

С Т А Н О В И Щ Е

за дисертационния труд
на редовен докторант инж. Андрей Берев Матев

на тема: „Стъклоусилени композитни материали на основата на
полиуретанакрилатна водна дисперсия“

за придобиване на образователна и научна степен „доктор“
по научна специалност 5.10. Химични технологии
(Технология и преработка на пластмаси и стъклопласти)

от доц. д-р Мартин Филипов Раденков,
Технически университет – София

Темата на дисертацията е **актуална** предвид мащабната и разнообразна продукция на стъклопластови изделия и бързата адаптация на този отрасъл към нуждите на модерното потребление. Това определя несъмнената му стопанска значимост. Особеностите на производството и все по-строгите санитарни и екологични изисквания, предявявани спрямо него от европейските и световни стандарти, налагат допълнителни усилия за усъвършенстване на технологиите и в тази насока наред с неотменимия стремеж към високо качество и рентабилност. В този смисъл интересът към водните дисперсии на полиуранови и полиуретанакрилатни олигомери за получаване на двукомпонентни системи като матрици за композитни материали е оправдан поради редуцирането на количеството летливи, токсични и леснозапалими органични разтворители в състава им. Това е обусловило и проучването на нови подходи за втвърдяване, а именно фотоиницииране на полимеризационните процеси с помощта на УВ облъчване.

Целта на дисертацията е ясна и съответства на формулировката на заглавието. Предвидените за постигането ѝ задачи са добре планирани и представителни по обхват.

Това може да се отнесе и към литературното изложение. Текстът обхваща 94 стр. стандартен шрифт. Композиционно е издържан според утвърдените изисквания. Пропорцията между отделните глави е спазена. Справочната информация и експерименталните данни са представени систематично в 8 таблици и 44 фигури – в това число графично проследени зависимости, спектрограми, микроскопски снимки. Всички са с добро качество и подходящ мащаб. Това, впрочем, е едно от достойнствата на оформлението на дисертацията, което си струва специално да се изтъкне.

Отделно изложението изобилства от химични формули, описващи изучаваните процеси. Макар да не са номерирани като приложения, те допринасят за неговата прегледност.

За съжаление няма как да подмина допуснатата известна небрежност при писменото оформление на дисертацията. Поне това копие от нея, което ми бе предоставено, изглежда като работен вариант, подлежащ на последваща редакция. Някои пасажки звучат по-скоро като бележки от лабораторен дневник. Изказът е леко хаотичен на места (или словоредът напомня на немския с изнесените в края на изреченията глаголи и смислови акценти - което е донякъде обяснимо предвид обичайната работна среда на докторанта напоследък). Това обременява проследяването на основната идея. Надявам се в следващите по-официални варианти, както и в презентацията за защитата тези слабости да се коригират. Бих пожелал на докторанта да се придържа в бъдещата си работа към по-солиден академичен стил, който да съответства на качествата му на перспективен млад изследовател и да допринася допълнително за успеха на бъдещите му представителни изяви, научни публикации и конкурсни трудове.

Литературният обзор е съдържателен и свидетелства за добрата теоретична подготовка на докторанта в научната област. Цитирани са 93 литературни източника, голяма част от които съвсем нови - издадени след 2000, много дори след 2010 година. Те потвърждават актуалното звучене на тематиката, значимостта на изучаваните проблеми и модерните измерения на предлаганите екологосъобразни подходи за тяхното решаване.

Охарактеризирани са композитните материали като цяло с акцент върху видовете стъклопласти. Обосновани са предпочитанията към тях за редица приложения - предпоставка за устойчив пазарен успех и разширяващо се търсене. Оценени са и проблемите, породени от някои все още масови методи за формуване - най-вече при производства, в които е невъзможно целият технологичен цикъл да се осъществява в затворен инструмент, без контакт с околната среда.

Изложението в „Резултати и обсъждане“ е много богато на фактология и следва хода на поставените основни задачи.

Получените резултати са интересни и допринасят за по-доброто опознаване на изучаваните материали и явления. Не само предлагат по-детайлно вникване в съществени структурни особености и междофазови явления в композитите, но откриват нови факти и прецизират представите за зависимостта на свойствата на тези материали от състава и условията на преработка. Това засилва **новаторските елементи** в работата и допринася за нейните научно-приложни аспекти.

Добро впечатление прави подходът същественото в отделните глави да се резюмира в частични заключения. Това касае дори литературния преглед (стр. 33). В конкретния случай по-скоро се уточнява обхватът на целевите проучвания и се мотивира ориентацията на експериментална работа. По този повод ще отбележа известно несъгласие с твърденията на автора, че «информация за класически композитни материали, базирани на усилващи агенти като стъклени влакна, липсва» - с изключение на фирмените каталози (пак стр. 33). Като оставим настрана прецизността на формулировката «усилващи агенти», отнесена към влакнестата армираща фаза, налага се впечатлението, че на докторанта, може би в стремежа му да се придържа

изключително към най-нови източници, все пак са му убягнали някои интересни и достатъчно солидни изследвания в тази област.

Налагат се и някои уточнения относно методиките за подготовка на образците и провеждане на изпитанията. Позволявам си да ги маркирам като въпроси още в началото, тъй като имат отношение към представителността на получените експериментални данни. Струва ми се например, че подлежи на допълнителен коментар пасажът: «Поради наличие на вода в системата преди да се използва УВ лъчение материалът (за изготвяне на стъклопластови образци на полиестерна основа) се суши 10 мин. при 80 °C». Тези параметри не осигуряват пълноценно изсушаване и не съответстват на утвърдените технологични регламенти (стр. 39). В интерес на коректността това по-нататък е отчетено и от самия автор в дискуссионната част. Там обаче се натъкваме на още един неясен пасаж, трудно податлив на еднозначно тълкуване: «От направената справка с литературата е установено, че оптималната концентрация е между 10 – 40 %, като най-добри резултати дават разтворите между 30 - 40%.⁽⁸⁴⁾ Но тези твърдения не са вследствие изпитването на такъв вид водни дисперсии при изготвянето на УВ-втвърдяващи се композити, при които **след процеса на сушене високото количество вода** в дисперсиите се отразява върху разпределението на матрицата в композитите (стр. 47).»

Якостно-деформационните характеристики на стъклените влакна сами по себе си се влияят от влагата. Известно е, че при повишаване на влажността на въздуха от 55 % на 98 % влакната от „Е” стъкло губят до 40 на сто от своята якост. Комплексната им здравина спада около два пъти в сравнение с тази на абсолютно сухите влакна (в течен азот). Веществата с по-ниско повърхностно напрежение (в случая – водата) под действието на капилярния напор мигрират в микропукнатините (т.н. «ефект на Ребиндер»). Там водата се адсорбира върху техните стени, при което намалява повърхностното им напрежение, респективно - кохезионната здравина на стъклото в повърхностните слоеве. Това на свой ред облекчава разрастването на микропукнатините и обуславя по-лесното разрушаване на влакната при натоварване.

Отделно влакната често се подлагат на специална повърхностна обработка за подобряване на адхезията между фазите на композита след втвърдяването на матрицата. В случая ситуацията се усложнява от наличието на водни дисперсии: „разпределението на ВДПУА върху стъклените платове е в тясна зависимост от водното съдържание» (стр. 61).

Изследваните в дисертацията стъклопласти са на основата на стъклени тъкани – или както са описани в текста: «стъклени платове с различна маса: 81, 163, 660 g/m²» (стр. 45, но и другаде). Утвърденият термин при търговските марки е: «повърхностна плътност». Но в случая по-скоро бих взел отношение към един широко застъпен, но не добре изяснен дял от експериментите. Става дума за спектрофотометричното определяне на проницаемостта на отделните видове стъклени тъкани и армиращите слоеве, които оформят в стъклопластите, спрямо УВ лъчи. Идеята е да се изяснят съпътстващи ефекти при фотоиницииране на втвърдяването на полимерната матрица при наличие на непрекъсната стъкловлакнеста фаза в композитите. Коректно е да се отбележи, че основната част от използваните за целта влакна са от „Е” стъкло, което се

отличава с високо съдържание на B_2O_3 (около 8 %). За него по принцип е характерна изключително ниска пропускливост спрямо УВ лъчи. Логично е да се очаква, че структурно уплътнените и наслоени текстилни комплекси ще проявяват това свойство дори в по-висока степен. Така новите резултати само потвърждават вече известни факти. Не е чудно, че разликите се движат в тесен диапазон около незначителни величини (до 6 %). Като цяло констатираните зависимости не биха могли да повлияят съществено на въздействието на УВ-лъченията върху полимеризационното поведение на органичната матрица. Още повече, че тя е непосредствено изложена на облъчването, тъй като оформя външните повърхнини на образците. Армиращите слоеве са вградени в дълбочина, като своеобразен «скелет» на композита.

На *фигура 39* (в текста е цитирана погрешно като 49) е представено микроскопското изследване на композити, изготвени от стъклен плат с тегло 660 g/m^2 . Тук се наблюдава «недобро свързване между повърхността на матрицата и усилващите влакна (*по-скоро е обратно: между повърхността на усилващите влакна и матрицата*) поради недостатъчно умокряне от полимерната матрица на усилващата компонента. Това се наблюдава най-добре на снимките, отбелязани с точка. От направената микроскопия на разрез може да се види, че в централната част на стъклените снопове олигомерът е в недостатъчно количество и съответно **липсва омрежване и свързване с матрицата.**» (стр. 70).

По-логично изглежда в случая да се потърси обяснение в затрудненото проникване на матричните олигомери между влакната поради по-голямото хидродинамично съпротивление на уплътнените армиращи слоеве, изградени от стъклотъкани. Така част от вътрешните филаменти остават по-сухи, недостатъчно импрегнирани. Това е предпоставка за нехомогенност на композитния материал като цяло и влошаване на физикохимичните му свойства. Отделно поради зависимостта на екзотермичния автокаталитичен ефект от полимеризиращата маса по-малкото ѝ количество в съответните зони се втвърдява по-бавно и при по-ниска степен на конверсия. Наред с това наличните цианатни групи по принцип се очаква да допринасят за по-добро умокряне на влакната от уретановата матрица, дори да се проявят като своего рода апрети на несиланизираните и хидролизирани участъци по повърхността им.

Тук се изкушавам да отбележа, че собствената ни практика показва по-различна тенденция. Поне при формуване на стъклопласти с НПЕС (при еднакъв вискозитет) тъканите с по-висока повърхностна плътност - над 300 g/cm^2 – оказват по-малко хидродинамично съпротивление. Това дори е известно неудобство, доколкото тези материали са по-скъпи (особено в сравнение с късовлакнестите стъклени матове, при които пък омокрянето в дълбочина е най-проблематично). От друга страна обаче така се благоприятства прилагането на екологосъобразни нискокомпресионни методи без компромис с качеството на изделията.

Може би в случая има значение как се променя вискозитетът на двукомпонентната матрица при смесване на смола и водни уретанови дисперсии. Редно е да се уточнят и други характеристики на използваните стъклотъкани – най-вече дали влакната са третираны при сплитането им в по-сложни армиращи комплекси със скробващи агенти, за да се предпазят от взаимно нараняване предвид високия им

коефициент на триене и микронното напречно сечение. Ако е така, дали са провеждани мероприятия за премахване на защитните покрития, които влошават адхезията им с органичните полимерни матрици.

Като цяло установените експериментално зависимости са анализирани обстойно, макар и на места тълкуването им да не убеждава достатъчно в правомерността на отделни преценки. Това касае особено някои по-хипотетични обяснения на механизмите, по които протича втвърдяването на двукомпонентните системи в комплексната матрица на стъклопластите: полиуретанова и полиестерна. „Стъклопластите се изработват, като пропитата тъкан се суши при повишена температура, за да се изпари водата, след което пробното тяло се облъчва с ултравиолетова светлина за омрежване на ВДПУА. При тази технология значителна част от омрежването на НПС протича по време на сушенето. Вероятно тя е образувала твърда фаза, в чиито кухини (отворени микропори) се разполага ВПДУА и известни количества недоизпарена вода. При температурата на сушене ВПДУА е втечнена и лесно формира взаимнопроникващата мрежа, която окончателно се формира след втвърдяването на полиуретанакрилата”.

Полимеризацията в маса на винилни мономери обхваща цял комплекс от реакционно екзотермични, дифузионно - хидродинамични и топлообменни процеси с многопланово взаимно влияние. Наистина е интересно да се изучи механизмът на втвъряване на такава сложна дисперсно-емулсионна система. Не е особено издържано процесите да се разглеждат като паралелни, изолирани един от друг. Напротив: следва да се очаква отчетливо взаимодействие между тях. Възможно е например допълнително активиране на инициирането на радикаловата полимеризация на НПС от изоцианатните групи - по аналогия с използването на третични ароматни амини. Известно е, че те образуват комплекси с пероксидите, за чиито радикалов разпад впоследствие изисква четирикратно по-малка енергията от необходимата за директното разпадане на пероксидите. Азотът в изоцианатната група също има свободна двойка електрони, които позволяват образуването на комплекс, съдържащ квартернерен азот. Доказателство за протичането на подобен процес е бурното разпадане на концентрирани органични пероксиди при смесването им с ТДИ. Взаимодействието е експлозивно, придружено с отделяне на много топлина и задушливи газове.

Наред с това е възможно да се постигне повишаване на адхезията между армиращата фаза и полимерната матрица чрез заздравяване на граничните полимерни слоеве чрез изграждане на по-гъста мрежеста структура от взаимнопроникващи полиестерна и полиуретанова мрежи с общи възли – олигоестерни блокове, възникване на комплекс от водородни връзки в матрицата и между нея и армировката, образуване на химични връзки между фазите.

Дисертацията съдържа **научно-приложни приноси**, както и един по-изразено **приложен**.

Авторефератът отговаря на съдържанието на дисертацията и представя в сполучливо синтезиран вид извършената работа.

Правомерно би било да се изтъкне, че обхватът на изследванията в тази дисертация значително превишава представата, която се създава от композиционната структура на нейното литературно изложение. Наред с изобилието от опитни данни, които се изнасят и коментират в същинската дискуссионната част (III-та), докторантът е осъществил самостоятелно цялата препаративна дейност съгласно изискванията на съответните методики. Той също така е провеждал лично и почти пълния набор от описаните детайлно и с професионална вещина тестове, измервания, спектрални и други анализи. Така че не би било пресилено да се прецени, че в експерименталната част на дисертацията също има авторски характер. За това свидетелства и научният ръководител доц. д-р инж. Петър Велев. От съпътстващата справочна информация също става ясно, че Андрей Матев е имал пълен достъп до модерна прецизна апаратура, чиито възможности явно добре е усвоил и използвал пълноценно. Признавам, че колегиално му завиждам за това, което обаче няма да помрачи общата ми положителна оценка. Още повече, че той кандидатства за научна, но и образователна степен „доктор“, а несъмнено обогатените умения в лабораторната практика потвърждават правомерността на тази характеристика по отношение на неговата квалификация. Някои части от дисертацията изглеждат почти готови при подходяща редакция да се използват като учебно пособие за лабораторните практикуми на студентите.

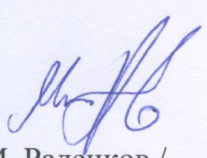
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Докторантът е разкрил задълбочени теоретични познания по специалността „Технология и преработка на пластмаси и стъклопласти“. Потвърждава и наличието на нужните качества, мотивация и професионални умения за самостоятелно провеждане на задълбочено научно изследване. Всичко това ме убеждава да оценя **положително** мащабната експериментална работа и оформянето на дисертационния труд, а отделно - и автореферата към него. Приемам резултатите и заявените приноси като коректни и достатъчно представителни. Затова предлагам на почитаемото научно жури да присъди на инж. Андрей Бенев Матев образователната и научна степен „доктор“ в областта 5.10. „Химични технологии“.

Дата: 25.09.2017

София

Изготвил становището:


/ доц. д-р М. Раденков /