

ОТГОВОРИ НА РЕЦЕНЗИИТЕ И СТАНОВИЩАТА

относно дисертационен труд на тема „ПОЛУЧАВАНЕ НА ФОСФОРСЪДЪРЖАЩИ ПРОДУКТИ С ДОБАВЕНА СТОЙНОСТ НА ОСНОВАТА НА ОТПАДЪЧЕН ПЕТ“, представен за присъждане на образователна и научна степен „доктор“ по професионално направление 4.2. Химически науки, научна специалност „Полимери и полимерни материали“

от Симона Мирославова Захова

На първо място бих искала да изкажа своята благодарност към уважаваното от мен Научно жури за положителните оценки, критичните бележки, въпросите и препоръките, изразени в рецензиите и становищата.

По отношение на забележката на проф. д-р Николай Василев, бих искала да дам отговор и пояснения:

„Не съм намерил грешки, неточности или пропуски в представения дисертационен труд и неговия автореферат. Единствената вероятно техническа грешка е използването на термина „фосфолиране“ вместо „фосфорилиране“...“

Приемам забележката на проф. д-р Николай Василев за допуснатата техническа грешка.

По отношение на забележките и въпросите, изразени в рецензията на доц. д-р Филип Ублеков:

1. „Литературният обзор е прекалено обширен и подробен. Той обхваща почти половината обем от дисертационния труд - 46 от общо 118 страници. Считаю, че обемът на текста в този раздел може да се съкрати.“

Приемам направената забележка. Бих искала да уточня, че в обема на Литературния обзор съм се постарала максимално кратко и синтезирано да опиша основните начини за получаване и рециклиране на ПЕТ, възможностите и стратегиите за разрешаване на проблема с натрупаните отпадъци от ПЕТ, като и ефективното оползотворяване на продуктите от разграждането на полимера.

2. *„Прави неприятно впечатление използването на различни мерни единици физичната величина налягане. На места тя е отбелязана в atm., MPa или bar, което затруднява сравнението при реакционните условия на различните процеси.“*

Приемам забележката. В литературния обзор реакционните условия са цитирани в мерните единици, както са в съответните публикации.

3. *„В раздел Резултати и обсъждане на на стр. 70 е направено заключение, че на база изчисления на мощността на използваните топлинни източници – магнитна бъркалка (600W) и микровълнов реактор (450W) се постигна икономия на енергия, която възлиза приблизително на 22%. Според мене това заключение е неправилно. Подобно твърдение би било валидно ако бъде направено на база реална консумирана електрическа енергия.“*

Не сме измервали реално консумираната енергия. Предвид по-краткото време за достигане на температурата в реакционната смес и значителното намаляване на времето за разграждане (като сравнението е за еднакви количества) безспорно при микровълновото нагряване процесът протича с по-ниска консумация на енергия.

4. *„На страници 56 и 57 са изброени използваните апарати и методи. Апаратурата и съответните методи са описани доста кратко,. Според мене това е основен недостатък на дисертационния труд.“*

В този раздел са описани условията и съответната апаратура, използвани за анализ. Според мен това не би следвало да е основен недостатък на дисертационния труд.

5. *„На страница 16 е описано, че повечето производители на рециклирани ПЕТ материали работят при условия на сушене в интервала 140°C – 170°C. На страница 14 в подточка 3.1.2 Водата като замърсител е отбелязано, че подобни „замърсявания“ от влага трябва да бъдат под 0.02%. В раздел II Експериментална част на страница 48 е записано, че за нуждите на експеримента са подбрани флейки от ПЕТ с еднороден размер, които са сушени в продължениена 12 часа при температура 80°C. Въпроса ми е свързан дали тази условия са достатъчни за отстраняване на влагата. Правени ли са опити за определяне на остатъчната влага в използваните ПЕТ флейки? Ако се останови*

наличие на влага над допустимите стойности, как биха са променили получените резултати?“

Използваните в настоящата работа ПЕТ флейките са предоставени от фирма Випласт, Пловдив. В завода използват два метода за определяне на остатъчната влага, чрез влагомер (Sartorius MA35) или чрез тегловно измерване на определено количество материал от всяка партида, последващото му сушене във вакуум сушилня и отново определяне на теглото на пробата на аналитична везна. Определената остатъчна влага във ПЕТ флейките, които получихме беше в допустимите стойности. Преди провеждането на лабораторните експерименти флейките бяха допълнително сушени във вакуум сушилня, при температура 80°C в продължение на 12 часа, което допълнително гарантира, че материалът е сух и подходящ за последваща обработка.

По отношение на въпроса на доц. д-р Георги Грънчаров, бих искала да дам следния отговор и пояснения:

„ В глава Резултати и обсъждане“ е показано, че в продукта от разграждането получен при гликолизата на ПЕТ има остатъчен етиленгликол. При следващите реакции на фосфорилиране, той също реагира с фосфорсъдържащия агент и полученият продукт присъства в крайния фосфорсъдържащ материал. Този продукт притежава ли същите свойства забавящи горенето, както фосфорсъдържащия продукт получен с БХЕТ или количеството му би следвало да се намали, като се намали допълнително етиленгликола и се интензифицира смесването в системата при гликолизата?“

Целта на нашата работа е полученият продукт от гликолизата на ПЕТ да бъде директно фосфорлиран без необходимост от разделяне и изолиране на основните съставни компоненти. Провеждането на гликолизата при молно съотношение ПЕТ:ЕГ=1:2.77 от една страна позволява етиленгликола да се използва едновременно като реагент и разтворител, а от др. страна води до получаване на разграден продукт с ниско съдържание на етиленгликол, което дава възможност той да не бъде изолиран от разградната смес при последващо фосфорилиране на получения от гликолизата на ПЕТ продукт. По този начин отпада необходимостта от разделяне и рециклиране на етиленгликола и съответно се постига допълнителна оптимизация при процеса на рециклиране. Разградната смес съдържа ~ 20

wt % етиленгликол, а получените на нейна основа фосфорсъдържащи продукти (DP/PPD и DP/TMP) имат сходна структура с тази на продуктите получени от моделните реакции (BPCLTEA, 2BPCLTEA, BTMP5 и BTMP9), които не съдържат етиленгликол. В нашата работа, критерий за възможността за използването на получените фосфорсъдържащи продукти, като забавители на горенето на полимери е количеството овъглен остатък получен след ТГА анализите. Резултатите от ТГА анализите за продуктите от моделните реакции (BPCLTEA и BTMP9), сравнени с резултатите за продукти DP/PPD и DP/TMP (в състава на които има етиленгликол), показват еднакво или сходно количество на овъгления остатък, което ни дава основание да приемем, че фосфорилираните продукти, получени на основата на разграден продукт биха имали същите свойства забавящи горенето, както фосфорсъдържащите продукти получени с БХЕТ и количеството на етиленгликола не би следвало да се намали.

По отношение на забележката и въпросите на проф. д-р Елена Василева, бих искала да дам следните отговори и пояснения:

1. *„На стр. 58 използвате „широк пик“ вместо „аморфно хало“ в рентгенограмата, получена с широкоъглово рентгеново разсейване.“*

Приемам забележката на проф. д-р Елена Василева.

2. *„При синтезиране на TiP катализатора сте използвали молно съотношение 1:5 между титанов (IV) хлорид и триетилфосфат TEP (схема 4). Има ли причина да използвате точно това молно съотношение, т.е. то е резултат от оптимизация или имахте предварителни данни за неговата целесъобразност?“*

TiP катализаторът е получен по метод, разработен и описан от колеги от лаборатория „Фосфорсъдържащи мономери и полимери“ на ИП-БАН, през 2003 година. За неговата целесъобразност имахме предварителни данни. Полученият при молно съотношение титанов (IV) хлорид и триетилфосфат=1:5, TiP катализатор е използван при процеса на гликолиза на отпадъчни ПЕТ бутилки, като и на полиестерни влакна. Като продължение на работата на колегите, както и като принос в представената дисертация е това, че за първи път TiP катализатора е използван за разграждане на ПЕТ флейки в условия на микровълново нагряване.

1. „На фигура 9, Таблици 5 и 6, добивът за ВХЕТ, получен за микровълново нагряване е систематично по-нисък от този, получен с обикновено нагряване. Имате ли обяснение?

Графиката представена на Фигура 9 е построена на база резултати от GPC анализи и представя състава на продуктите получени от гликолиза на ПЕТ при конвенционално и микровълново нагряване. За построяване на графиката са използвани данни от Таблици 4 и 5, в които са представени резултати за състава на получения продукт от гликолиза при различни реакционни условия. Съдържанието на БХЕТ получен при прилагане на микровълново нагряване е по-ниско, но сравнимо със съдържанието на БХЕТ получен при конвенционално нагряване. Най-вероятно по-ниското съдържание на БХЕТ при микровълновото разграждане може да се дължи на по-краткото време за протичане на процеса. Процесът на гликолиза е многоетапен с бързопротичащ етап на превръщането на ПЕТ до олигомери и димери и последващ бавен и равновесен етап до получаване на БХЕТ. Нашата цел беше да разработим метод за получаване на фосфорилирани продукти на основата отпадъчен ПЕТ, като при гликолизата не сме имали за цел максимално превръщане на ПЕТ в БХЕТ, а оптимизиране на условията за разграждането му до смес от мономер и олигомери т.е. максимална степен на разграждане. На база значително намаленото време за разграждане (до 12 пъти), от 540 минути при прилагане на конвенционално нагряване (без използване на катализатор) и до 45 минути при използване на микровълново нагряване и 0.2 wt% катализатор, както и с цел последващата обработка на разградения продукт без допълнително разделяне на основните продукти, намаленото съдържание на БХЕТ може да се приеме за неопределящ фактор.

13.02.2025 г.

С уважение:

/Симона Захова/