябвало да отбележи основанията за използваното количество.

В следващите три части са изследвани ефектите от въвеждане на пълнители от възобновяеми природни източници върху физикомеханичните свойства и биоразградимостта на композитите. Много целесъобразно е изследвано влиянието на пълнители, които имат различни предимства по отношение на механични свойства, преработка, плътност и цена.

Един от изследваните пълнители е отпадната вестникарска хартия в два вида – разvlakнена и раздробена, отличаващи се по величината на граничната си повърхност. С оглед подобряване на граничната адхезия между полимера и хартията, тя е модифицирана с поливинилацетатна водна дисперсия и с карбоксиметилцелулоза. Системно са изследвани измененията на индекса на стопилката, якостта на опън и относителното удължение при скъсване като функция от състава на композита (вида на хартията и модификатора) и условията на стареене (изкуствено или атмосферно). Промените в структурата на композита след едногодишно атмосферно стареене са изследвани с помощта на инфрачервени спектри. Въпреки комплицирания състав на композита и сложните окислителни фотохимични реакции на деструкция и рекомбинация, авторът доказва образуването на очакваните кислород съдържащи съединения. Спектрите

не са добре разрешени, вероятно поради високата концентрация, но доказват образуването на съединения, съдържащи хидроксилни и карбонилни групи (карбоксилни, алдехидни и кетонни), а също и алкенови фрагменти. Образуването на тези групи и увеличаването на индекса на стопилката са косвено указание за понижаване на молекулната маса на полипропилена. Спектрите частично подкрепят предложената вероятна схема на механизма на деструкция, въпреки, че тя не е точна и пълна. Промяна в интензитета на ивиците в областта от 1800 до 2700 cm^{-1} , както твърди авторът, не виждам. Освен това, подобна промяна не е указание за понижаване на молекулната маса.

В заключение, резултатите убедително доказват, че добавянето на отпадна хартия като пълнител ускорява разграждането на композита, но влошава физикомеханичните му свойства. Илюстрирано е, че те могат да бъдат подобрени чрез използване на модификаторите ПВА или КМЦ, но устойчивостта на стареене също нараства. Много добър подход за ясно представяне и обобщаване на резултатите са направените заключения след всяка част на дисертацията.

Дървесното брашно е следващият изследван пълнител на разглежданите композити. Тук също е проследено влиянието на пълнителя (дървесно брашно до 20 %) и на продеграцентната добавка върху експлоатационните показатели на композита. Изтъкната е ролята на добавката, която увеличава индекса на стопилката, косвено подобрява омекването на дървесното брашно и като следствие подобрява якостните показатели на композита. Авторът приема, че понижаването на молекулната маса на полипропилена протича по време на преработването му, което е логично. Представените ИЧ-спектри не дават информация. Концентрацията или условията при които са снети спектрите, не са позволила дори грубо разрешаване на част от търсените ивици. По коректно би било да се дадат интервалите на очакваните пикове (които са 'забили'), отколкото да се изброява това, което не се вижда.

Третият тестван био-разградим пълнител на композитите е нишестето. Както се очаква, установено е, че с увеличаване на количеството вложено нишесте нараства относителната плътност на композитите, която леко се понижава при включване на продеграцентната добавка. Илюстрирани са зависимостите на якостните показатели от количеството вложено нишесте, от продължителността на приложено UV стареене и от присъствието на продеграцентната добавка. Отбелязаната аномалия на якостта на опън при увеличаване на напълването с над 20 % нишесте е обяснена с промяна в хомогенността на композита и е илюстрирана с микроскопски снимки.

За пръв път са изследвани физикомеханичните свойства и стабилността на полипропилен, съдържащ продеграцентна добавка при облъчване с различни дози на гама радиация. Установени са

зависимостите на якостта на опън, относителното удължение и индекса на стопилката като функция от дозата на облъчване и от присъствието на добавката. Влошаването на експлоатационните свойства при по-ниски дози на облъчване, логично е обяснено с по-интензивно протичащи реакции на деструкция и рекомбинация в присъствие на продеградегент. Представен е вероятният механизъм на омрежване в резултат на деструкция при облъчване.

Промените в структурата на полипропилен трудно могат да се установят от представените ИЧ спектри. Те не се разчитат лесно и трудно могат да се отнесат определени характерни ивици към търсените конкретни групи или фрагменти. Достатъчно информативни и убедителни са рентгеновите дифрактограми, от които е определено намаляването на степента на кристалност. Промяната добре корелира с наблюдаваните зависимости на физикомеханичните свойства.

За първи път са получени полимерни композити на основата на полилактид и полипропилен, съдържащ продеградегентна добавка. Установено е добро смесване и съвместимост между трите компонента, което е необходима предпоставка за получаване на фолийни композитни материали с добри физикомеханични свойства. Стойностите на тези показатели адитивно зависят от съотношението на двата полимера в композита. Получена е системна информация за измененията на якостта на опън при скъсване и относителното удължение в зависимост от състава на композита и продължителността на атмосферно стареене. Деградентната добавка и тук действа като пластификатор и ускорява разграждането. Дълготрайността на композита, обаче, се определя от съотношението на полимерите и е възможно да бъде контролирана.

Ценен принос на изследването е подробната информация за промените на физикомеханичните свойства и биоразградимостта на композитите при компостиране. Промяната на якостните показатели е проследена като функция от състава на компостираните образци и продължителността на престоя им в компоста. Данните илюстрират, че основно полилактидът придава значителната биоразградимост, определя степента на деструкция и в резултат – променя физикомеханичните показатели. Естествено, продеградегентната добавка играе роля при оксо-биоразграждането.

Промените, които настъпват в структурата на образците със стареенето са подробно проследени с микроскопски снимки и ИЧ спектри. Сполучливо са сравнени спектрите (структурните промени) на свежи, атмосферно остарели и компостирани образци. Спектрите в този раздел са добре направени и интерпретирани, а получената информация е много полезна.

Характеристика на приносите на дисертацията

Основните приноси с научно – приложна и приложна значимост са обобщени и резюмирани в следващото изложение.

1. За първи път е доказана възможността да се изготвят композитни фолийни материали от полилактон и оксо-разградим полипропилен с добри физикомеханични характеристики и контролирана чрез състава био-разградимост. Особено ценна и полезна е информацията получена от лабораторното компостиране.
2. За първи път е изследван ефектът от облъчване с гама-лъчи на полипропилен, съдържащ продеграцентна добавка и са оценени реакциите на деструкция и рекомбинация.
3. Получени и изследвани са три типа оксо-биоразградими композити на основата на полипропилен и три лигноцелулозни пълнители. Установено е влиянието на всеки от тях върху физикомеханичните показатели и разградимостта на композита.
4. Ценното на получените материали е съчетаването на висок процент възобновяеми суровини, сравнително добри механични свойства и контролирано био- и оксо-разграждане.

Мнение за публикациите по темата на дисертацията

Резултатите от изследванията са отпечатани в 2 статии в списанието на ХТМУ „ Journal of Chemical Technology and Metallurgy” (2014 и 2015г.).

Критични бележки и коментарии

Съществени забележки към дисертацията нямам , но ще отбележа някои слабости.

1. Печатът на голяма част от ИЧ спектри е много блед и те трудно се анализират. За съжаление, не са използвани възможностите на апарата за обработване и анализ на спектрите. При сложни системи, каквито са изследваните, добре се анализират разтеглени

и с увеличен мащаб спектри. Количествените промени на дадени групи се определят спрямо вътрешен стандарт.

2. Не са представени никакви данни за изходните материали. На стр.58 се твърди, че „не се открива ивица на поглъщане..... дължаща се на продеградента,, а не е отбелязано дори какви функционални групи съдържа добавката.
3. Има малко печатни грешки. Сгрешени са подфигурните текстове на фиг. 6, 7 и 8.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд се отличава с актуалност и новост, с научно-приложни приноси във все по-проблемната област „опазване на околната среда“. Изследванията предлагат някои сполучливи решения за придаване на биоразградимост на полимери с многотонажно производство и приложение. Дисертантът е придобил знания и умения в областта на охарактеризиране и анализиране на редица физикохимични и физикомеханични свойства на полимерни композити.

Това категорично обосновава положителната ми оценка на дисертацията и положителното ми становище за придобиване на образователната и научна степен „доктор“ на инж. Младен Младенов Такев.

29.10.2015г.

Рецензент:


/ проф. д.н. Р.Величкова /