

РЕЦЕНЗИЯ

На дисертационния труд на инж.Кирил Володиев Димитров на тема:
„Разработване и изследване на нови фаритни целулозни и лигноцелулозни
композити за електромагнитна вълнова защита“
за получаване на образователна и научна степен „доктор“
по научна специалност 5.10.Химични технологии (Технология, механизация и
автоматизация на целулозната и хартиената промишленост)
Рецензент:доц.д-р инж.Светлин Бориславов Първанов, катедра „Физика“ – ХТМУ

1.Биографични данни за дисертанта

Инж.Кирил Володиев Димитров е роден на 06.12.1986 г. Завършва средното си образование през 2004 г. в Професионална гимназия по вътрешна архитектура и дървообработване, София. Висшето си образование получава в ХТМУ; през 2008 г. завършва бакалавърска степен по специалност „Химични технологии“, а през 2010 г. – магистърска степен по специалност „Целулоза, хартия и опаковки“ с професионална квалификация „Инженер- химик“.

Със Заповед Р-ФХ-34/28.02.2011 г. на Зам.Ректора по „Научни дейности“ от 01.03.2011 г. инж.Димитров е зачислен като редовен докторант по научната специалност 02.13.03 „Технология, механизация и автоматизация на целулозната и хартиената промишленост“ към катедра „Целулоза, хартия и полиграфия“ с научни ръководители проф.д-н Санди Нанкова и проф.Михаел Херцог. Издържал е с много добър успех изпитите по широкопрофилната дисциплина „Съвременни методи в теоретичната химия“ и по немски език, а с отличен успех – изпитите по специализиращата дисциплина „Дървесно-полимерни композитни материали“ и по научната специалност на докторантурата „Технология, механизация и автоматизация на целулозната и хартиената промишленост“.

Според представената от инж.Димитров автобиография, както експериментите по дипломната му работа, в периода от май до октомври 2010 г., така и голяма част от тези по дисертацията, в периода от ноември 2011 г. до февруари 2015 г., са проведени в Германия. Така му е била предоставена възможност за достъп до прецизна съвременна апаратура, което е особено важно в образователно и научно отношение.

Дисертантът е отчислен с право на защита от 01.01.2015 г. със Заповед Р-ОХ-13/19.01.2015 г. на Зам. Ректора „Научни дейности“.

Дисертационният труд на инж. Димитров на тема: „Разработване и изследване на нови феритни целулозни и лигноцелулозни композиции за електромагнитна вълнова защита“ е обсъден и принят за защита на разширен научен съвет в катедра „Целулоза, хартия и полиграфия“, състоял се на 17.02.2015 г.

2. Преглед на дисертационния труд.

Темата на дисертацията е актуална, с иновативен характер и подчертана съвременна ориентация във фундаментален, технологичен и приложен аспект. Още преди края на миналия век композитните материали заемат заслужено приоритетно място в материалознанието както по отношение на непрекъснато нарастващия им брой, така и във връзка с разнообразните им полифункционални свойства, предопределящи широката им употреба в бита и в промишлеността.

От друга страна, използването на подходящи възобновяеми и рециклируеми изходни материали за композитните смеси, има своята особена висока екологична стойност. При проведените в дисертацията изследвания тази стойност се подсилва от потенциалната възможност за приложение на получените феритни целулозни и лигноцелулозни композити като материали при защита от електромагнитни замърсявания на населението и на електроините уреди. В този смисъл, проведените в рамките на дисертацията, разработки имат важно значение за материалознанието и екологията, като изискват сериозен интердисциплинарен подход.

Дисертацията е написана на 125 страници. Още в началото, непосредствено след Съдържанието удачно е включен подробен списък на използваните съкращения. Посоченото в списъка съкращение „XRD-ray – **рентгено** фазов анализ“ е неправилно. На български като съкращение на „**рентгено** фазов анализ“ се използва РФА. Освен това, не става въпрос за **рентгенови**, както е написано в дисертацията, а за **рентгенови** лъчи, открити точно преди 120 години от немски физик Вилхелм Рентген. Насочвам специално вниманието на дисертанта точно към тази терминологична неточност, тъй като, поради многократната ѝ поява в дисертацията, тя не може да бъде причислена към праналисните грешки.

Всички, представени в дисертацията, фигури (75 на брой) и таблици (15 на брой), са с отлично качество. Цитирани са точно и по еднотипен начин 164 литературни

източника, като 120 от тях са публикувани след 2000 година, което изцяло съответства на съвременния характер на работата.

Прави много добро впечатление, че в този списък са отразени научни съобщения не само на чуждестранни, но и на български учени.

Основни раздели на дисертацията са Въведение, Литературен обзор, Методика на работа и Експериментална част. Освен това в края на дисертацията са резюмирани основните изводи и най-съществените научни и научно-приложно приноси.

Въведението е кратко, но обосноваващо ясно целесъобразността на избраната тема. Още от него проличава точният професионален подход в написването на работата, който се запазва във всички нейни следващи раздели.

Литературният обзор включва информация за различни видове композити - дървесно полимерни, на базата на термопласти, нанокompозити, целулозни с магнитни частици, композити за електромагнитна защита и нейния механизъм. Отделено е място и на химичното модифициране на лигноцелулозни материали. Обзорът завършва с убедително представени обобщения и изводи, които се явяват като естествена предпоставка за тезата, целта и задачите на дисертацията.

Целта на изследванията е да се създадат нови полимерни композити с участие на модифицирани с магнетитни частици целулозни и лигноцелулозни материали и да се оценят възможностите за приложението им при електромагнитна вълнова защита. Предвижда се получаването на сложни композитни смеси, в които някои от компонентите са били обект на предварително модифициране: а) композити на база полиуретанова матрица и микрокристална целулоза, модифицирана с феромагнитни частици; б) композити, съдържащи формалдехидна смола като матрица и дървесни влакна, модифицирани с феромагнитни частици; в) композити, съдържащи модифициран с въглеродни сажди полистирол и модифицирани с феромагнитни частици дървесни влакна.

В раздела Методика на работа са описани подробно използваните реактиви и материали, методите за модифициране на компонентите за композитни смеси и характеризиране на микроструктурата, наличието на желязо-съдържащи частици в тях и размерите на частиците в магнетитните суспензии, рецептурните схеми за получаване на различните видове композити и методите за анализ на тяхното термично поведение, структура, фазов състав, микро- и наноструктура, както и на редица физико-механични показатели (модул на еластичност, якост на опън,

удължение при скъсване, удължение при опън, якост на удар по ИЗОТ, здравина на удар по ИЗОТ, твърдост по ШОР¹, електромагнитни свойства (електропроводимост, електромагнитна абсорбция, импеданс, диелектрична и магнитна проницаемост, специфично обемно и повърхностно съпротивление) и водопоглъщане. Посочени са данни за използваната апаратура и за условията, при които са проведени различните анализи и измервания. Считаю, че тази информация би могла да се направи еднократно и да се избегне включването ѝ при всички случаи на анализ на различните модифицирани компоненти и на самите композити. Освен това елементи от нея се повтарят и в експерименталната част на дисертацията.

При разглеждане на СЕМ анализите на модифицираната микрокристална целулоза (Фиг. 6) е отбелязано неправилно, че микрофотографиите са направени при резолюция (разделителна способност) 50 μm , 10 μm и 1 μm . Тези стойности, заедно с начертаните под тях отсечки с фиксирана дължина, представляват маркери за използваното увеличение и дават възможност да се определят размерите на структурните елементи. Вероятно с тяхна помощ е установено и наличието на наноразмерни частици от магнезит.

Най-обширна е Експерименталната част на дисертацията, в която се съдържат резултатите от проведените изследвания и тяхната дискусия. Използвана е модерна аналитична и измервателна техника в Германия, в ИОНХ на БАН и в ЦНИЛ на ХТМУ. Съставът на композитите е определен с помощта на рентгенофазов анализ (РФА), а данни за локалното разпределение на желязните оксиди са получени чрез електронно-сондов микроанализ с енергийна дисперсия (EDS). Приложен е и емисионен спектрален анализ с индуктивно свързана плазма (ICP). Микро- и наноструктурните изследвания са проведени с помощта на сканираща електронна микроскопия (СЕМ) и атомно силова микроскопия (АСМ). Термичното поведение на композитите е проследено с диференциално сканираща калориметрия (ДСК), а тяхното изграждане без химично взаимодействие на компонентите е доказано от ИЧ спектрите.

Определен е коефициентът на водопоглъщане, редица физико-механични показатели като якост на опън и при триточково огъване, здравина при опън и при удар по ИЗОТ, твърдост по ШОР, а също и електромагнитните им параметри като диелектрична проницаемост (ϵ'), диелектрични загуби (ϵ''), магнитна проницаемост (μ'), магнитни загуби (μ''). Използван е методът на импедансната спектрометрия за изследване честотната зависимост на електричната проводимост на синтезираните

композити, където обаче има допуснати доста неточности. От посочената в дисертацията конфигурация на изследваните образци (планарна конфигурация) следва, че е измерен повърхностният импеданс, а не както е посочено на фиг.25 и фиг.26 и компенсирано на стр.63, обемно електрическо съпротивление. Въобще целият този коментар на стр.63 не е особено удачен.

Накрая е направена преценка на възможните приложения на получените композити за електромагнитна защита въз основа на определените при тях загуби на отражение и на електромагнитна абсорбция в зависимост от честотата, както и на общата им ефективност на екраниране.

3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд.

След сравняване на автореферата и дисертационната работа установих добро съответствие между тях. Подбрани са най-съществените резултати от дисертацията и са включени в автореферата, което го прави подходящ за точна оценка на цялостната разработка. Той обаче би имал по-самостоятелен характер, ако дисертантът беше въвел нова номерация на фигурите и таблиците, без те да са идентични с тези от дисертацията.

4. Характеристика и оценка на приносите на дисертационния труд.

Проведените в рамките на дисертационния труд разработки имат научен и научно-приложен характер. Изводите са формулирани точно и отговарят на проведените експерименти и резултатите от тях, като засягат:

- рецептурите за модифициране на изходните компоненти: микрокристална целулоза - с двукомпонентна система на фери и феро йони; дървесни влакна - с феритна система и магнетитна водна суспензия; полистирол - с въглеродни сажди;

- получаването на композити на базата на: модифицирана микрокристална целулоза и полиуретанова полимерна матрица; модифицирани дървесни влакна и фенол формалдехидна смола; модифицирани дървесни влакна и модифициран с въглеродни сажди полистирол;

- определяне на физикомеханичните и електромагнитни показатели на получените нови композити за оценка на възможните им приложения за защита от електромагнитно лъчение (екранировки при високочестотни електромагнитни вълни,

за защита от радио, мобилни спътникови и въздушно подвижни телеметрични услуги) и като материал за конструкционни елементи с високи механични показатели.

В дисертацията Научните приноси са представени подробно, ясно и точно. По мое мнение, в обобщена форма те могат да бъдат квалифицирани като:

- Създаване на оригинална хипотеза относно възможностите за получаване на нови феритни целулозни и лигноцелулозни композити с полифункционални свойства и приложения;

- Въвеждане на нови методи за получаване на композити, в които като матрици са използвани полиуретан, формалдехидна смола и модифициран с въглеродни сажди полистирол, а като пълнители - модифицирани с магнетит микрокристална целулоза и вискодибивни влакнести материали;

- Получаване на нови данни за техния фазовия състав, микроструктура, физикомеханични и електромагнитни свойства и възможностите за приложението им.

5. Мнение за публикациите на дисертанта по темата на дисертацията.

Представените публикации по темата на дисертацията включват една публикация в специализирано международно списание с импакт фактор и една в списание без импакт фактор, както и едно участие у нас в Международна научна конференция, като всички са в съавторство с научните ръководители на дисертанта и с български и чуждестранни изследователи. В двете публикации дисертантът е първи автор, а в докладът на конференция – втори.

6. Критични бележки и коментари.

Като цяло впечатлението ми от дисертацията е много добро. Забележките, които бяха направени, са свързани предимно с оформянето на работата и не влияят върху положителното ми отношение към проведените изследвания. Позволявам си да препоръчам на дисертанта занапред да отделя по-сериозно внимание на представянето на разработките си, за да се избегнат терминологичните и ортографски неточности, които имат негативно влияние при оценка на работата му.

Въпросът ми към дисертанта е свързан с един от основните приноси на дисертацията – модифицирането на пълнителите на композитите с желязо съдържащи оксиди:

- Считате ли, че представените в дисертацията доказателствата за присъствието на магнетит в модифицираните компоненти на композитите, а оттам и в самите композити, са достатъчни?

Основанията ми за този въпрос са свързани с данните от ICP, EDS и РФА.

Както е отбелязано в дисертацията, смисленият спектрален анализ с индуктивно свързана плазма (ICP) дава информация за наличието на желязо в образците. Тона се отнася и за данните от електронно-сноповия микроанализ с енергийна дисперсия (EDS) (Фиг. 7), където върху спектрите са регистрирани K_{α} и L_{α} линиите на желязото и може само да се предположи, че то е под формата на Fe_2O_3 . От друга страна дифракционните максимуми в представените на фиг. 59 рентгенограми са близки по интензитет до фоновото лъчение и прецизното им отчитане е затруднено.

В направената към фиг. 59 дискусия се приема, че отчетените върху рентгенограмата стойности на $2\theta = 30; 35.8; 57.3$ и 62.8 отговарят на посочените таблични данни за магнетит $2\theta = 30.1033; 35.55602; 57.49164$ и 62.9097 . Табличните данни за 2θ при хематита са $2\theta = 33.20$ (максимум, наличен в рентгенограмата, но неогчетен); $35.68; 57.53$ и 62.53 . Очевидно е, че близките стойности на междуплоскостните разстояния на магнетита и хематита водят до допълнителни усложнения. В тази връзка, смятате ли в бъдеще да изследвате образците и с рентгенова фотоелектронна спектроскопия, с данните от която ще допълните и направите доста по убедителни доказателствата за присъствието на магнетит в модифицираните компоненти на композитите?

7. Лични впечатления за дисертанта.

Не познавам лично дисертанта. От участието си в заседанието на разширения катедрен съвет на катедра „Целулоза, хартия и полиграфия“ през февруари т.г., посветен на предзащитата на дисертацията на инж. Димитров, останах с много добро впечатление от начина, по който той представи работата си и отговори на зададените въпроси.

8. Общо заключение.

Давам изцяло положителна оценка на дисертацията на инж. Кирил Володисев Димитров. Считам, че представеният дисертационен труд отговаря изцяло на изискванията на Закона за развитие на Академичния състав в Република България

(ЗРАСРБ), Правилника за прилагането му и Правилника на ХТМУ за придобиване на образователната и научна степен „доктор“.

Въз основа на гореизложеното, предлагам на Научното жури да присъди на инж.Кирил Володиев Димитров образователната и научна степен „доктор“ по научна специалност 5.10.Химични технологии (Технология, механизация и автоматизация на целулозната и хартиената промишленост).

05.05.2015

София

Рецензент:

/доц.д-ринж.С.Първанов/

