

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд на инж. Валентин Георгиев Стойчев, ХТМУ-София, на тема:
„Аминолиза на полиуретани и получаване на нови суровини и системи на тяхна основа”,
представен за присъждане на образователната и научна степен „доктор”

Рецензент: проф.дн Кольо Троев, Институт по полимери- БАН

Тел: (02)9792203; e-mail: ktroev@polymer.bas.bg

Инж. Валентин Георгиев Стойчев е роден през 1979 год. През 1997 год. завършва немска езикова гимназия в гр. Кърджали и през същата година е приет за редовен студент в ХТМУ-София, специалност „Органични химични технологии”, специализация „Технология на кожата и изделия от кожи”. Завършва ХТМУ през 2003 год. със среден успех добър 4.38 и оценка от защита на дипломната работа отличен 6.00. От 2003 до настоящия момент работи в TFH Wildau, Германия като специализант и гост научен работник.

Дисертационният труд на инж. Валентин Георгиев Стойчев е в едно интересно и актуално, както от научна, така и от приложна гледна точка направление на науката, а именно опазване на околната среда и съхраняване на суровини и енергия. Производството на синтетични полимери е по-голямо от производството на чугун и стомана взети заедно. Усилията на учени от цял свят са насочени към разработването на методи за оползотворяване на отпадъчните продукти от производството на полимери и използваните полимери. Дисертационният труд на инж. Стойчев е посветен на химическото разграждане на полиуретани. Полиуретаните, поради техните уникални свойства, са едни от най-широко използваните полимери, намиращи приложение в индустрията -самолетостроенето, автомобилостроенето; строителството, бита, медицината. Те са едни и от най-скъпо струващите полимери, поради това, че за производството на изоцианати, един от изходните компоненти, се използва фосген. Това убедително говори за актуалността и значимостта на проблема за оползотворяване на отпадъците от производството и приложението на полиуретани.

Цел на дисертационна работа на инж. Стойчев е детайлно проучване и разработване на метода аминолиза за разграждане на различни видове полиуретанови (ПУ) отпадъци,

включително и ПУ отпадъци от обувната промишленост и използването на продуктите на разграждане като изходни компоненти за получаване на нови видове полиуретани.

Литературната справка включва 168 източника, което говори за добрата осведоменост на кандидата. Тя е определила и задачите, които са поставени за решаване в дисертационния труд. Към този раздел имам следните забележки:

1. Не е вярно твърдението на стр. 11, че само при моларно съотношение 1:1 се получава полимер с висока молекулна маса. При синтеза на ПЕТ, полифосфоестери съотношението между изходните компоненти не е 1 :1.
2. Стр. 14: Не е ясно какво се разбира под ...”азотният атом има междинен отрицателен заряд”?
3. Стр. 15: „Реакцията между изоцианати и алкохоли представлява най-важната реакция при синтеза на полиуретани”, не на полиуретани а на уретани.
4. Стр. 15: Не е вярно твърдението, че „ Реакцията между изоцианатите и водата води до получаване на газообразен въглероден диоксид и карбамидна група”. Реакцията с вода води до получаване на карбаминова киселина, която се разлага до амин и CO_2 .
5. Стр. 18: Какво представляват фосфоните?
6. Стр. 29: ..”атомни групи „ Какво представляват атомните групи?
7. Стр. 31: „Тези добавки не съдържат водородни атоми, които биха могли да влязат в реакция с изоцианатните групи”. Правилното е :не съдържат функционални групи, а не водородни атоми.
8. Стр. 41: „Обратна реакция на уретановата *връзка*” – на уретановата *група*.
9. Стр. 44: Не е ясно какво се разбира под.. „Водата ще реагира химично само чрез странични реакции”?
10. Стр. 45: ...”нуклеофилните групи като уретановите или карбамидните се атакуват от карбоксилните групи.” Те не се атакуват, а те атакуват електрофилния център на карбоксилната група- карбонилният въглероден атом.

11. Стр. 46: „Алкалният метал атакува уретановата група..”. Металният катион не може да атакува електрофилния въглероден атом на уретановата група. Хидроксилната група на основата, която е силен нуклеофил, атакува електрофилния въглероден атом на уретановата група.
12. Стр. 48: Гликолизата представлява реакция на преестерификация. Реакциите, описани с уравнения 42 и 43 са обратими, т.е. и при реакция 42 ще протича и обратната реакция.
13. Стр. 49: Реактивоспособността на хидроксилната група не зависи от молекулната маса.
14. Стр. 50: ..”Разграждането на полиуретановите групи..”, не на полиуретановите, а на уретановите групи.
15. Стр. 50: Какво се разбира под нуклеофилно разделяне?
16. На няколко места докторантът използва термина „разтваряне на полиуретани”. Трябва да се уточни, че полиуретаните се втечняват в резултат на химическото разграждане.
17. Стр. 57: Не е коректно да се твърди, че: ...”аминолизата, като нов метод за рециклиране на различни ПУ материали.” Аминолизата е известна още от 1964 година –US pat.3117940).

Проведено е изучаване на аминолизата на полиуретани с алифатни диамини, при което е изследвана зависимостта на скоростта на разграждане на полиуретана от: (i) вида и концентрацията на диамина; (ii) реакционната температура; (iii) вида на полиуретана; (iv) съдържанието на вода в реакционната система. В резултат на тези изследвания са определени оптималните условия за разграждане на полиуретани чрез алифатни диамини, позволяващи получаване на полиол, подходящ за синтез на полиуретани. На основата на тези изследвания аминолизата е реализирана в полупроизводствен мащаб. Показано е, че полиолният продукт на аминолизата може да се използва като изходен компонент при синтеза на: (i) клетъчни полиуретанови еластомери- до 30 тегл.%; (ii) фолиа с участие на 50 тегл.%; (iii) HR-пени при използване на 78 тегл.% (iv) БМП с участие до 30 тегл.%. Установено е, че олигокарбаматният продукт на аминолизата може да се

използва като изходен компонент при синтеза на поликарбамидни пени. Заслужава да се отбележи, че получените резултати от инж. Стойчев представляват безспорен интерес за практиката. В подкрепа на това мое твърдение са и двата патента, посветени на аминолизата на полиуретани. Научноприложните постижения на инж. Стойчев следва да бъдат оценявани като съществен принос към вече съществуваща научна тематика. Част от тях представляват новост за науката и индустрията - оптимизирани са условията за аминолиза на полиуретани, позволяващи изолирането на полиолния компонент на аминолизата и използването му при синтеза на полиуретани.

Оценката ми за личния принос на инж. Стойчев при разработване на дисертационния труд се базира на мястото му в публикациите и патентите. В една от публикациите и в двата патента той е първи автор, а в две от публикации е втори автор. Това ми дава основание да приема, че експерименталната част е лично дело на докторанта.

Две статии са публикувани в годишника на Techn. Fachhochschule Wildau и една в PU Magazin. Има и два доклада на международни конференции в Полша и Словашката република. Не мога да коментирам годишника на института във Wildau и списанието PU Magazin, но определено те не са най-добрия избор за публикуване на научни резултати. Двата патента са напълно достатъчни, за да твърдя, че получените резултати са нови, интересни и достоверни. Докторантът не е дал информация за отражение на получените резултати в литературата. Представено е становище на фирмата „НЕСМАШИНЖЕНЕРИНГ ЕООД“, според което „разработените материали от полиуретан, получен с използване на регенерати, могат успешно да намерят приложение в обувната промишленост.“

Към дискусията на получените резултати имам следните забележки:

1. Стр. 62: Не се разбира какво показват стрелките в реакционната схема. Определено не показват къде атакува нуклеофилът и кои връзки се разкъсват.
2. Стр. 65: „..водата играе ролята на съкатализатор на процеса аминолиза“. Много по-вероятно е диаминът да катализира реакцията на хидролиза на уретановата група по пътя на образуване на водородни връзки с водата, водещи до повишаване на електронната плътност на кислородния атом на водата.

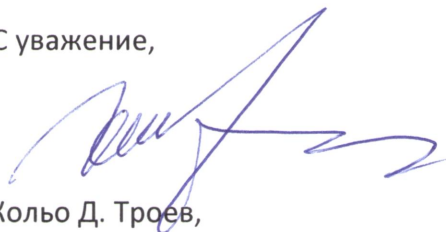
3. Стр. 76: Когато се говори за реакционна способност на аминокрупите, правилно е да се използва термина „нуклеофилност“, а не основност.
4. Стр. 88: Много малко вероятно е да се образува подобен двуценнровшестчленен цикъл при условията на аминолизата. Защо? Кислородният атом на карбонилната група е с по-висок частичен отрицателен товар в сравнение с този на азотния и кислородния атоми на уретановата група. Не ясно защо водородните атоми на водата ще ги предпочитат. Базичността на азотния атом на уретановата група е по-ниска в сравнение с тази на кислородния атом $[-(C(O)O-)]$ в резултат на $p-\pi$ спрягането, в което участва свободната му електронна двойка. Много по-вероятно е образуване на междумолекулни водородни връзки, отколкото вътрешномолекулни. Доказано е, че водата образува здрави водородни връзки с азотните атоми на аминокрупите, така че конкуриращата реакция - образуването на шестчленното междинно съединение ще бъде силно възпрепятствано. Ако водата не участва в образуването на водородни връзки, то нейното присъствие в течната фаза при условията на аминолизата е невъзможно.
5. Стр. 172: Не е коректно да се твърди, че....”Изследван е нов, неописан в литературата метод за деполимеризация на полиуретани чрез алифатни диамини”. Методът е известен и описан още през 1964 год.
6. Установено е, че полиуретаните започват да се разлагат при температура 165 °C. Процесът аминолиза се провежда при температура 180 °C. Възможно ли е аминолизата да се съпровожда от термично разлагане на полиуретаните?
7. Как се следи съдържанието на нереагирал диамин в полиолната фаза?
8. Известно е, че амините са токсични и канцерогенни съединения. Може ли това да е причината аминолизата като процес за разграждане на полиуретани да не се изучава?

Направените забележки не омаловажават научноприложните приноси на дисертационния труд. При по-прецизно четене на дисертационния труд от научните му ръководители много от забележките щяха да бъдат избягнати.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Научните изследвания на инж. Валентин Георгиев Стойчев представляват безсъмнение принос за химията на полиуретаните. За практиката са разработени методи за разграждане на полиуретани по пътя на аминоклизата. Провеждането на успешни полупромишлени опити за разграждане на полиуретани чрез диамини и издаването на един немски и един европейски патенти е доказателство за актуалността и достоверността на получените резултати. По обем и качество на научноприложните приноси дисертационният труд отговаря на изискванията на Закона за развитието на академичния състав в Република България. Изложеното до тук ми дава основание с увереност да препоръчам на уважаемите членове на Научното жури да присъдят на инж. Валентин Георгиев Стойчев образователната и научна степен "доктор".

С уважение,



Кольо Д. Троев,

02.12.2010

София