

РЕЦЕНЗИЯ

от доц. д-р Филип Димитров Раденков

на дисертационния труд на маг. инж. Людмила Христова Борисова
на тема:

„Нанокompозитни материали на основата на флуорсъдържащи полимери”
за придобиване на образователната и научна степен „доктор”
по научната специалност „Химия на високомолекулните
съединения” (01.05.06)

Нанотехнологиите са важен елемент от прогреса на технологиите. Особено голямо е значението им за развитието на материалите. Трудно е дори за специалист да си представи фантастичните постижения в обозримо бъдеще. Композитните материали въобще и в частност полимерните композити, които са авангард в областта на науката и практиката на материалите, са обект на радикални промени. В този смисъл представената ми за рецензия дисертация на маг. инж. Людмила Борисова е актуална с оглед на избраната тема, а също така научно и приложно интересна, методологично, методично и образователно полезна. Приятно е, че в Бургаския университет се разработва тематика на такова високо теоретично ниво.

Предмет на дисертацията е модификация на флуорсъдържащи полимерни материали с наноглини (алумосиликатни продукти), получаване и изследване на нанокompозити с подобрени механични, физикохимични и електрически свойства. Много изследвания са проведени върху взаимодействието между силикатни и флуоропорьозните структури на наноглинените стекове се формират гранични полимерни слоеве – кристалозародиши на масовата кристализация на полимерната течност (стопилка, разтвор) с фиксирана най-благоприятна кристална структура.

Дисертацията се е побрала на 90 страници – в това число 34 стр. литературен обзор. Създава се впечатление, че тази информационна част доминира като обем над другите, по-съществени части. Обяснявам си това с новостта на познанията в тази научна област и малкото рутинни знания, които биха могли да се спестят на читателя.

В работата са ползвани 183 литературни източника. По-голямата част от тях са публикувани след 2000 година (78,2 %). Останалите съдържат сведения за флуорополимерите и методите за изследване. Тази статистика показва актуалността на информацията и целевия подход към нея.

Задълбоченият прочит на съвременния информационен поток и почерпените в този процес знания са теоретичната и методична основа за изграждане на концепцията за изследователската работа. Такова задълбочено познаване на проблемите е спомогнало за прецизиране на целта на дисертационната работа и конкретизиране на основните проучвателни и изследователски задачи.

Трудът е онагледен със 17 таблици и 31 фигури. Те като цяло оставят приятно впечатление с доброто си качество и информационна достъпност.

Анализът на информационния масив акцентира върху взаимодействието между кристализацията на флуоропласт и повърхността на алумосиликатните капилляри. Обърнато е специално внимание на природата и качествата им. Това е позволило да се подберат подходящите материали, методите за получаване на композитите и за техния анализ – както бе посочено по-горе.

Експерименталната част включва методи за получаване чрез смесване на стопилки и утаяване на нанокompозитни материали на основата на винилиденфлуорид – хексафлуоропропенов съполимер (ВДФ-ХФП) и наноглини. Представени са подходите за изследване на тяхната структура и свойства. За охарактеризиране на получените продукти са използвани: индекс на стопилката; диференциален термичен анализ (DTA); диференциална сканираща калориметрия (DSC); фурие-трансформираща инфрачервена спектроскопия (FT-IR); рентгеноструктурен анализ (XRD); трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ), светлинна микроскопия, якостно-деформационни изпитвания, тестове за електрични свойства, топлоустойчивост по Вика и др.

Приетите за работа материали са прахообразен ВДФ-ХФП съполимер със съдържание на 15 % ХФП, температура на топене 117 °C и индекс на стопилка 6,52 g/10 min (200 °C) с натоварване 98 N. Този полимер има подходящи термични, реологични и солвентни свойства за смесване с наносиликата във вискозотечно състояние и разтвор в диметилсулфоксид с последващо утаяване.

Избрани са и няколко вида наноглини: хидрофилна бентонитна наноглина, Наномер 1,81 PS, повърхностно модифицирана с 0,5 – 5,0 % аминопропилтриетоксисилан (АПТС) и 15 – 35 % октадециламин (ОДА) - наноглина на основа на монтморилонит (Нанокор).

Органофилизирани (апретирани с аminosилани) наноглини са по-«гостоприемни» към органичните полимерни части (интеркалати), които проникват в наноразмерните «галерии» на алумосиликатната фаза на диспергираните стекове.

Интеркалирането на полимерната субстанция в наноразмерните междуслойни капилляри (наречени образно в дисертацията «галерии») е сложен многоетапен и многостранен процес.

Бих желал да посоча някои съображения от физикохимията на повърхностните взаимодействия, които имат съществено значение за протичане на полимерната дифузия и структурообразуването в нанокомпозитите.

За пореден път в дисертацията е доказано, че органоапретираните минерални пълнители дават значително по-добри резултати по отношение на почти всички свойства на композитите.

В работата е отбелязано, че апретирането на силикатния слоест материал повишава адхезията между него и полимера, което се отразява на качеството на композита. Това е обобщен ефект на подходящата химична обработка на пълнителя.

Всъщност апретирането на повърхността на наногалериите заличава голяма част от дефектите на Шотке и дислокациите на Френкел, които са неизбежни в стените на алумосиликатните «тунели». По този начин се намаляват хидродинамичните съпротивления, затрудняващи сегментната дифузия на макромолекулите, чрез която те се промъкват в тесните «проходи».

Доброто умокряне на минералната повърхност от полимерната течност (стопилка или разтвор) е причина за вдлъбнатия менискус. Той е проява на високото капилярно налягане (понякога десетки атмосфери), което превръща сегментната дифузия от хаотична в насочена във вътрешността на галериите. Наред с това под действието на налягането и теченето макроверигите увеличават своята протяжност – предпоставка за бъдеща механична кристализация на полимера.

Успоредно с това лиофилизираната повърхност задържа част от полимерните вериги и ги адсорбира при сравнително неравновесни термодинамични условия. С предимство се адсорбират по-големите макровериги - поради по-голямата вероятност за захващане на повече сегменти върху активните центрове на апретираната повърхност. Освен това придвижването на по-дългите макровериги изисква повече енергия. Това също обуславя имобилизирането им. С тяхно участие се формира полимерен граничен слой. Той се отличава с по-висока плътност и молекулна маса.

Увеличената температура на това втвърдяване променя кинетичните условия в посока, благоприятна за подреждането на сегментите в кристална структура с целесъобразна морфология.

Адсорбираните полимерни слоеве се превръщат в повърхност на пълнителя. Поради химичната идентичност с полимерната течност умокрянето им се подобрява, капилярното налягане се повишава още повече и структурообразуването протича слой след слой по аналогия с образуването на първия. Така вътрешността на галериите се покрива с «облицовка», която с напредването на процеса увеличава дебелината си. Високото налягане, изпънатите макровериги, тясното капилярно

пространство и адхезионно-адсорбционното свързване със субстрата са причина за формиране на термодинамично най-изгодната β -кристална структура в агрегата наноглинеест слоест пълнител.

Кристализацията в наноагрегатите завършва по-рано, отколкото в свободната интеркалирана полимерна маса. Затова тези наночастици играят ролята на кристалозародиши и матрици в последващия процес на масова кристализация. Те определят структурната аналогия.

Изложените съображения не са критични бележки към дисертацията. Това е една физикохимична интерпретация на съществена част от изследванията, която напълно корелира на получените резултати и потвърждава правилния подход. За неговия успех допринася и прецизността на експерименталната работа.

Чрез смесване на стопилки са получени нанокомпозитни материали на основата на винилиденфлуорид – хексафлуоропропен съполимер, модифициран с лиофилизирани наноглини. Тези композити имат повишено съдържание на β -кристална фаза. Якостта им на опън (за «Наномер 1,81 PS») и топлоустойчивостта им по Вика се повишават в областта на малките концентрации. Същото се отнася и за модула на еластичност (E_T) и енергията на разрушаване.

Един от най-използваните слоести силикати за създаването на нанополимерни композити е монтморилонитът на основата на бентонит. Той има относително големи размери по осите „x” и „y” и стотици пъти по-малки по оста „z” (т.е. дебелината). Затова набъбва лесно и е подходящ за армиране на полимерни матрици. За да се лиофилизира силикатът по отношение на ВДФ-ХФП, се променя разстоянието, на което отстоят междинните слоеве. За целта той се активира, като присъщите му Na^+ и K^+ катиони във вътрешните повърхности чрез йонообменни реакции се заменят с катионни повърхностноактивни вещества.

Няколко вида органомодифицирани наноглини се произвеждат и прилагат за модификации на различни флуоропласти. Някои от тях - Cloisite 30B и Cloisite 15A - са използвани за получаване на флуоропластови нанокомпозити. Установени са концентрационни диапазони, в които модификаторите са ефективни. Изяснени са оптималните концентрации, при които β -кристалната фаза доминира: за Cloisite 30B тя е 68 %, а за Cloisite 15A - 86 %. При смесване на стопилките при концентрации на модификаторите съответно 9,0 % и 6,0 % настъпва пълна деламинация на силикатните пълнители и се получава ексфолирана структура с преобладаваща β -кристална морфология. При другите изпитани концентрации – както по-високи, така и по-ниски – се наблюдават смесени интеркалатно/ексфолирани системи. Получените нанокомпозити имат подобрени якостно-деформационни характеристики в сравнение с изходния флуоропласт.

На основата на ВДФ-ХФП съполимер по метода на утаяването от разтвор в диметилсулфоксид в присъствието на минимално количество наноглина са получени нанокомпозити с максимално съдържание на β -кристални полимерни структури. Тези нанокомпозити проявяват по-добри физикомеханични свойства в сравнение с получените от стопилка аналози.

Диелектричните и пиезоелектрични свойства на нанокомпозитите на основата на съполимера и пълнителя Cloisite 15A и Cloisite 30B са характерни повече за полупроводници, отколкото за диелектрици. Диелектричните константи се променят значително и нанокомпозитите ВДФ-ХФП придобиват пиезоелектрични отнасяния.

Дисертацията на Л. Борисова съдържа определени научни и научно-приложни приноси.

Към научните бих отнесъл получаването и изследването на свойствата на нанокомпозитните материали на основата на ВДФ-ХФП съполимер, модифициран с 0,5 % - 10 % (mass %) наноглини. В значителна степен е изяснено влиянието на природата на органомодифицираните наноглини върху процесите на изграждане на флуоропластовите нанокомпозити и формирането на техните свойства.

Разработени са лабораторни методи за получаване на тези материали по два способа: чрез смесване на стопилки и утаяване на флуорополимера. Установено е, че тези методи оказват влияние върху качествените характеристики на продуктите.

За първи път е получен флуорополимерен композит, в който полимерната матрица ВДФ-ХФП съполимер, съдържа над 95 mass% β -кристална фаза, а частта на твърдата фаза е само 6,0 (Cloisite 15A) mass%.

Към научно-приложните приноси бих отнесъл получаването и изследването на полимерни полупроводници. Промените в техните диелектрични константи засилва пиезоелектричните им свойства. Това открива интересни възможности за квалифицираното приложение на подобни материали.

Неизбежно в такава пионерска работа се намират и някои недостатъци. Според мен химичните формули тук са доста малко като за докторска дисертация, ориентирана към научната специалност „Химия на високомолекулните съединения“ (01.05.06).

В работата не се обсъждат някои сведения за съполимера ВДФ-ХФП – какъв е той: статистически, блочен, линеен, разклонен... Каква е средната му молекулна маса? Как влияе тя върху интеркалирането на полимерната фаза в нанопорьозния пълнител?

Каква е влажността на изходните материали? Правени ли са опити за сушене преди смесването им?

Други забележки и въпроси към дисертационния труд нямам. Той е написан в добър стил, без съществени печатни грешки и слабости в стила.

Автореферетът е подходящ по обем и съответства на съдържанието и смисъла на работата.

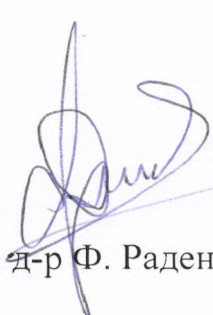
Независимо от някои критични бележки намирам дисертацията на маг. инж. Людмила Христова Борисова за много добра, с достатъчно приноси и перспективи за научно и приложно разработване на проблема. Надявам се, че полимерната група на проф. д-р Атанас Атанасов ще продължи изследванията си в тази интересна и полезна научна област.

На основание на всичко изложено считам, че дисертацията има голям научен и идеен заряд. Изработена е акуратно. Част от постигнатите резултати представляват научни и научно-приложни приноси.

Докторантката маг. инж. Людмила Борисова е придобила отлична теоретична квалификация в областта на полимерната химия, физика и в частност – по отношение на научните познания за флуорполимерите и композитите на тяхна основа. Тя е показала добри експериментални умения и усърдие в изследователската дейност. Получила е сериозни приноси резултати. С цялата си работа е заслужила образователната и научна степен «доктор» в научната специалност „Химия на високомолекулните съединения“. Надявам се уважаемите членове на научното жури да споделят това мое убеждение и да ѝ присъдят тази степен.

26.03. 2015 г.
гр. Бургас

Рецензент:


/доц. д-р Ф. Раденков/