

# СТАНОВИЩЕ

на дисертационния труд  
на редовен докторант инж. Елена Стоянова Вайсилова  
на тема „Възможности за подобряване качеството на протектори за гуми  
чрез използване на нанодиаманти“  
за придобиване на образователна и научна степен „доктор“

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

Настоящото становище изготвих в отговор на Заповед / 21.03.2017  
г. на Ректора на Химикотехнологичен и металургичен университет – гр. София.

Дисертацията на Елена Вайсилова е тематично ориентирана в областта на важен отрасъл от модерната каучукова индустрия със стабилен, дори експоненциално нарастващ пазарен дял. В силните периоди на българската промишленост той се развиваше с успех и у нас, осигурявайки богат асортимент от технически и битови изделия – включително представителна экспортна листа. За съжаление политическите сътресения предизвикаха резки промени в стопанската дейност на страната, които сведоха местното производство на гумени изделия до почти символично присъствие. Това – наред с неблагоприятните трансформации в нефтопреработващия сектор - зачеркна перспективите пред полимерния бранш у нас като цяло. Остава обаче натрупаният полезен опит, който все още се поддържа и развива на академично ниво от утвърдени специалисти. Сред тях са сериозно представени и колегите от ХТМУ – София. В този смисъл дисертацията на Елена Вайсилова попада в руслото на една престижна традиция. В нейния дух изследванията са провеждани амбициозно, многопланово, под вещо научно ръководство и при подходящи експериментални условия - въпреки ограничения достъп до по-модерна опитно-внедрителска база и аналитична апаратура.

**Значимостта на набелязаните задачи** се подсилва и от стремежа да се предложат оригинални решения на един **актуален** екологичен проблем с тенденция към тревожно задълбочаване в глобален мащаб. Става дума за контрол и управление на техногенните отпадъци. Особено драматична е ситуацията с претоварените депа за стари автомобилни гуми. Техният обем набъбва застрашително предвид експанзията на все по-достъпните моторни превозни средства. Сериозните иновации в транспортния сектор се съсредоточават предимно в модификации на двигателите и ограничаване на вредните емисии. Дълго време натрупването на бракувани гуми се е подценявало. Общо взето то се е свеждало до относително изолираното им складиране. Но това е само палиативно решение предвид крайно ограничената податливост на подобни високонапълнени омрежени полимерни композити към последваща дълбочинна преработка или поне



частично рециклиране. Явно по-целесъобразно е да се подобрят механичните им характеристики и особено тяхната износоустойчивост, за да се удължи срокът на полезно използване. Струва ми се, че в този аспект могат да се признаят известни **научно-приложни приноси** на изследванията (макар да не са специално заявени от авторите). Наред с това заздравяването на протекторите по външния контур на гумите подобрява сцеплението с пътните настилки. Това допълнително допринася и за безопасността на движението.

Самата формулировка на темата повдига някои въпроси относно терминологичната прецизност. В научните среди се водят спорове доколко е правомерно категоризирането на техническите диаманти в нанометричната размерна скала с оглед морфологията на въглеродните кристални структури. Тъй като в цитирания тук солиден информационен масив все пак битува понятието „нанодиаманти“, може да се уважи правото на авторите да се придържат и към такава терминология.

Така или иначе в случая задълбочаването в подобна дискусия не изглежда съвсем уместно предвид характера на изследванията. Револуционният смисъл на нанотехнологиите се откроява предимно в образуване на ориентирани структури с изразена линейност, при които анизотропията на свойствата се подсилва от проявата на мащабен фактор под определени критични нива на миниатюризация. Обикновено се постига и достатъчно ниска плътност на материалите (особено в случая на кухите нановлакна – nanotubes), така че относителните им якостно-деформационни характеристики добиват рекордни стойности.

В настоящата дисертация обаче се изучават дисперсно напълнени композити. При тях количественият дял на усиливащите частици варира в сравнително тесен диапазон, което ги отнася по-скоро към добавките. Съответно и абсолютизирането на гранулометричния им състав дори при най-фините фракции не е от определящо значение за повечето от проследяваните зависимости. Може би в случая на фокус са други въпроси, касаещи чистотата на техническите диаманти, както и по-детайлно отчитане на морфологията на кристалите – все фактори от значение за поведението им като усиливаща фаза. Изясняването им би хвърлило повече светлина върху някои аномалии в свойствата на композитните материали в отделни серии. (например: „Изтриваемостта на изследваните вулканизати от серия Е се увеличава спрямо еталона с увеличаване на количеството НД“ (фиг. 38)“; „Резултатите от изследванията показват, че с увеличаването на количеството НД в сместа изтриваемостта, измерена по този метод, се повишава, вероятно за сметка на сцеплението с пътната настилка.“ (стр. 24).

Не звучи достоверно допускането за наличие на функционални групи по повърхността на диамантите. („вероятно НД влизат във взаимодействие с компонентите на сместа и благодарение на съдържащите се по повърхността им



функционални групи способстват за промяна на плътността на образуваната вулканизационна мрежа.” – стр. 17 от автореферата).

По принцип става дума за изключително инертни въглеродни структури (поради трудното залепване на други материали към тях диамантите са предизвикателство и за най-изкусните ювелири при изработката на украшения). В случая ситуацията се усложнява още повече и поради изключително малката контактна площ на „нанодиамантите”.

Създава се впечатление за известна спорадичност на някои изследвания. Срещат се непълни графични зависимости – като тези на степента на набъбване във времето (фиг. 27, 28 и 29), които прекъсват при все още възходяща тенденция. Би било интересно да се проследи докъде се разпростират те в пълния им обхват, при какви условия и комбинации на състава изучаваните явления са интересни – пък макар и от чисто познавателна гледна точка. (Още повече, че в случая става дума просто за регулиране на продължителността на експеримента.)

На стр. 19 като междинен извод е предложен коментар, че «липсата на статистически значими промени в стойностите на механичните свойства се дължи вероятно на ниските количества на изследваните нанодиаманти». Това е друг повод за забележката ми относно неоправданата «пестеливост» в изследователския обхват на дисертацията в някои аспекти. Давам си сметка за разходите, с които е трябвало да се справят колегите, но би могло поне в отделни серии да се постигне увеличаване на относителния дял на добавките за сметка на каучуковата матрица... Наред с това обяснението, че «вариациите на измерваните якостно-деформационни характеристики при различните количества нанодиаманти са в рамките на грешката на експеримента (около 10 %)» изглежда леко подвеждащо (пак там).

Посочените стойности за твърдост по Шор А рязко намаляват в присъствие на НД в еластомерната смес без присъствие на други пълнители, пластификатори, омекчители и диспегатори – защо? Все пак диамантите са едни от най-твърдите материали по скалата на Моос, но при включването им като пълнители усилване на композитите не се постига. Дори напротив... (табл. 10 и 11, стр. 19 – 20 от автореферата, както и фиг. 37).

Все в този дух са резервите ми към обяснението на „тенденцията на рязко увеличаване на относителното удължение на сместа в присъствието на НД при проби E2m, E3m, E4m – свойство, характерно за омекчителите» (фигура 35, стр. 22). Явно нещо е останало недоизказано, защото така може да се тълкува, че диамантите се проявяват като омекчители...

Следва спорна хипотеза за друго изненадващо явление: „тенденция към понижаване (на напрежението при деформация), което вероятно се дължи на обвиване на НД с фин дисперсен филм от стеаринова киселина или латекс. Така НД се превръщат от активни пълнители в баластни, които понижават физикомеханичните характеристики на вулканизата.» (стр. 21). Това не изглежда



правдоподобно. По принцип в такъв случай би следвало да се очаква ефект на частично апретиране на повърхността на пълнителите и подобряване на адхезията между тях и каучуковата матрица. Но и това е трудно постижимо предвид вече коментираната инертност на графитните структури към образуване на химични съединения по повърхността им.

На фигура 35 (стр.22) «е налице тенденция на рязко увеличаване на относителното удължение на сместа в присъствието на НД при проби E2m, E3m, E4m – свойство, характерно за омекчителите.» Но диамантите не са омекчители...

Като цяло може би се налага и един **допълнителен извод** от проведените изследвания. Данните, получени от пълния комплекс тестове и особено от механичните изпитвания, потвърждават тезата, че не е препоръчително полимерни материали във високоеластично състояние – независимо дали са омрежени или не – да се усилват с изключително корави дисперсни пълнители. Свърхголямата разлика в модула им спрямо този на матрицата превишава релаксационните ѝ способности, при което зърнестите пълнители се проявяват като концентратори на локално пренапрежение или центрове на вторично структурообразуване, които израждат очакваните схеми на натоварване. Наред с това кристалната им структура с присъщите ѝ остри ръбове и ъгли неминуемо упражнява срязващи усилия в по-отслабеното напречно сечение на линейните каучукови участъци – особено в междумостовите участъци. В някои от експериментите вместо междуфазов синергизъм напълването води по-скоро до прояви на своеобразна композиционна „евтектика“: установява се загуба на якост и износоустойчивост под обичайните дори за ненапълнените образци нива. Това може да се приеме като аргумент за приоритетно влагане на ориентирана влакнеста арматура – включително с високотехнологични въглеродни влакна - или пък на разработване на варианти за хибридно усилване в подходящите зони – каквито са протекторите на гумите.

Писменото изложение на дисертацията е достатъчно представително с обема си от 105 страници. Композиционно е съобразено с изискванията към подобни научни трудове. Съдържа 68 фигури – включително спектрограми и друга други графично представени аналитични данни. Те са допълнени от 11 таблици, в които са представени систематично и изчерпателно базовите данни и някои от получените резултати.

**Литературният обзор** е сравнително сбит – 12 страници – но подходящо фокусиран върху същността на разглежданите проблеми, стратегията за тяхното решение и натрупания полезен опит в световната практика. Проличава отличната теоретична подготовка на докторантката по темата на дисертацията. Прави добро впечатление и проявената добросъвестност при работата с изворите. Цитирани са 121 научни публикации, голяма част от които са **съвременни**: след 2010 год.



Разделът, в който се коментират по същество оригиналните изследвания и по-съществените резултати от тях, изобилства от систематична фактология. Водещата концепция за цялостната експериментална постановка е достатъчно амбициозна, като същевременно залага на реалистична обосновка и стройна методичност.

Дискусионната част е разделена на подчасти и следва хода на поставените основни задачи. Получените резултати в дисертацията са **нови** и многопланово разгърнати, **творчески** интерпретирани в извеждане на някои заслужаващи внимание зависимости.

Сред тях се откроява наборът спектрограми, които потвърждават теоретично предвидените очаквания за полезен ефект от включването на технически диаманти като финодисперсни добавки (макар и не винаги в мащаб, който да оправдае напълно усложненията в технологията и нейното оскъпяване като цяло).

При разработването на темата докторантката е описала два интересни метода за въвеждане на НД в еластомерната смес, които имат научно и практическо значение. Опитите разкриват съществени подробности на механизмите на въвеждане на НД в сместа. Като цяло те потвърждават сериозното влияние на технологичния процес върху свойствата на крайните композити. Като хетерогенни материали те са чувствителни към условията на формуване, правилното балансиране на фазовия състав и хомогенизирането му, а също към температурния режим, налягането, каталитичните системи, технологичното време за отделните операции.

**Общите изводи** са логично и правилно формулирани, следват данните от получените резултати и отговарят на формулираните основни задачи за постигане на заявената цел.

Дисертационният труд съдържа **научни и научно-приложни приноси**.

**Авторефератът** отговаря на съдържанието на дисертацията и представя правилно (в компактен вид) извършената работа.

Оставам с впечатление, че изследванията на научната колегия в ХТМУ в тази насока ще продължават. Затова бих си позволил да изложа следните съображения като препоръка за бъдещи работи. Би било от полза да се обърне повече внимание на повърхностните взаимодействия в изключително сложната хетерогенна и хетерофазна материална система на протекторните елементи. Логично е, че върху адхезивно инертните повърхности на нанодиамантите не могат да се орбазуват адсорбционно-контактни полимерни структури, формиращи деформационно-релаксационни мрежи в композитите. По-вероятно е в съответствие със закона на Гибс и Кюри върху тях да се адсорбират нискомолекулни компоненти с ниско повърхностно напрежение, които да се комбинират механично в „слаба“ пространствена структура. Може би е целесъобразно нанокристалните частици

предварително да се смесят интензивно със саждения компонент. Следва да се предположи, че те ще попаднат в добре развитата система от пори на сажените частици. Между еднородните въглеродни вещества (сажди и диаманти) със сигурност има по-добра адхезия, отколкото между тях и полимера. Ако тази хипотеза се потвърди, нанодиамантите биха се вградили в активния сажен пълнител, като уплътнят дефектите – едри пори – в него. Така армиращата сажена структура ще бъде плътна и по-ефективна. Това вероятно би „легирало” свойствата на каучуковата композиция.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд показва, че докторантката Елена Стоянова Вайсилова притежава задълбочени теоретични знания и професионални умения в сферата на химичните технологии на подобаващо академично ниво. Разкрива умения за планиране и провеждане на сериозно научно изследване. Като цяло са налице достатъчно основания за **положителна оценка** на проведените изследвания, оформянето на дисертационния труд, автореферата и отчетените резултати и приноси. Във връзка с това предлагам на почитаемото научно жури да присъди образователната и научна степен „доктор“ на Елена Стоянова Вайсилова в област на висше образование: 5.10. Химични технологии (Технология на каучука и гумата).

Дата: 23.05.2017 г.  
София

Изготвил становището:

  
/доц. д-р М. Раденков/