

## С Т А Н О В И Щ Е

за дисертационния труд  
на редовен докторант инж. Стилияна Павлова Михалева  
на тема „Фоторазграждащи полимери, съдържащи соли на метали  
с преходна валентност“  
за придобиване на образователна и научна степен „доктор“  
по научната специалност: „Химия на високомолекулните съединения“

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

*Представеното становище изготвих в отговор на Заповед УМО № 306/28.12.2015 г.  
на Ректора на Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – гр. Бургас.*

Тематично дисертацията е ориентирана към актуален и значим проблем – нежелан страничен ефект от глобалната индустриализация: все по-драматичното претоварване на околната среда с устойчиви техногенни отпадъци. За това допринася и свръхпроизводството на пластмасови изделия, сред които изобилстват продукти за краткосрочна експлоатация – в това число не малък обем амбалаж и опаковки за еднократна употреба. Необходимостта от тяхното по-бързо разграждане след изчерпване на функционалното им предназначение е очевидна. Нещо повече: често са налице възможности за дълбочинна преработка и вторично квалифицирано приложение на редица бракувани термопласти. В този план към екологичната мотивация се добавят и икономически стимули – а именно по-пълноценното оползотворяване на мащабна полимерна продукция, добита за сметка на невъзобновими земни ресурси като нефта и природния газ при значителен разход на енергия.

Писменото изложение на дисертацията е представително по обем. Развито е на 99 страници. Основните резултати са систематизирани в 12 таблици, а установените тенденции и зависимости са онагледени с помощта на 22 изразителни фигури с подходящ мащаб. Композицията съответства на утвърдените изисквания. Коментарите са подкрепени с уместни препратки към цитираните 179 литературни източника, сред които преобладават сравнително нови публикации (след 2000-та година).

Литературният обзор е съдържателен и свидетелства за солидната теоретична подготовка на докторантката в научната област. Добро впечатление прави оригиналното решение да се аргументират приоритетните насоки на изследванията и обединяващата ги цел като изводи от проучването на натрупания чужд опит в тази сфера (стр. 32 – 33). Това допълнително подчертава добросъвестното отношение на докторантката и нейните ръководители към собствената им експериментална работа.

Планираните задачи са широкообхватни и подходящо структурирани. Изпълнението им е последователно изложено в съществената част - „Резултати и обсъждане“.

Разгледани са особеностите на полиетилен (ПЕ) и полипропилен (ПП), които обуславят пазарния им успех. Техните ценни якостно-деформационни характеристики са устойчиви във времето, което им дава допълнително предимство при избора на материали за конструктивни приложения. Това впоследствие се оказва проблем за третирането на отпадните им продукти. При продължителен престой на открито (както

в депата за отпадъци, а дори още в периода на полезна употреба) те са уязвими към стареене при пряко слънчево облъчване поради наличието на химически лабилни звена в структурата им. Така се откриват възможности за рециклирането им в стопански значими мащаби, които са правилно оценени в настоящата работа на базата на широкообхватен преглед на наложилите се методи за първично разграждане на съответните отпадни продукти.

Специално внимание е отделено на интензивното ултравиолетово облъчване и засилването на неговия ефект чрез внасяне на фоточувствителни добавки в полимерните материали. Анализирани са различните фактори и степента им на влияние върху процесите на дефрагментация на макромолекулите: температура, дозировка на про-оксидантите, наличието на остатъци от катализатори и тяхното специфично влияние, експозицията на УВ радиация в различните случаи.

Фотохимичната деполимеризация на полиетилен висока плътност (ПЕВП) и полипропилен е оценена като обещаващ подход за елиминирането на отработените им продукти. Тя се основава на естествената податливост на повечето полимери към стареене и постепенна деструкция по радикалов механизъм, иницииран каталитично или чрез източници на високоенергийна лъчиста енергия и интензифициран при комбинирано въздействие на условията на средата (атмосферен кислород, озон, повишени температури или резки термични колебания, продължително излагане на слънчево греене, влага, механична умора на материала и дори микробиално въздействие (макар и слабо изразено при синтетичните високомолекулни съединения).

Поради техническата сложност при верижна полимеризация да се вграждат подходящи про-оксиданти в скелета на макромолекулите с цел предпоставяне на разграждането им след очакваните срокове на употреба в настоящата дисертация е предпочетено получаването на по същество композитни материали, съдържащи като умерени добавки необходимите фоточувствителни вещества. Това са органични комплекси - ацетилацетонати - на метали с променлива валентност /желязо (III), манган (II), кобалт (III), ванадий (II)/. Влиянието им е детайлно проучено. Установени са оптималните условия на прилагането им. Направена е сравнителна съпоставка на ефективността им при ПЕВП и ПП.

В тази връзка бих предложил на авторите да задълбочат изследванията си върху поведението на напълнените с метални соли полимерни състави в процеса на високотемпературната им преработка във вискозностечно състояние. Интересно е дали и доколко подобни добавки предразполагат формуващите се изделия към преждевременно възникване на структурни дефекти, как повлияват на експлоатационните им характеристики, на качеството на продукцията като цяло. Каква е вероятността при така модифицираните състави да се допусне различна от желаната степен на кристалност или морфология на кристалитите?

Наред с въпросите бих предложил на вниманието на уважаемото научно жури и някои забележки. Пристъпвам към тях с уговорката, че не всички са остро критични. Включил съм и чисто редакционни, които ще спомена просто мимоходом. Струва ми се например уместно да се маркира (и евентуално да се коригира своевременно) дребен печатен пропуск в самото заглавие, което би следвало да визира «Фоторазграждащи се полимери» - както, впрочем, е и нататък в съдържанието и текста (вместо «Фоторазграждащи полимери»).

На фиг. 16 (стр. 19 от автореферата) е показан доста общ профил на зависимостта на относителното удължение при опън на ПП от добавките железен ацетилацетонат. Тя би била по-отчетливо изяснена при скъсен времеви интервал предвид резките промени на свойствата още в първия час на облъчването.

В една особено интересна част от изследванията се коментира намаляването на молекулната маса на полимерните образци, но се привеждат само съпоставки в процентно съотношение или съпътстващи ефекти като косвени свидетелства за протичащи деструктивни процеси. Не открих конкретни числени стойности (пък макар и приблизителни), а това би било по-коректно – особено в случаите, когато се определя времето на 5 mass% загуба на маса ( $t_f$  – стр. 80 от дисертацията) като важен показател за избора на различни полимерни материали съобразно предвижданите приложения и срокове на експлоатация (стр. 28 в автореферата). Още повече, че се отчитат и сравняват характеристичните температури на 10, 25 и 50 % загуба на маса (стр. 40 – 41 от дисертацията). Само в литературния преглед са цитирани изследвания в тази връзка (стр. 27 от дисертацията – с препратка към Зеленкова, Кондрашкина, Пендин и др. [113]). Така не е достатъчно ясна изходната база за сравнение на свойствата на композициите с различни фоточувствителни добавки.

На стр. 52 се коментира наблюдаваното напукване на повърхността на полимерите, което е основната причина за разрушаването им в по-късните етапи на облъчване. В много случаи обаче в практиката се прилагат фотозащитни филми и покрития. Затова може би тук по-същественият ефект е понижаването на якостните характеристики на материалите – за чиято величина повърхностните дефекти са сериозен фактор. В случая подобно отслабване би имало отношение към облекчаване на механичното раздробяване на полимерните отпадъци при подготовката им за рециклиране.

Би било уместно да се редактира първият извод в частта: „Проследено е влиянието на посочените добавки върху степента на фоторазграждане на образците с или без про-оксиданти след облъчването.“ (по-подходяща формулировка ми се струва примерно „оценено е специфичното влияние на всяка от изпитваните добавки (или про-оксиданти) върху степента на фоторазграждане на образците“). Иначе като цяло изводите отразяват коректно получените резултати.

Забелязах и някои други моменти, които предполагат по-обстоен коментар от авторите или прецизиране на терминологията. Но за да не издребнявам излишно, ще се огранича дотук. За сметка на това няма да си спестя заслужените добри думи за изчистения научен стил на изложението – и като изказ, и като стройно логично изграждане на водещите хипотези и тяхната последователна експериментална обосновка.

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

Основните експериментални резултати са отразени в 6 научни публикации. При 4 от тях докторантката е първи автор. Отделно по-интересни данни и зависимости, получени на междинни етапи в хода на изследванията, са докладвани на 5 научни конференции. Три от тях – с международно участие.

Нямам претенции по отношение на заявените приноси, които са категоризирани общо като научно-приложни. Надявам се те да се потвърдят и доразвият при изпълнение на заложените перспективи за бъдеща работа. В тази връзка самата тематика на дисертацията ми се струва особено подходяща докторантката, както и нейните ръководители и по-опитни колеги да кандидатстват с успех в конкурс за някой от актуалните проекти с европейско финансиране с екологична насоченост.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Защитаваната дисертация като цяло е свидетелство, че докторантката притежава задълбочени теоретични познания по специалността „Химия на високомолекулните съединения“. Потвърждава наличието на нужните качества, професионални умения и лична мотивация за самостоятелно провеждане на задълбочени научни изследвания. Налице са достатъчно основания да оценя положително мащабната експериментална работа и оформянето на дисертационния труд, а отделно - и на автореферата към него. Приемам резултатите като реални и коректно интерпретирани, а заявените приноси - за убедително аргументирани. Затова предлагам на почитаемото научно жури да присъди на инж. Стилияна Павлова Михалева образователната и научна степен „доктор“ по научната специалност „Химия на високомолекулните съединения“, професионално направление: 5.10. „Химични технологии“, област от висшето образование: 5. „Технически науки“.

Дата: 24.02.2016

София

Изготвил становището:



/ доц. д-р М. Раденков /