



**ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ**

**ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ**

**КАТЕДРА „ЦЕЛУЛОЗА, ХАРТИЯ И ПОЛИГРАФИЯ”**

**ИНЖ. ЦВЕТИНА НЕДЕЛКОВА ИЛИЕВА**

**РАЗРАБОТВАНЕ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА  
ЛИГНОЦЕЛУЛОЗНИ КОМПОЗИТИ СЪС СПЕЦИФИЧНИ  
СВОЙСТВА**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

на дисертация

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”  
по научна специалност 5.10. Химични технологии (Технология, механизация и  
автоматизация на лесохимичните производства)

Научни ръководители: проф.д-тн Санчи Ненкова  
проф.д-р Михаел Херцог

Научно жури:

1. доц.д-р Иво Вълчев - председател
2. доц.д-р Петър Велев -рецензент
3. проф.д-р Панайот Панайотов -рецензент
4. проф.д-р Михаел Херцог
5. доц.д-р Станка Недева

София, 2014

Дисертационният труд е написан на 117 страници, съдържа 53 фигури и 36 таблици. Цитирани са 172 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на катедрен съвет на научното звено на катедра „Целулоза, хартия и полиграфия”, състояло се на 30.09.2014

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 18.12.2014 от 14:00 часа в зала 424 сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересувашите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

---

*Бих искала да изразя благодарност на моите научни ръководители  
проф.Санчи Ненкова и проф. Михаел Херцог,  
за експертното ръководство и консултации по време на моят PhD курс.  
През цялото време аз се чувствах привилегирована от удоволствието на  
съвместната ни работа, добре подплатена с елегантно чувство за  
хумор и висок професионализъм.*

*Също така бих искала да благодаря на всички колеги от TH Wildau за топлия  
прием в университета, съветите и интересните провокативни дискусии в  
интересуващите ме научни области.*

*Искрени благодарности на моето семейство, които ми даваха кураж и ме подкрепяха  
истински в напрегнатите моменти през последните няколко години!*

---

## Използвани съкращения

ДПК- дървесно- полимерен композит

ДБ- дървесно брашно

СЕМ- сканираща електронна микроскопия

FT-IR- инфрачервена спектроскопия с трансформация на Фурие

DSC (ДСК)- диференциална сканираща калориметрия

ДВ- дървесни влакна

ДС- дървесни стърготини

MDI (п.МДИ)- полимерен дифенилметан диизоцианат

ЛЦПК- лигноцелулозни композитни материали

ПЕТ- полиетилентерефталат

ЕГ (EG)- етиленгликол

ADS- адипинова киселина

СВ- свързващо вещество

$T_g$  ( $T_{вс}$ ) – температура на встъкляване, °C

$T_t$ - температура на топене, °C

$T_{х.в.}$ - температура на химичните връзки, °C

$T_{тр.}$ - температура на тримеризация, °C

$\eta_z$ - вискозитет при загряване, °C

$\eta_{охл.}$ - вискозитет при охлаждане, °C

Е-модул- модул на еластичност, МПа

$\sigma_M$ - здравина при опън, МПа

$\epsilon_B$ - удължение при опън, %

$\epsilon_M$ - удължение при огъване, %

---

## ВЪВЕДЕНИЕ

Напълнените композитни материали продължават да привличат огромен интерес от страна на изследователите поради редица ползи от работата с полимери, които са с лесна обработваемост и производителност.

Полимери, напълнени с твърди частици или влакнест пълнител от органичен или неорганичен материал, се класифицират като полимерни композитни материали.

За създаването на качествен композитен материал трябва да се използват някои основни принципи на органичната, неорганичната, както и полимерната химия в частност.

Когато качествата на полимера се комбинират с подходящия пълнител, който да придава здравина на композита, може значително да се променят основните свойства.

Почти всички съществуващи в природата вещества, след специална обработка, могат да бъдат използвани като пълнители. Пълнителите, които подобряват механичните свойства на композита се определят като активни. От химична гледна точка, изборът на пълнител строго зависи от повърхностната му енергия и свойството да се свързва с полимерната матрица. Много често се срещат и композитни материали, при които между матрицата и пълнителя не протича химично взаимодействие.

Значителен брой изследвания са свързани с полимерните композити, съставени от различни дървесни материали и синтетични полимери, както и тези с използването на различни преполимери. Различните екипи от научни работници използват като пълнители дървесни и растителни влакна, дървесно брашно и стърготини с различни размери. За подобряване съвместимостта между дървесните частици и полимера в много случаи се налага предварително модифициране на пълнителя.

В световен мащаб при плуцаване на композитни материали се използват различни смоли фенолни, акрилати, метакрилати, фенол-, карбамид- и меланинформалдехидни смоли, полиизоцианати и полиуретани. Натрупването на полимерни отпадъци и невъзможност за пълното им рециклиране води до сериозен проблем с околната среда.

Друга актуална тема в днешното ежедневие е използването на безжичните комуникации, при които възникват електромагнитни смущения.

За предпазването от вредата на електромагнитна радиация, се използват два вида материали:

- материали, които частично отслабват вълната;
- материали, които изцяло абсорбират вълната.

Настоящата дисертационна работа е свързана с разработване и изследване на лигноцелулозни композити със специфични свойства като електропроводимост, антистатичност, микровълнова адсорбционна способност, с добри физикомеханични свойства, за приложение в бита и техниката.

### **Цел и задачи на дисертационния труд**

**Целта на настоящата дисертационна работа е разработване и изследване на лигноцелулозни композити с повишена електропроводимост, микровълнова адсорбционна способност, добри физико-механични показатели и дименсионна стабилност, при високо съдържание на лигноцелулозната компонента и различни видове свързващи вещества на база полиоли и полиизоцианати.**

Във връзка с тази цел бяха формулирани следните задачи:

1. Подбор на подходящ полиестер полиол от химичната преработка на полиетилен терефталат и разработване на твърди и течни свързващи вещества (преполимери) с определен изоцианатен индекс, ниска точка на топене и остатъчни изоцианатни групи;
2. Получаване на композити на основата на немодифициран лигноцелулозен материал и разработените свързващи вещества;
3. Модифициране на лигноцелулозната компонента със  $\text{CuSO}_4 / \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  по нов и технологично бърз метод с цел да се придадат електропроводими свойства на композитните материали;
4. Получаване на микро- и нано-лигноцелулозно-полимерни композити с високо съдържание на лигноцелулозна компонента, добри физико-механични и специфични експлоатационни свойства.

## Експериментална част

### I. Композити на основата на немодифициран лигноцелулозен материал

#### 1. Получаване на композити

За целта са използвани дървесни частици и целулозни влакна, както и полиол Н100 на H&S Anlagentechnik GmbH, Sulingen, Germany, със следните характеристики:

- ОН-число 254 mgKOH/g;
- Киселинно число 0,71 mgKOH/g;
- Вискозитет 5140mPa.s.

Полиуретаните са синтетични полимерни вещества, които възникват чрез реакции на полиприсъединяване, на база изоцианати и и реакционоспособни химични вещества. Реакцията, която протича е типична нуклеофилна реакция между изоцианат и алкохол, при което се получава уретан.

За целите на дисертационната работа са изготвени композитни материали (таблица 3) с високо съдържание на лигноцелулозни материали (до 50% ), и изоцианатен индекс 2,5. Използваните материали са дървесни частици и дървесно брашно, често използвани за направата на дървесни плочи.

Таблица 3. Състав на композитни образци

| Проба    | ОН : NCO | Н 100,<br>g | M20A,<br>g | Количество<br>пълнител, % | Вид пълнител     |
|----------|----------|-------------|------------|---------------------------|------------------|
| MT1.1    | 1: 2,5   | 81.5        | 109.5      | 10                        | Дървесно брашно  |
| MT1.2    | 1: 2,5   | 72.5        | 109.5      | 20                        | Дървесно брашно  |
| MT1.3    | 1: 2,5   | 64.5        | 109.5      | 30                        | Дървесно брашно  |
| MT1.4    | 1: 2,5   | 56.5        | 109.5      | 40                        | Дървесно брашно  |
| MT-DP1.1 | 1: 2,5   | 71.5        | 120.5      | 10                        | Дървесни частици |
| MT-DP1.2 | 1: 2,5   | 63.7        | 120.5      | 20                        | Дървесни частици |
| MT-DP1.3 | 1: 2,5   | 55.8        | 120.5      | 30                        | Дървесни частици |
| MT-DP1.4 | 1: 2,5   | 47.9        | 120.5      | 40                        | Дървесни частици |
| MT-DP1.5 | 1: 2,5   | 40.0        | 120.5      | 50                        | Дървесни частици |

Дървесното брашно и дървесните частици са силно хигроскопични материали, което се доказва и в процеса на експеримента, т.е. съдържащата се в тях влага реагира с изоцианата и се получават полиуретанови пени. За да се избегне бурната реакция

между двата компонента на композитния материал се налага намаляване на количеството изоцианат, както и заменянето на дървесното брашно с целулозни влакна.

Дървесното брашно е материал, подходящ при направата на композити с твърд преполимер. При директно смесване на компонентите влагата в брашното реагира изключително бурно с изоцианата, което прави реакцията неконтролируема.

За целите на дисертационната работа са изготвени композитни материали (таблица 4, 5) с високо съдържание на дървесната компонента, но понижен изоцианатен индекс. Използваните материали са дървесни частици и целулозни влакна (отпадъчни целулозни влакна), получени в процеса на обезмастиляване на хартията. Влакната имат пепелно съдържание  $22,49\% \pm 0,9\%$ .

Таблица 4: Условия за изготвяне на композити с пълнител дървесни частици

| Проба      | ОН : NCO | Н 100,<br>g | M20A,<br>g | Дървесни<br>частици, % |
|------------|----------|-------------|------------|------------------------|
| TI_1.1part | 1: 2     | 81.9        | 109        | 10                     |
| TI_1.2part | 1: 2     | 72.8        | 109        | 20                     |
| TI_1.3part | 1: 2     | 61.7        | 109        | 30                     |
| TI_1.4part | 1: 2     | 52.6        | 109        | 40                     |
| TI_1.5part | 1: 2     | 45.5        | 109        | 50                     |

Таблица 5: Условия за изготвяне на композити с пълнител целулозни влакна

| Проба       | ОН : NCO | Н 100,<br>g | M20A,<br>g | Целулозни<br>влакна, % |
|-------------|----------|-------------|------------|------------------------|
| TI_1.1cell  | 1: 2     | 81.9        | 109        | 10                     |
| TI_1.2 cell | 1: 2     | 72.8        | 109        | 20                     |
| TI_1.3 cell | 1: 2     | 61.7        | 109        | 30                     |
| TI_1.4 cell | 1: 2     | 52.6        | 109        | 40                     |
| TI_1.5 cell | 1: 2     | 45.5        | 109        | 50                     |

Композитните материали се оставят да реагират на стайна температура, до пълно втвърдяване. За материали от този тип са необходими около 5 часа за завършване на реакцията. След смесването на компонентите се следи хода на реакцията чрез измерване на температурата. Реакцията е екзотермична, при което се отделя топлина. Температурата на масата не трябва да надвишава  $80^{\circ}\text{C}$ , поради получаването на тримеризати.

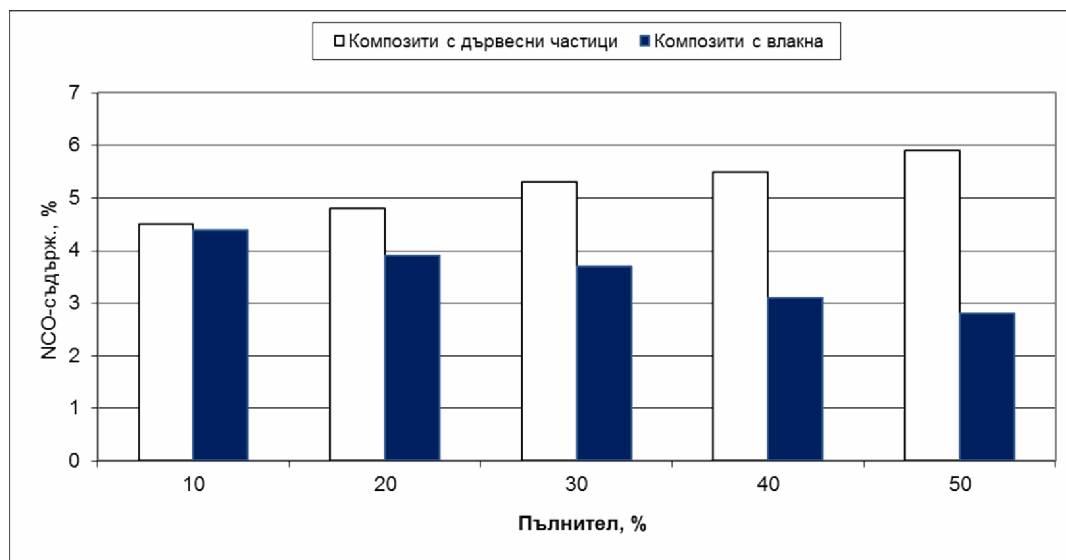


## 2. Резултати от анализите на дървесно-полимерните композити

### 2.1 Определяне на изоцианатно съдържание

При образците с пълнител дървесни частици се наблюдава повишаване на изоцианатното съдържание. Това може би се дължи на фактът, че компонентите на дървесината съдържат свързани ОН-групи, които не могат да реагират с NCO- групите, за разлика от целулозата.

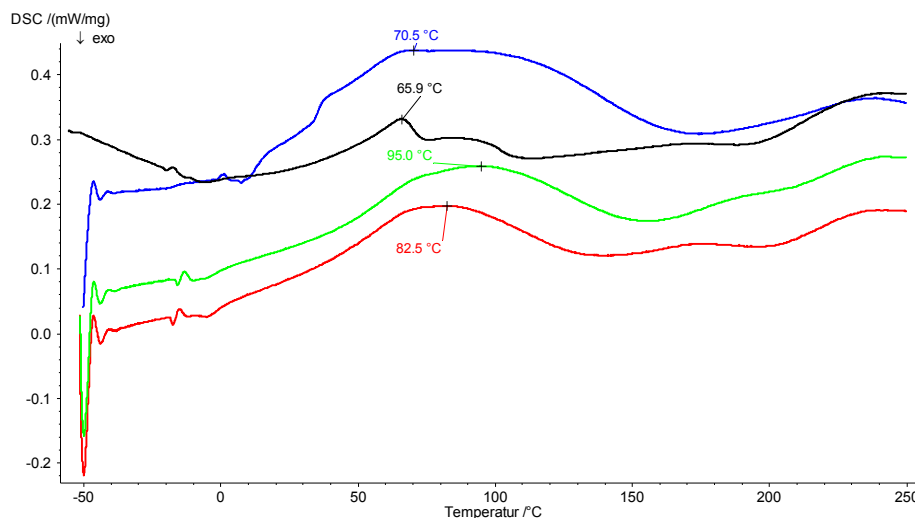
Намаляването на изоцианатното съдържание на композитните образци означава, че NCO- групите влизат в реакция със свободните ОН-групи на късите целулозни влакна, вероятно тези от повърхността на целулозата. Установените резултати показват, че протича взаимодействие на фазовата граница между двата компонента на композита, а целулозата успешно може да замени полиола в определените граници.



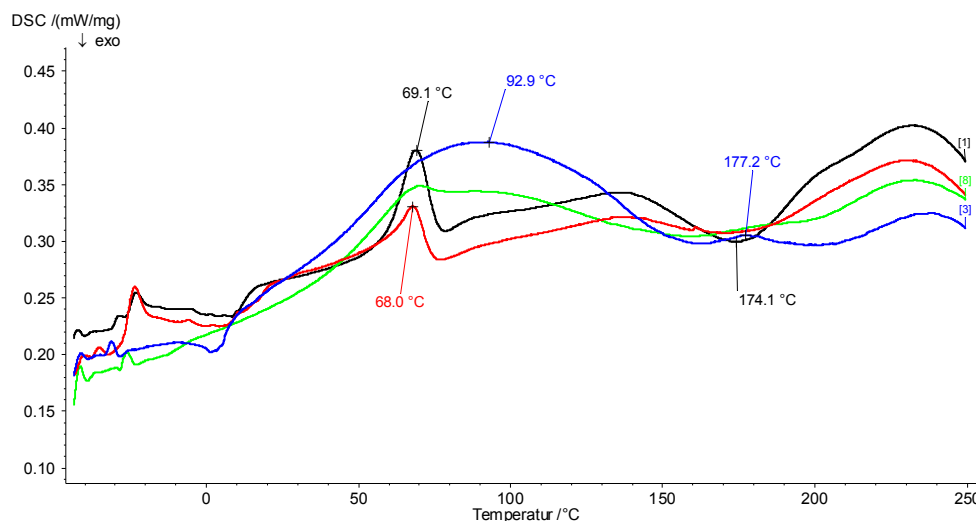
Фиг. 3 Изменение на изоцианатното съдържание при композити с различен по вид и съдържание пълнител

### 2.2 Диференциална сканирища калориметрия

С повишаване на количеството дървесно брашно се отделя по-голямо количество влага. При 66°C (MT1.1) се наблюдава ендотермичен пик, който вероятно показва стапяне на полимерната матрица. При 220°C има ендотермичен пик, чиято интензивност намалява с увеличаване количеството на дървесната компонента, което е знак за деструкция на компонентите.



Фиг.4 ДСК-анализ на композитни материали МТ 1.1, МТ 1.2, МТ 1.3, МТ 1.4



Фиг. 8 ДСК-анализ на композитни материали с къси целулозни влакна TI\_1.1cell, TI\_1.2cell, TI\_1.3cell, TI\_1.4cell, TI\_1.5cell

С повишаване на количеството на късите целулозни влакна, се повишава и количеството вода съдържащо се в композитния материал. При 63°C се забелязва малък ендотермичен пик, който може би е породен от стапяне или изпраение на разтворител. Не се наблюдава температура на встъкляване.

Преди да се премине към пресоване всички композитни образци са допълнително обработени в лабораторен миксер Brabender® W350 Lab Station при температура 100°C в продължение на 5min.

Техниката на горещо пресоване или т.нар. формуване под налягане се прилага широко при производството на материали от или със съдържание на реактопласти. Методът се

използва за производство на дървесни плочи. Условието на тези процеси са дадени в следващата таблица:

Таблица 8. Условия за обработка на композитния материал в лабораторен миксер

| Brabender® W350 Lab Station |           |
|-----------------------------|-----------|
| Температура                 | 70-100 °C |
| Време                       | 5 min     |
| Пресоване Polystat 400 S    |           |
| Температура на пресоване    | 100 °C    |
| Време за пресоване          | 10 min    |
| Налягане                    | 9.6 MPa   |
| Време за охлаждане          | 10 min    |

### 2.3 Поведение при стапяне на композитните материали

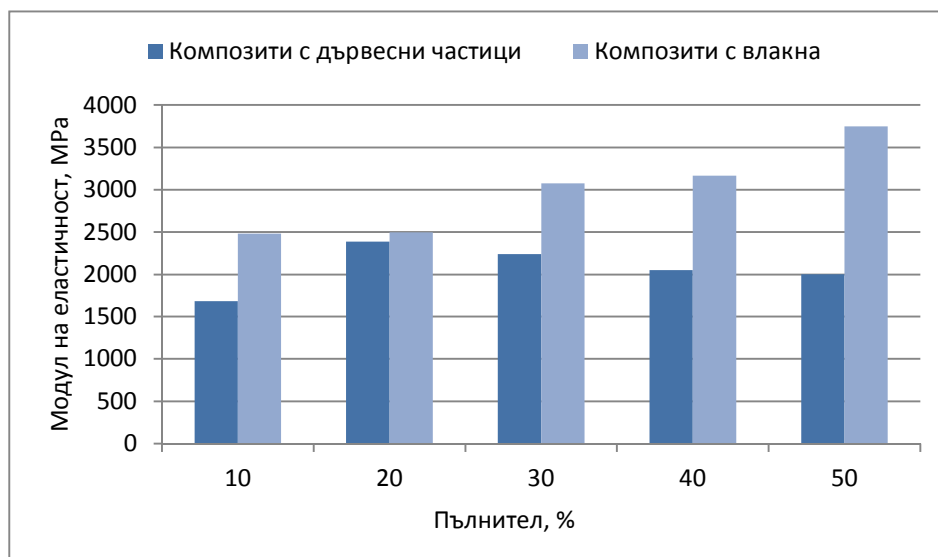
Изследваните композити са труднотопими материали, тъй като не се наблюдава стапяне в температурния интервал от 75°C до 130°C.

### 3. Определяне на димензионната стабилност чрез водопоглъщане

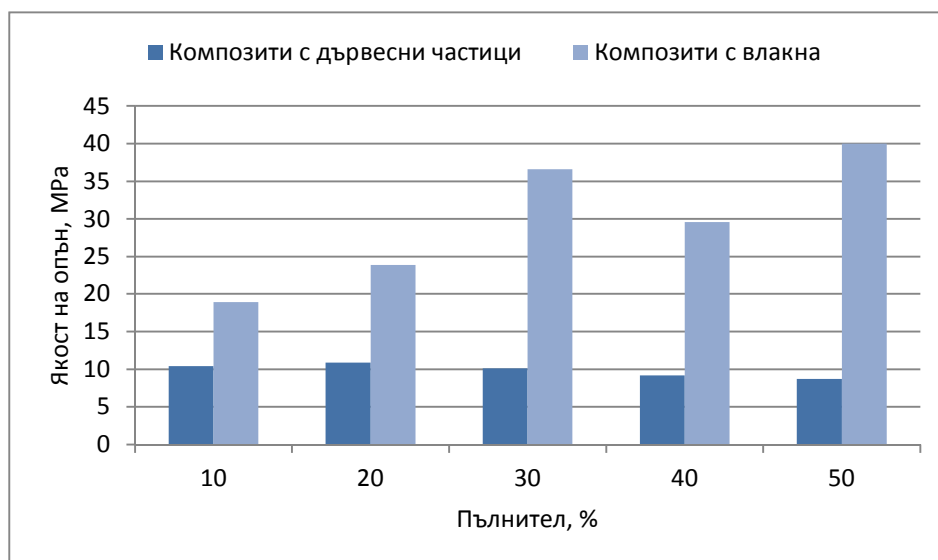
На практика се установи, че подложените на водопоглъщане образци не променят размерите си. Това се дължи на факта, че 50% от композитния материал е полимерна матрица, която не позволява проникването на вода в дървесните частици и целулозните влакна за времето от 96 часа.

### 4. Физико- механични показатели

Якостта на опън и модула на еластичност се повишават с увеличаване на количеството на пълнителите, като съществена разлика се получава при използване на къси целулозни влакна. Максимум се достига при използването на 50% отпадъчни целулозни влакна. Този факт отново доказва по-добрата адхезия между компонентите на композитния материал при използване на целулозни влакна.



Фиг.9 Модул на еластичност, в зависимост от вида и количеството на пълнителя



Фиг.10 Изменение на здравината на опън, в зависимост от вида и количеството на използвания пълнител

С увеличаване количеството на целулозни влакна се увеличава и количеството свободни групи, които да встъпят в реакция. В резултат на всичко това се получава материал със висока здравина - 40 МПа, висок модул на еластичност - 3747 МПа (3,747 GPa), които стойности за някои широко използвани материали изглеждат по следния начин: поликарбонат- Е-Модул 2,6 GPa, здравина на опън 70 МПа; алуминий- Е-Модул 69 GPa, здравина на опън 110 МПа; неръждаема стомана- Е-Модул 180 GPa, здравина на опън 400 МПа.

Обобщение:

- При използване на дървесни частици не се наблюдава намаляване на изоцианатното съдържание на композитния материал. Това се дължи на по-малкия брой активни ОН-групи, разположени на повърхността на частиците. Въпреки това, получените композити са с добри физико-механични свойства;
- Намаляването на изоцианатното съдържание на композитните образци означава, че протича взаимодействие на фазовата граница между двата компонента на композита, а целулозата успешно може да замени полиола в определените граници;
- Получените композити могат да се приемат за труднотопими материали, тъй като не се наблюдава стапяне в температурния интервал 75-130°C. Възможно е това да се дължи на почти завършената реакция между полиол, изоцианат и целулозна компонента, което обуславя получаването на здрав полиуретанов материал.

**II. Композити на основата на модифицирано дървесно брашно с двукомпонентна редукционна система и свързващи вещества, съдържащи метални частици**

Модифицирането на дървесното брашно с двукомпонентна редукционна система от  $\text{CuSO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ще придаде електропроводими свойства на композитния материал. Ефектът на електропроводимост се засилва и от съдържанието на алуминиеви частици, получени след рециклиране на ПЕТ-фолио с Al-покритие.

**1. Получаване и охарактеризиране на ароматни полиестер полиоли на база ПЕТ-фолио с алуминиево покритие**

Рециклирането на ПЕТ-фолиото е осъществено по метода на гликолизата. В тази система е изследвано както влиянието на реакционните параметри (температура 190-240°C, налягане 0,1-0,6MPa), така и съотношението на ПЕТ:ЕГ.

За целта на експеримента е използван и катализатор- калаен октоат. Скоростта на реакцията също зависи от количеството катализатор, което обикновено е 0,3% от цялата смес.

Таблица 10: Рецептури за изготвяне на полиоли

| Наименование | ПЕТ, % | DEG, % | ADS, % | Глицерол, % |
|--------------|--------|--------|--------|-------------|
| CI 11        | 30     | 50.2   | 3.76   | 16.04       |
| CI 12        | 36     | 47     | 2.6    | 14.4        |
| CI 13        | 41.22  | 41.92  | 16.24  | 1.03        |
| CI 14        | 40.6   | 40.0   | 16.04  | 3.76        |
| CI 15        | 40.13  | 54.8   | -      | 5.0         |

Получените полиоли са прозрачни и ясно могат да се видят фино диспергираните алуминиеви частици.

### 1.1 Синтез и анализи на свързващи вещества за композитите, получени на базата на рециклат полиоли

От посочените по-горе полиоли CI 11, CI 12, CI 15 не са използвани, тъй като скоро след получаването им се забелязва помътняване. Предполага се, че се образуват комплекси между компонентите на сместа. За получаването на преполимерите, е използвано съотношение на полиол: изоцианат 1:2.8 (таблица 12).

Таблица 12: Условия за синтезиране на преполимери CIP 3, CIP 5

| Преполимер | Полиол<br>CI 13<br>[g] | Полиол<br>CI 14<br>[g] | pMDI<br>[g] | Продълж. на<br>процеса<br>[min] | Температура<br>на процеса<br>[°C] |
|------------|------------------------|------------------------|-------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| CIP 3      | 21.5                   | -                      | 28.5        | 20                              | 60-80                             |
| CIP 5      | -                      | 16.5                   | 33.5        | 20                              | 60-80                             |

### 1.2 Диференциална сканираща калориметрия

Температурата на встъкляване на преполимер CIP 3 е ниска ( $T_g = 17.8^{\circ}\text{C}$ ). При  $58.9^{\circ}\text{C}$  се отчита ендотермичен пик, който вероятно характеризира интервала на топене на полимера. Екзотермичният пик при  $121.7^{\circ}\text{C}$  показва, че вероятно протича реакция между хидроксилните и изоцианатните групи. Пикът при  $183.3^{\circ}\text{C}$  предполага, че изоцианатните групи реагират помежду си, т.е. протича реакция на тримеризация.

От ДСК- графиката на преполимер CIP 5 също може да се определи температурата на встъкляване-  $21.6^{\circ}\text{C}$ . Пикът при  $197.3^{\circ}\text{C}$  дава реакцията на тримеризация на изоцианатните групи.

## 2. Полиоли от ПЕТ от магнитни ленти

Таблица 14: Рецептури за изготвяне на полиоли MB 8, MB 9, MB 10, MB 11

| Наименование | ПЕТ,<br>% | DEG,<br>% | ADS,<br>% | Глицерол,<br>% |
|--------------|-----------|-----------|-----------|----------------|
| MB 8         | 28        | 39.6      | 16.04     | 3.76           |
| MB 9         | 30        | 48.3      | 14.4      | 2.96           |
| MB 10        | 35        | 45.1      | 13.4      | 2.2            |
| MB 11        | 37        | 45.1      | 8.7       | 2.2            |

Получените полиоли са черни на цвят, което води до затруднения при определяне големината на частиците им. Частиците, съдържащи се в полиола са от магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Това покритие позволява върху лентите да се съхранява информация, а при влагане на полиола в композитен материал, се придават електропроводими свойства. Полиолната смес е хомогенна с фино дисперигирани в обема ѝ частици на метални оксиди.

### 2.1 Синтезиране на полиуретанов преполимер на база рециклат полиоли от ПЕТ от магнитни ленти и дифенилметан-4,4- диизоцианат (MDI)

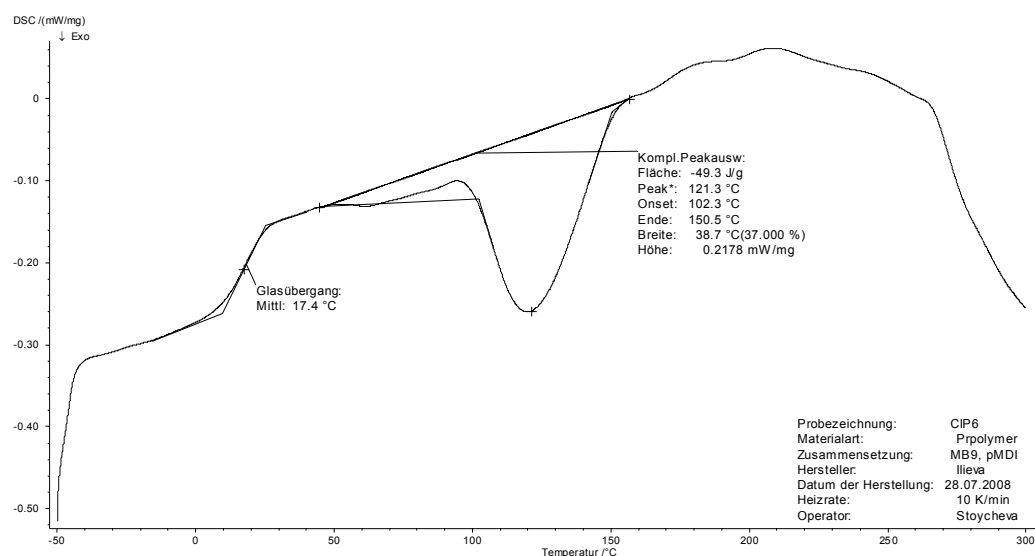
За синтез на полиуретанови преполимери са използвани всички получени полиоли, но полиолите MB 8 и MB 10 са високо реакционноспособни, при което в процеса на смесване на компонентите, се развива висока температура (над  $80^\circ\text{C}$ ), поради което получените свързващи вещества са практически неизползваеми.

За получаването на свързващите вещества CIP 6 и CIP 7 са използвани полиолите MB 9 и MB 11 при съотношение на полиол: изоцианат 1:2.8.

Таблица 16: Условия за синтезиране на преполимери CIP 6, CIP 7

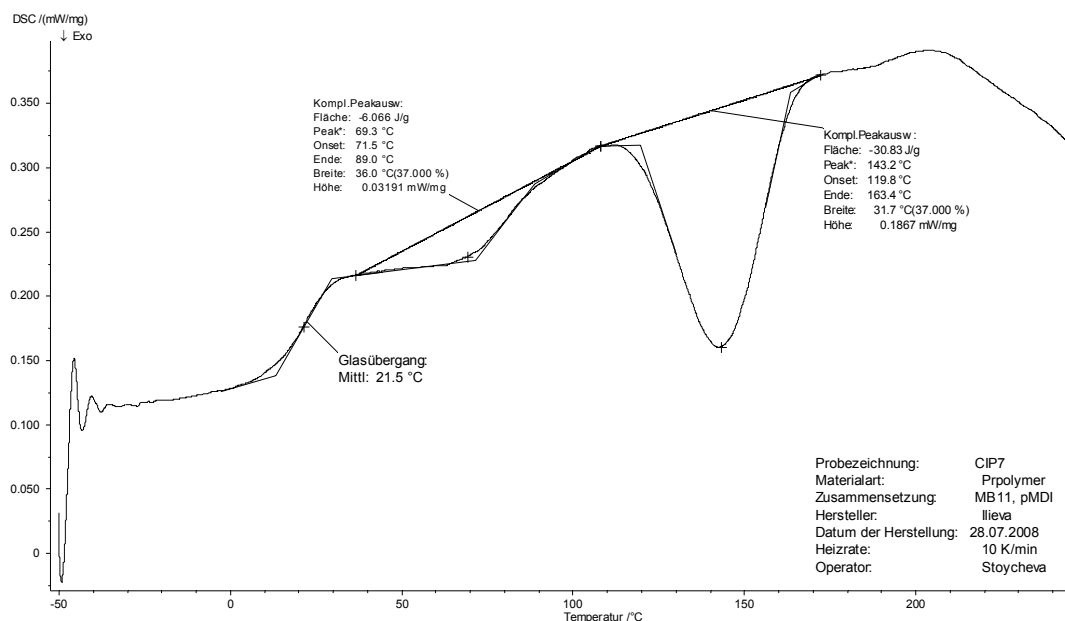
| Преполимер | Полиол<br>MB 9, [g] | Полиол<br>MB 11, [g] | MDI<br>[g] | Продълж. на<br>процеса<br>[min] | Температура<br>на процеса<br>[°C] |
|------------|---------------------|----------------------|------------|---------------------------------|-----------------------------------|
| CIP6       | 15.26               | -                    | 34.74      | 15                              | 60-80                             |
| CIP7       | -                   | 14.6                 | 35.4       | 13                              | 60-80                             |

## 2.2 Диференциална сканираща калориметрия



Фиг.14 ДСК-анализ на преполимер CIP6

Температурата на встъкляване на това свързващо вещество е 17.4°C, а интервала на топене е в граници от 60-90°C. Забелязва се екзотермичен пик при температура 120°C, който вероятно показва реакцията на групите на полиола (ОН- групите), с тези на изоцианата. В границата между 160- 300°C протичат различни реакции- на тримеризация на NCO- групите, както и стапяне на карбамидните групи.



Фиг.15 ДСК- анализ на преполимер CIP7



Встъкляването на преполимера протича при 29.9°C. Интервалът на топене е в граници от 90-120°C. Пикът при 135.9°C описва взаимодействието между свободните изоцианатните групи (тримеризация), породени от автокаталитичната активност на уретановите групи (-NH-CO-O-).

### 2.3 Поведение при стапяне

Таблица 18: Обобщена характеристика на използваните свързващи вещества (СВ)

| СВ    | Показатели |        |         |         | Изоц. съдърж., % | Вискозитет, mPa.s |                 |                   |
|-------|------------|--------|---------|---------|------------------|-------------------|-----------------|-------------------|
|       | Твс.       | Тт.    | Тх.в.   | Ттр.    |                  | $\eta_z$          | $\eta_{охл.}$   | $\Delta\eta$      |
| CIP 3 | 17,8       | 40-60  | 90-125  | 170-190 | 7,75             | $1 \cdot 10^8$    | $7 \cdot 10^8$  | $6 \cdot 10^8$    |
| CIP 5 | 21,6       | 30-45  | 130-145 | 180-200 | 9,32             | $15 \cdot 10^4$   | $27 \cdot 10^4$ | $12 \cdot 10^5$   |
| CIP 6 | 17,4       | 60-90  | 110-130 | 160-300 | 10,08            | $2,5 \cdot 10^5$  | $25 \cdot 10^5$ | $22,5 \cdot 10^5$ |
| CIP 7 | 29,9       | 90-120 | 135-150 | 170-210 | 8,15             | $4 \cdot 10^6$    | $9 \cdot 10^6$  | $5 \cdot 10^6$    |

Видно е, че вискозитетът на свързващите вещества подложени на загряване в температурния интервал 75-130°C се променя, като протичат взаимодействия, водещи до структуриране и съответно до повишаване на вискозитета след охлаждането.

Повишаването на вискозитета може да е породен и от образуване на димери и тримери. Тези структури се образуват, когато NCO- групите на изоцианата започнат да реагират помежду си при по-висока от 80°C температура.

## 3. Получаване на дървесно-полимерни композити

### 3.1 Модифициране на дървесно брашно с $\text{CuSO}_4/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и изготвяне на композитни образци

Дървесното брашно е материал с ниска цена и непретенциозен при обработване. Основната цел на модифицирането е да се придадат електропроводими свойства.

За получаването на стабилен композит е необходимо да се изпълнят още няколко условия:

- Здрава връзка с полимерната матрица, в която ще бъде включено като пълнител;
- Най-леки условия за преработване на напълнените с модифицираното дървесно брашно композити;

- Готовото изделие да има максимални якостно-експлоатационни и други характеристики.

За пълнител на композитите са използвани немодифицирано и модифицирано дървесно брашно от иглолистна дървесина.

От изготвените свързващи вещества, подходящи за получаване на дървесно- полимерни композити са преполимерите: CIP 3, CIP 6 и CIP 7.

Първоначално са изготвени композитни образци (PLC 1÷ PLC 12) с двата вида немодифицирано и модифицирано дървесно брашно и преполимер CIP 3. Варирани са параметрите на процеса на пресоване (налягане, продължителност и температура на пресоване), с цел да се определят оптималните условия, при които да се получат композитни материали с определени характеристики.

Като проби за сравнение са получени дървесни композити, без съдържание на свързващо вещество (PLC 1.1, PLC 1.2).

Таблица 19: Условия за изготвяне на композитни образци с преполимер CIP3

| Наимено-<br>вание | CIP3,<br>% | Немодиф.<br>брашно, % | Модиф.<br>брашно, % | Налягане при<br>пресоване, МПа | Температура,<br>°C | Време,<br>min |
|-------------------|------------|-----------------------|---------------------|--------------------------------|--------------------|---------------|
| PLC 1             | 20         | 80                    | -                   | 4,8                            | 100                | 15            |
| PLC 2             | 10         | 90                    | -                   | 4,8                            | 100                | 15            |
| PLC 3             | 20         | 80                    | -                   | 5,8                            | 80                 | 10            |
| PLC 4             | 10         | 90                    | -                   | 5,8                            | 80                 | 10            |
| PLC 5             | 20         | 80                    | -                   | 7,2                            | 110                | 20            |
| PLC 6             | 10         | 90                    | -                   | 7,2                            | 110                | 20            |
| PLC 7             | 20         | -                     | 80                  | 4,8                            | 100                | 15            |
| PLC 8             | 10         | -                     | 90                  | 4,8                            | 100                | 15            |
| PLC 9             | 20         | -                     | 80                  | 5,8                            | 80                 | 10            |
| PLC 10            | 10         | -                     | 90                  | 5,8                            | 80                 | 10            |
| PLC 11            | 20         | -                     | 80                  | 7,2                            | 110                | 20            |
| PLC 12            | 10         | -                     | 90                  | 7,2                            | 110                | 20            |
| PLC 13            | 10         | 90                    | -                   | 7,2                            | 120                | 10            |
| PLC 14            | 20         | 80                    | -                   | 7,2                            | 120                | 10            |
| PLC 15            | 10         | -                     | 90                  | 7,2                            | 120                | 10            |
| PLC 16            | 20         | -                     | 80                  | 7,2                            | 120                | 10            |
| PLC1.1            | -          | 100                   | -                   | 7,2                            | 120                | 10            |
| PLC1.2            | -          | -                     | 100                 | 7,2                            | 120                | 10            |

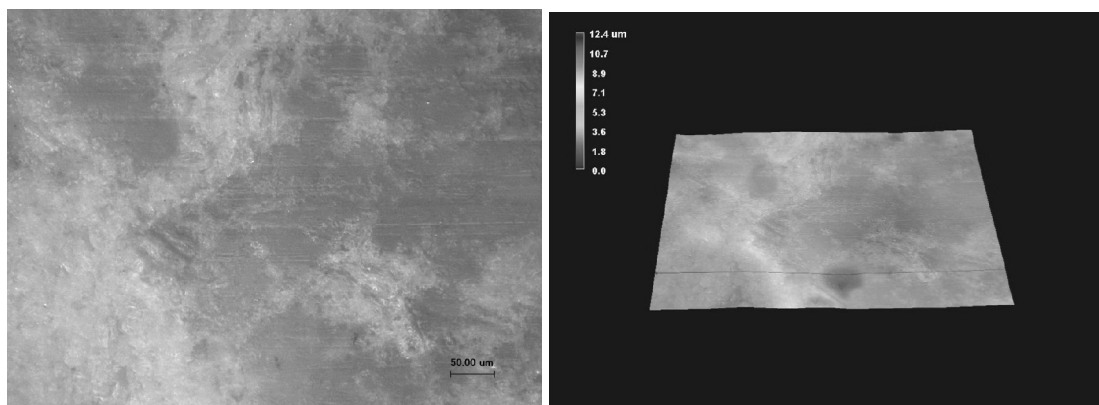
Таблица 20: Изготвяне на ДПК с преполимери СІР 6 и СІР 7

| Наимено-<br>вание | СІР 6,<br>% | СІР 7,<br>% | Модиф.<br>брашно, % | Налягане ,<br>МПа | Температура,<br>°С | Време,<br>min |
|-------------------|-------------|-------------|---------------------|-------------------|--------------------|---------------|
| PLC_P6.1          | 10          | -           | 90                  | 7,2               | 120                | 10            |
| PLC_P6.2          | 20          | -           | 80                  | 7,2               | 120                | 10            |
| PLC_P7.1          | -           | 10          | 90                  | 7,2               | 120                | 10            |
| PLC_P7.2          | -           | 20          | 80                  | 7,2               | 120                | 10            |

Получените свързващи вещества придават здравина на ДПК. Различните преполимери подсилват в различна степен образците.

### 3.2 Дигитална микроскопия

Микроскопските снимки на пробите са заснети на дигитален микроскоп KEYENCE VHX-600. От снимките може ясно да се види, че композитите са оцветени в зелено, вследствие на модификацията със системата  $\text{CuSO}_4 / \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Ясно личи и разпределението на свързвател в дървесното брашно, както и топографията на повърхността на дървесно-композитните материали. Също така се забелязва, че при използване на модифицирано дървесно брашно неравностите по повърхността на пробите изчезват. Максималното отклонение е в рамките на 7-8 nm (Приложение 2-7).



Използването на модифицирано дървесно брашно води до редица подобрения в свойствата на композитните материали: при пресоване материалът се уплътнява добре, което от друга страна води до еднородна структура в обема на композитния материал. Чрез това уплътняване се избягва в значителна степен микромеханичните деформации в композита. Тези нарушения във вътрешния обем на образца могат да се предизвикат от процесите на загряване и охлаждане още при производството на материала.

### 3.3 Електропроводимост на ДПК

Сухата дървесина се отнася като диелектрик. С повишаване на влажността съпротивлението ѝ намалява.

Измерването на специфичните обемното и повърхностно съпротивления са извършени съгласно БДС 8449-88 на апарат “Тералин III”.

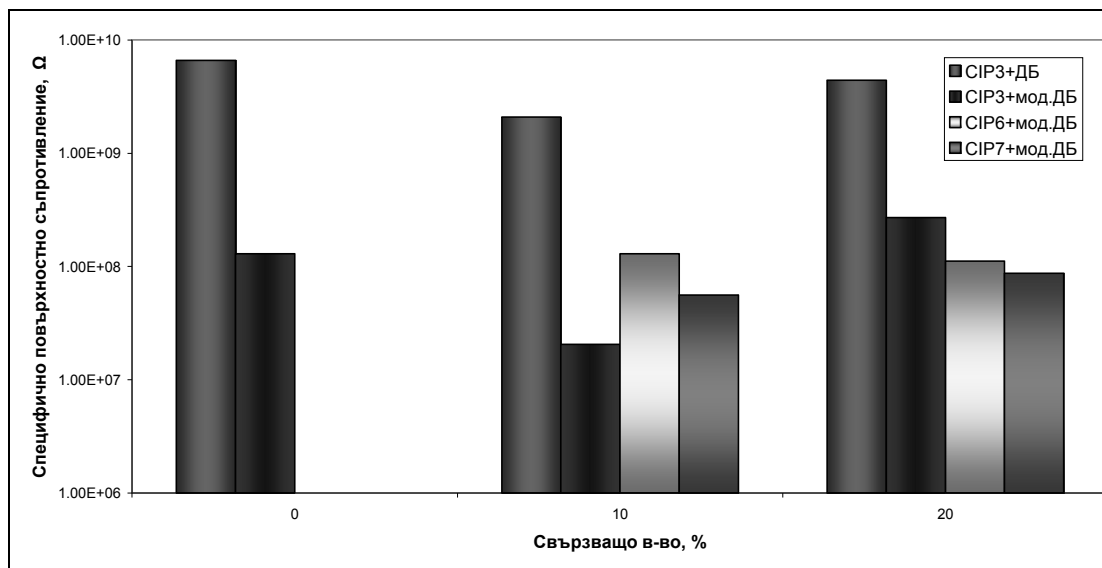
Таблица 21: Електропроводимост на ДПК

| №        | Показатели |            |           | Обемно<br>съпротивление,<br>$\rho_v, \Omega.m$ | Повърхностно<br>съпротивление,<br>$\rho_s, \Omega$ |
|----------|------------|------------|-----------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
|          | СВ, %      | Немод.ДБ,% | Мод.ДБ, % |                                                |                                                    |
| PLC 1    | CIP 3, 20  | 80         | —         | $1,45.10^9$                                    | $3,84.10^9$                                        |
| PLC 1.1  | —          | —          | 100       | $6,67.10^5$                                    | $1,29.10^8$                                        |
| PLC 1.2  | —          | 100        | —         | $3,76.10^7$                                    | $6,59.10^9$                                        |
| PLC 2    | CIP 3, 10  | 90         | —         | $1,21.10^7$                                    | $3,16.10^9$                                        |
| PLC 3    | CIP 3, 20  | 80         | —         | $5,89.10^9$                                    | $9,12.10^8$                                        |
| PLC 4    | CIP 3, 10  | 90         | —         | $2,03.10^6$                                    | $9,70.10^8$                                        |
| PLC 5    | CIP 3, 20  | 80         | —         | $2,54.10^8$                                    | $1,00.10^8$                                        |
| PLC 6    | CIP 3, 10  | 90         | —         | $3,13.10^7$                                    | $8,43.10^9$                                        |
| PLC_P6.1 | CIP 6, 10  | —          | 90        | $1,45.10^6$                                    | $1,29.10^8$                                        |
| PLC_P6.2 | CIP 6, 20  | —          | 80        | $8,00.10^5$                                    | $1,11.10^8$                                        |
| PLC 7    | CIP 3, 20  | —          | 80        | $4,21.10^7$                                    | $5,34.10^8$                                        |
| PLC_P7.1 | CIP 7, 10  | —          | 90        | $6,09.10^5$                                    | $5,60.10^7$                                        |
| PLC_P7.2 | CIP 7, 20  | —          | 80        | $3,97.10^5$                                    | $8,72.10^7$                                        |
| PLC 8    | CIP 3, 10  | —          | 90        | $2,98.10^4$                                    | $5,64.10^7$                                        |
| PLC 9    | CIP 3, 20  | —          | 80        | $2,18.10^7$                                    | $1,64.10^8$                                        |
| PLC 10   | CIP 3, 10  | —          | 90        | $1,15.10^5$                                    | $2,64.10^7$                                        |
| PLC 11   | CIP 3, 20  | —          | 80        | $5,38.10^8$                                    | $1,37.10^9$                                        |
| PLC 12   | CIP 3, 10  | —          | 90        | $9,49.10^5$                                    | $1,30.10^8$                                        |
| PLC 13   | CIP 3, 10  | 90         | —         | $2,30.10^6$                                    | $2,08.10^9$                                        |
| PLC 14   | CIP 3, 20  | 80         | —         | $5,39.10^6$                                    | $4,40.10^9$                                        |
| PLC 15   | CIP 3, 10  | —          | 90        | $8,83.10^5$                                    | $2,05.10^7$                                        |
| PLC 16   | CIP 3, 20  | —          | 80        | $4,63.10^6$                                    | $2,71.10^8$                                        |

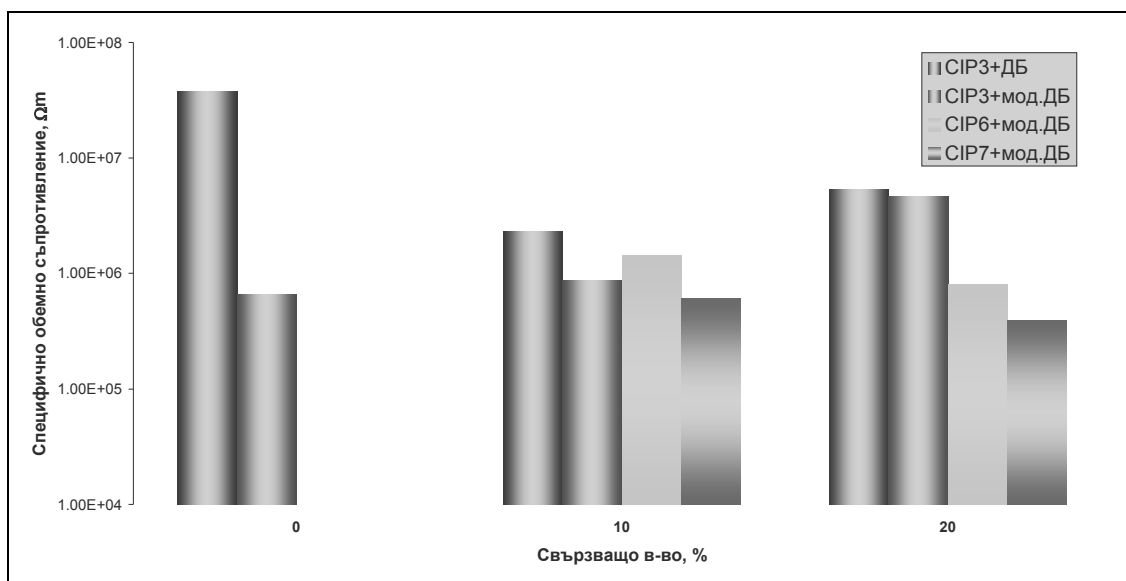
Специфичното повърхностно съпротивление значително намалява при използване на модифицирано ДБ в сравнение с немодифицираното- около 2 порядъка.

СВ в количество 10% водят до известно намаляване на специфичното повърхностно съпротивление, като най-ниска стойност се постига при CIP 3. При количество 20 % СВ не се наблюдава намаляване на съпротивлението. Най-значимо намаляване на

съпротивлението, т.е. повишена електропроводимост се постига при 10% СІР 3 и 90% модифицирано ДБ.



Фиг.18 Повърхностно съпротивление на ДПК в зависимост от вида и количеството на СВ

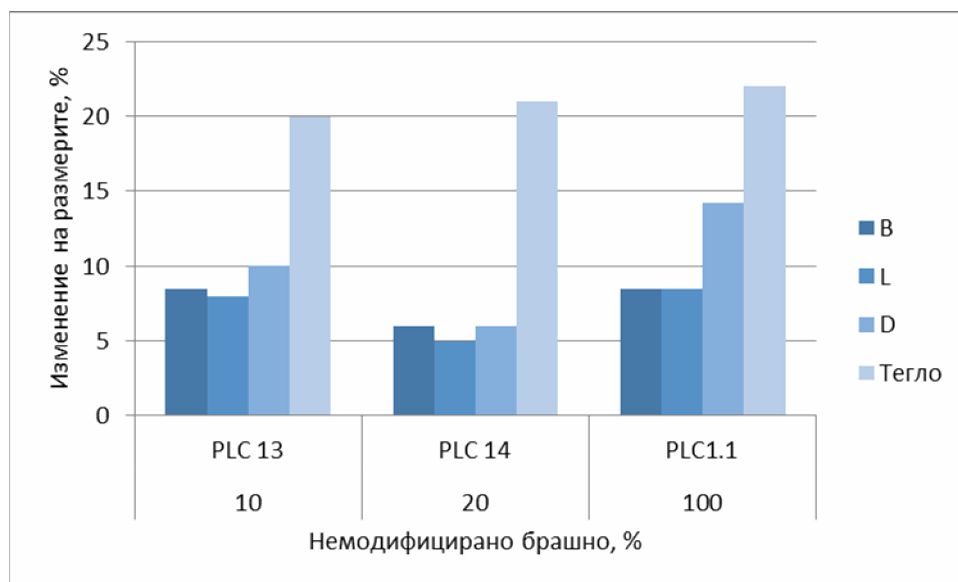


Фиг.19 Обемно съпротивление на ДПК в зависимост от вида и количеството на СВ

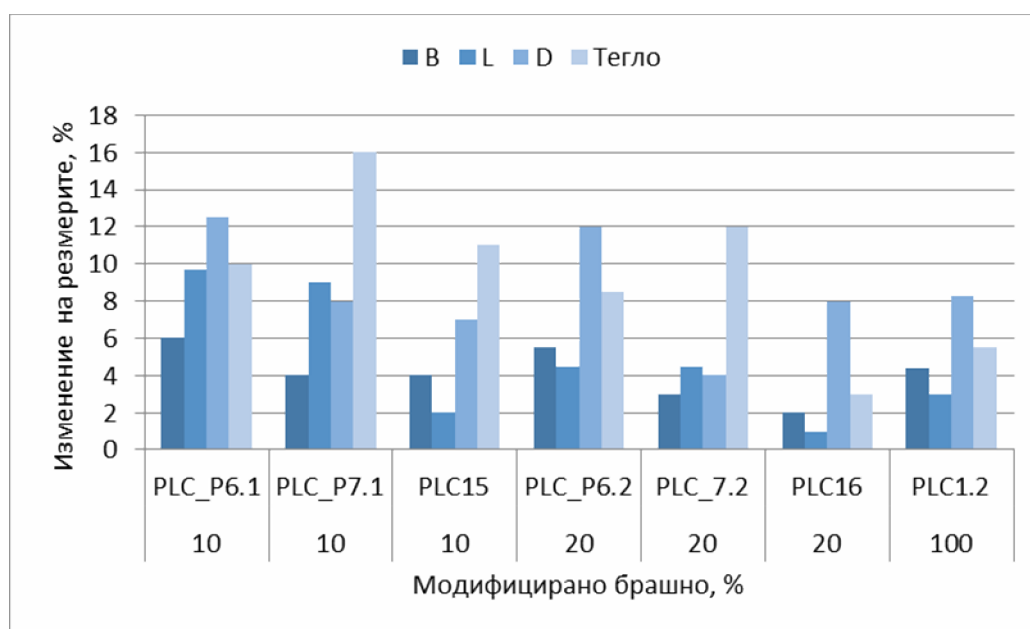
Специфичното обемно съпротивление, както и повърхностното, намалява при използване на модифицирано ДБ. Свързващите вещества спомагат за намаляване на специфичното обемно съпротивление при немодифицираното ДБ. При модифицираното ДБ такава зависимост не се наблюдава. Значимо различие между 10% и 20% СВ при обемното съпротивление се наблюдава само при СІР 3.

### 3.4 Определяне на димензионна стабилност чрез водопоглъщане

За целта на експеримента образците се потапят в дестилирана вода, като на определено време се измерват размерите и теглото им. Опитът е проведен при температура 22°C.



Фиг.20 Изменение на размерите на пробите при водопоглъщане (%) при образци с немодифицирано дървесно брашно (B-широчина, L-дължина,D- дебелина)



Фиг. 21 Изменение на размерите на пробите при водопоглъщане (%) при образци с модифицирано дървесно брашно (B-широчина, L-дължина,D- дебелина)

Дървесното брашно е склонно да поглъща влага в големи количества. Това се дължи на голямата му активна повърхност. За разлика от немодифицираното, при композитите с модифицирано брашно, съчетани с преполимер се наблюдава увеличаване на дименсионната стабилност и намалено водопоглъщане. Най-осезаемо намаление на показателя се забелязва при композитен материал PLC16, който съдържа 20% преполимер CIP3 и 80% модифицирано дървесно брашно.

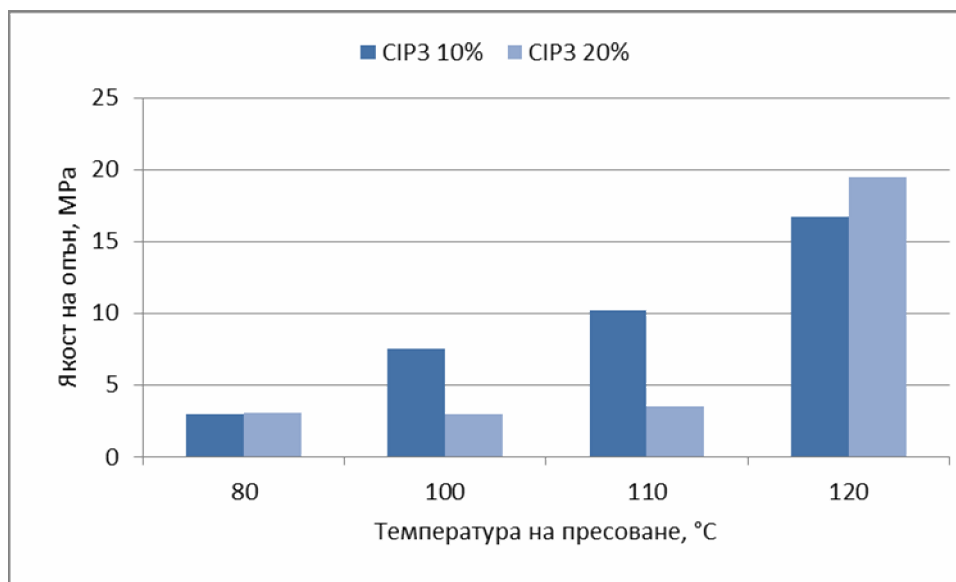
Водопоглъщането при композитните материали е най-активно до 24-тия час от поставянето на образците във водна среда. Използването на модифициран материал и преполимер благоприятстват дименсионната стабилност на композитите.

### 3.5 Физико-механични показатели

- **Здравина при опън**

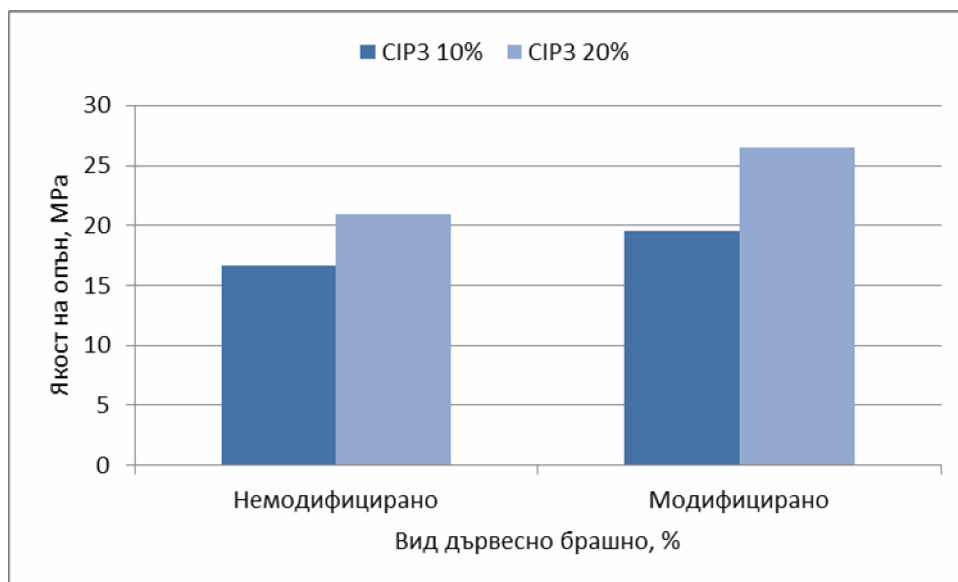
С увеличаване на налягането на пресоване от 4,8 до 7,2 МПа , се получават ДПК с подобрени физико-механични показатели, поради което за предпочитане е пресоването да се провежда при 7,2 МПа;

ДПК със свързващи вещества CIP 6 и CIP 7 са получени при установените оптимални налягане на пресоване (7,2 МПа) и продължителност 10мин.



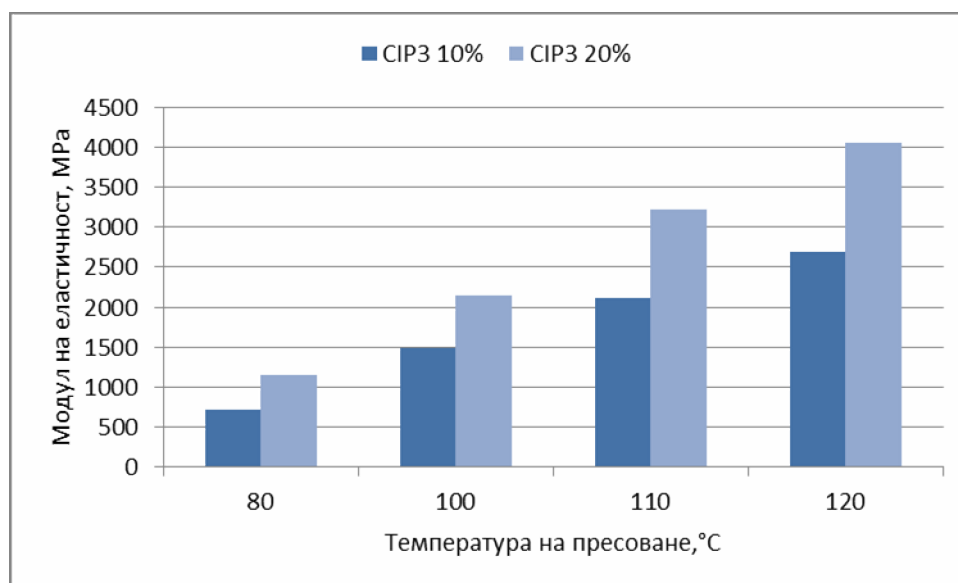
Фиг.22 Изменение на якостта на опън на ДПК с CIP 3 при повишаване на темпратурата на пресоване

От фиг.22 се вижда, че с увеличаване температурата на пресоване постепенно се повишава якостта на опън при образците, съдържащи 10% СІР 3, а при СІР 3, 20% значимо повишаване се постига едва при 120°C. Увеличаването на температурата при пресоване, се налага поради невъзможността на полиуретановия преполимер да бъде разтопен напълно при температури от 80-100°C.



Фиг.23 Якост на опън ( $\sigma_M$ ) на ДПК в зависимост от вида на използваното брашно след оптимизиране на процеса

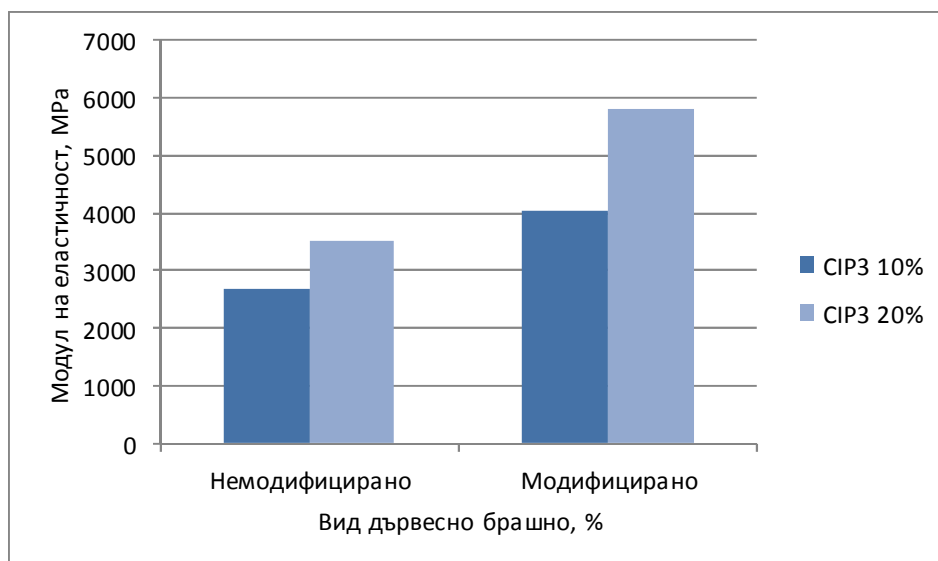
Данните от фиг.23 показват по-висока якост на опън на ДПК със модифицирано дървесно брашно в сравнение с немодифицираното, като и при двата вида брашно използването на 20% СІР 3 дава по-високи стойности на показателя.



Фиг.24 Модул на еластичност на ДПК в зависимост от температурата на пресоване

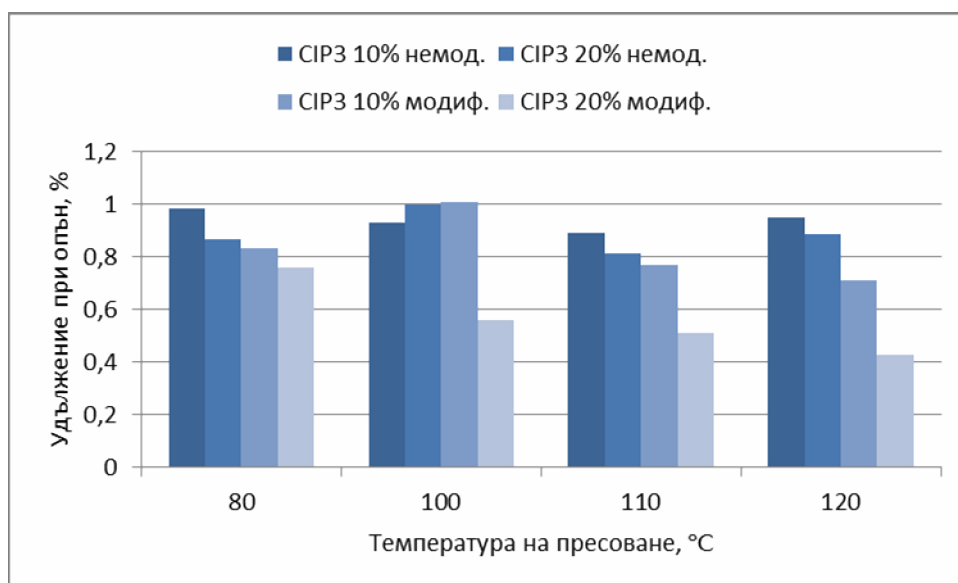


При зависимостта на температурата на пресоване и здравината на опън също се наблюдава тенденция към повишаване на  $\sigma_M$  дори при композити съдържащи 90% дървесна компонента. Най-добра здравина естествено се получава при 20% СВ.

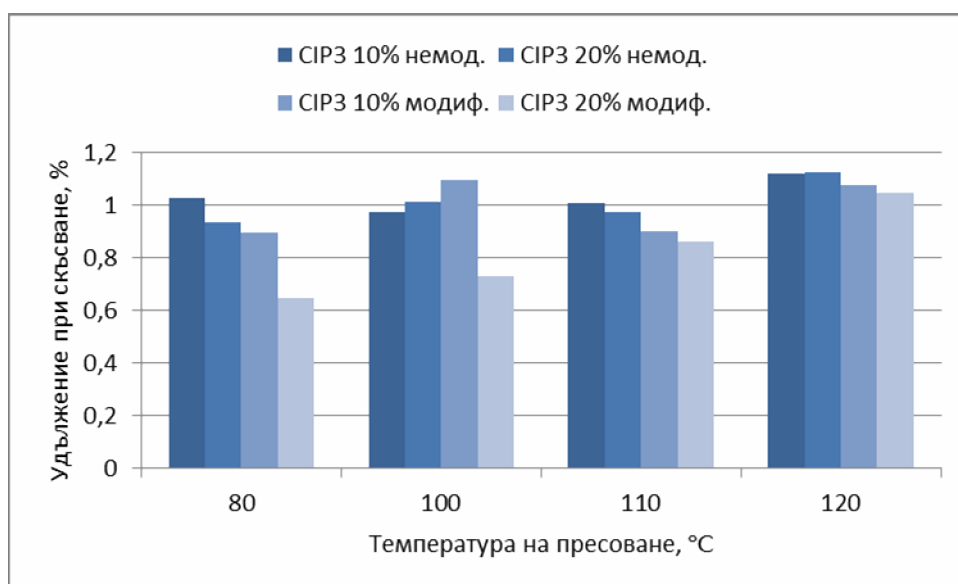


Фиг.25 Модул еластичност на ДПК в зависимост вида на използваното дървесно брашно след оптимизиране на процеса

По отношение показателя модул на еластичност се наблюдават почти същите зависимости както при якостта на опън, т.е. най- висок модул на еластичност се получава с 20% CIP 3 при 120°C.



Фиг.26 Удължение при опън на ДПК в зависимост от температурата на пресоване

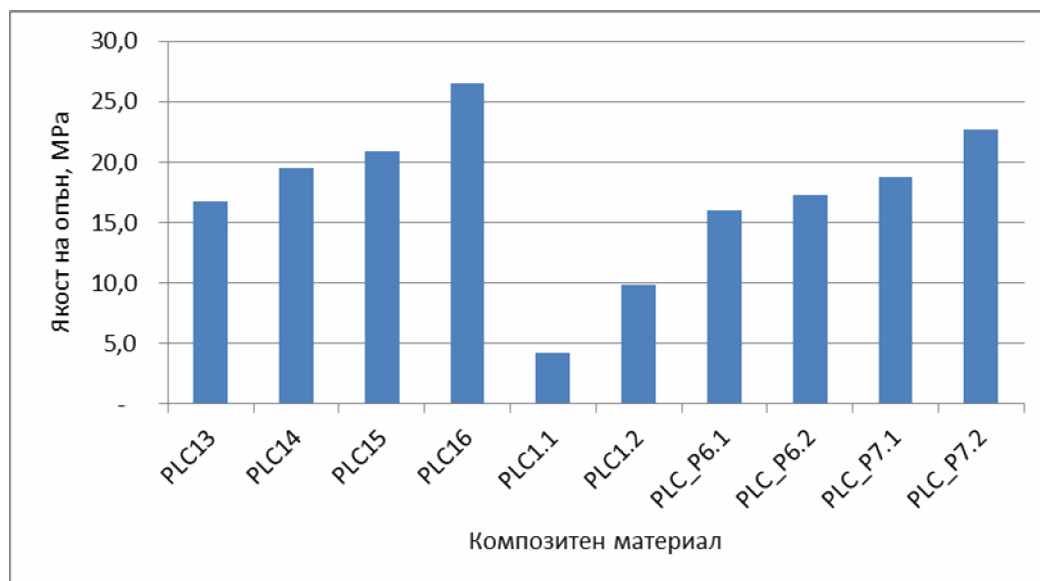


Фиг.27 Удължение при скъсване на ДПК в зависимост от температурата на пресоване

След оптимизиране на процеса на пресоване за сравнение са избрани следните композитни образци:

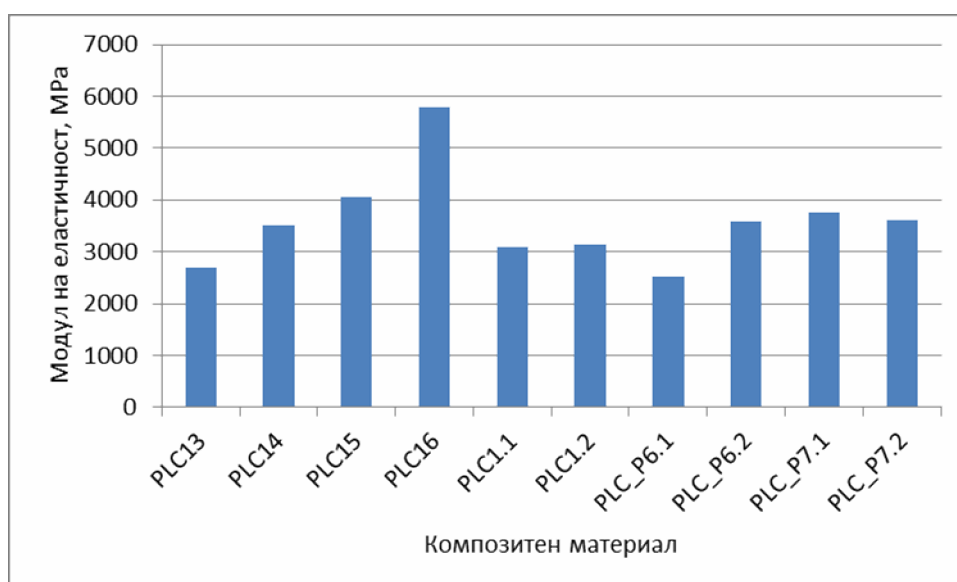
Таблица 23: Композити, получени при оптимизирани условия на пресоване

| Име композит | ДБ       |     | Преполимер |    |
|--------------|----------|-----|------------|----|
|              | Вид      | %   | Вид        | %  |
| PLC1.1       | Немодиф. | 100 | -          | -  |
| PLC1.2       | Модиф.   | 100 | -          | -  |
| PLC13        | Немодиф. | 90  | CIP3       | 10 |
| PLC14        | Немодиф. | 80  | CIP3       | 20 |
| PLC15        | Модиф.   | 90  | CIP3       | 10 |
| PLC16        | Модиф.   | 80  | CIP3       | 20 |
| PLC_P6.1     | Модиф.   | 90  | CIP6       | 10 |
| PLC_P6.2     | Модиф.   | 80  | CIP6       | 20 |
| PLC_P7.1     | Модиф.   | 90  | CIP7       | 10 |
| PLC_P7.2     | Модиф.   | 80  | CIP7       | 20 |



Фиг.28 Сравнително представяне на композитни образци по отношение на показателя якост на опън след оптимизиране на условията на пресоване

Модифицирането на дървесното брашно и повишаването на  $T$  и  $P$  на пресоване, комбинирано с използване на преполимер CIP3 (20%), води до получаване на композитни образци с подобрена якост на опън. Най-високи стойности се наблюдават при PLC16, който съдържа модифицирано дървесно брашно (80%), CIP3 (20%), а условията на пресоване са:  $T=120^{\circ}\text{C}$ ,  $P=9,6\text{MPa}$ , продължителност на пресоване- 10мин.



Фиг.29 Сравнително представяне на композитни образци по отношение на показателя модул на еластичност след оптимизиране на условията на пресоване

Тук отново се наблюдава същата зависимост, както при здравината на опън, т.е. най-добър резултат се постига при използване на СВ 20% и 80% модифицирано дървесно брашно.

- **Здравина при огъване**



Фиг.30 Якост на огъване на ДПК

По отношение на якостта на огъване с увеличаване % на пълнителя при немодифицирано ДБ, се наблюдава намаляване, докато при модифицираното ДБ якостта се увеличава.



Фиг.31 Модул на еластичност на ДПК при триточково огъване

Модул на еластичност на ДПК при триточково огъване се увеличава при по- голямо количество на пълнителя, особено при композити, съдържащи модифицирано ДБ.

Удължението при огъване на ДПК намалява значително и при двете количества СРЗ (10% и 20%), но най-добър резултат отново се наблюдава при PLC16.

От проведените до тук експерименти може да се заключи, че използването на модифицирано брашно води до получаване на желаното свойство, а именно подобряване на електропроводимостта чрез модифициране с  $\text{CuSO}_4$  и редуктор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Най-подходящо за подобряване на физико-механичните показатели якост на опън и огъване е свързващо вещество СРЗ в комбинация с модифицирано дървесно брашно (PLC 16).

#### Обобщение:

- Използването на модифицирано брашно със системата  $\text{CuSO}_4 / \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  води до подобряване на електропроводимостта на композитния материал. Специфичното повърхностно съпротивление намалява с няколко порядъка при използване на модифицирано ДБ в сравнение с немодифицираното.
- Модифицираното дървесно брашно води до намаляване на микромеханичните деформации в композита; подобрява се димензионната стабилност на композитите;
- Модифицирането на дървесното брашно и повишаването на Т и Р, както и времето на пресоване, комбинирано с използването на преполимер, води до получаване на композитни образци с подобрена якост на опън.

### **III. Композити на основата на модифициран целулозен материал**

#### **1. Модифициране на къси целулозни влакна с двукомпонентна система**

Модификацията е проведена при съотношение на химичните реагенти:  $\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1:2$  при температура  $120^\circ\text{C}$  в продължение на 30мин. Хидромодулът е намален от 1:10 на 1:6.

Таблица 24: Модифициране на къси влакна

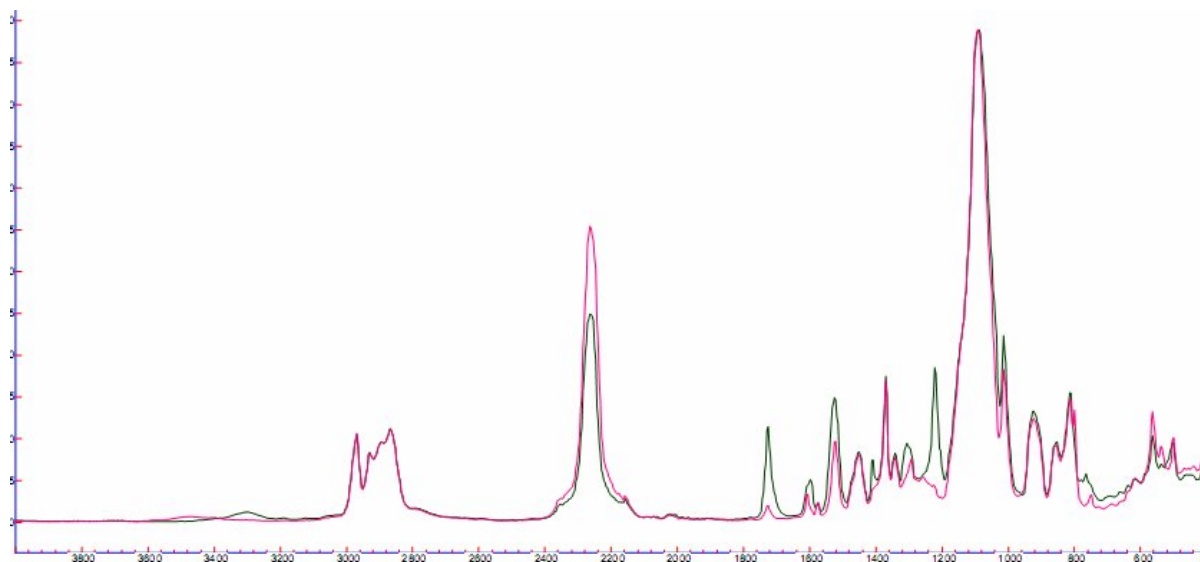
| Влакна/Реагенти,<br>% | Къси влакна,<br>g | Реагенти, g       |                                               | Течност, ml | Хидромодул |
|-----------------------|-------------------|-------------------|-----------------------------------------------|-------------|------------|
|                       |                   | CuSO <sub>4</sub> | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |             |            |
| Chem 1 60/40          | 340               | 75                | 151                                           | 3400        | 1:6        |
| Chem 2 70/30          | 340               | 48                | 97                                            | 2910        | 1:6        |
| Chem 3 80/20          | 340               | 28                | 57                                            | 2550        | 1:6        |

След модифицирането влакната се промиват и изсушават за около 5 часа при температура 105°C до постоянно тегло.

## 2. Синтезиране на течен преполимер

- Изоцианат Desmodur® 44 М под формата на люспи;
- Полиол Lupranol® 1000, BASF;
- Катализатор- калаен октоат.

Процесът на синтез се извършва в рамките на 4 часа, като на всеки 5min се взема проба за FT-IR, чрез който се следи изменението на изоцианатните и хидроксилни групи в реакционната смес. Получава се течен преполимер с изоцианатно съдържание 9.6%.



Фиг.33 Ифрочервен спектър на полиуретанов преполимер DesLu2.8-1 (- начало и - край на реакцията)

Най- голямо количество изоцианат се консумира в началото на реакцията от 5-та минута, до 50-та минута.

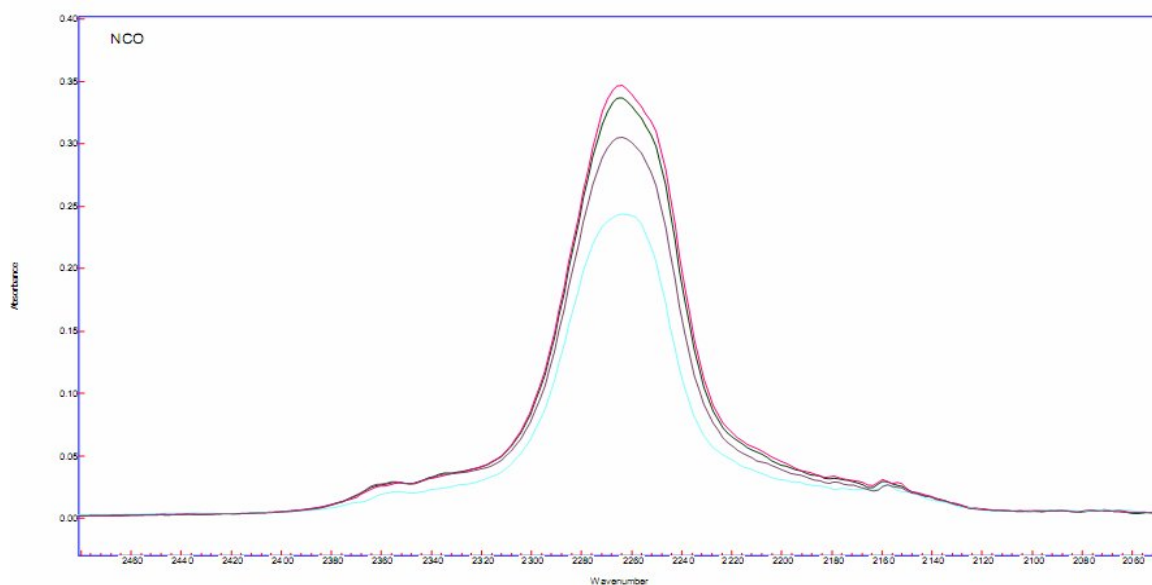
Характеристични пикове за полиуретани:

- N-H валентни трептения  $\sim 3365 \text{ cm}^{-1}$ ;
- Карбонилни групи между  $\sim 1780 \text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ ;
- Амид II  $\sim 1556 \text{ cm}^{-1}$  и амид III  $\sim 1244 \text{ cm}^{-1}$ ;
- C- H валентни трептения са регистрирани при  $\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$  и  $\sim 2880 \text{ cm}^{-1}$ ;
- $\sim 2270 \text{ cm}^{-1}$  циано групи;

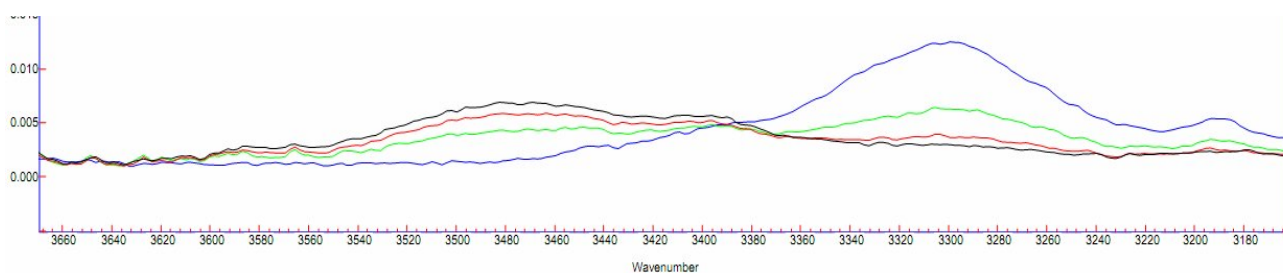
Ниският интензитет на пика при  $\sim 1643 \text{ cm}^{-1}$  (карбамид карбонил), сравнен с пика при  $\sim 1732 \text{ cm}^{-1}$  (уретан карбонил) означава, че в процеса на синтез приоритет има образуването на уретан в реакционната смес.

Абсорбционните пикове при  $\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$  и  $\sim 1240 \text{ cm}^{-1}$  свидетелстват за образуване на амидни структури в преполимера.

Характеристичните пикове при  $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$  и  $\sim 1530 \text{ cm}^{-1}$  доказват, че се образуват полиуретани. Това се доказва и с намаляване интензитета на пика при  $\sim 2270 \text{ cm}^{-1}$ .



Фиг. 34 ИЧ-характеристичен пик на NCO- групите при синтез на преполимер DesLu2.8-1 (- 5мин, -10мин,-15мин, -50мин)



Фиг.35 ИЧ-характеристичен пик на OH- и NH- групите при синтез на преполимер DesLu2.8-1 (- 5мин, -10мин, -15мин, -50мин)

В хода на реакцията намалява пика на ОН-групите при  $\sim 3500\text{ cm}^{-1}$  и в хода на реакцията се забелязва пик при  $\sim 3365\text{ cm}^{-1}$ , отговарящ на формирането на NH- групи (Фиг.35)

### 3. Изготвяне на композитни материали от модифициран целулозен материал

Таблица 25: Работни условия на лабораторен миксер

| <b>Brabender<sup>®</sup> W350 Lab Station</b> |       |
|-----------------------------------------------|-------|
| Т °С за смесване                              | 120°C |
| Време за смесване                             | 30min |

Таблица 26: Условия при пресоване

| <b>Пресоване Polystat P400S</b> |         |
|---------------------------------|---------|
| Т °С                            | 120°C   |
| Време                           | 20 min  |
| Налягане                        | 9.6 MPa |
| Време за охлаждане              | 10 min  |

Таблица 27: Композити с немодифицирани целулозни влакна (сравнителни проби)

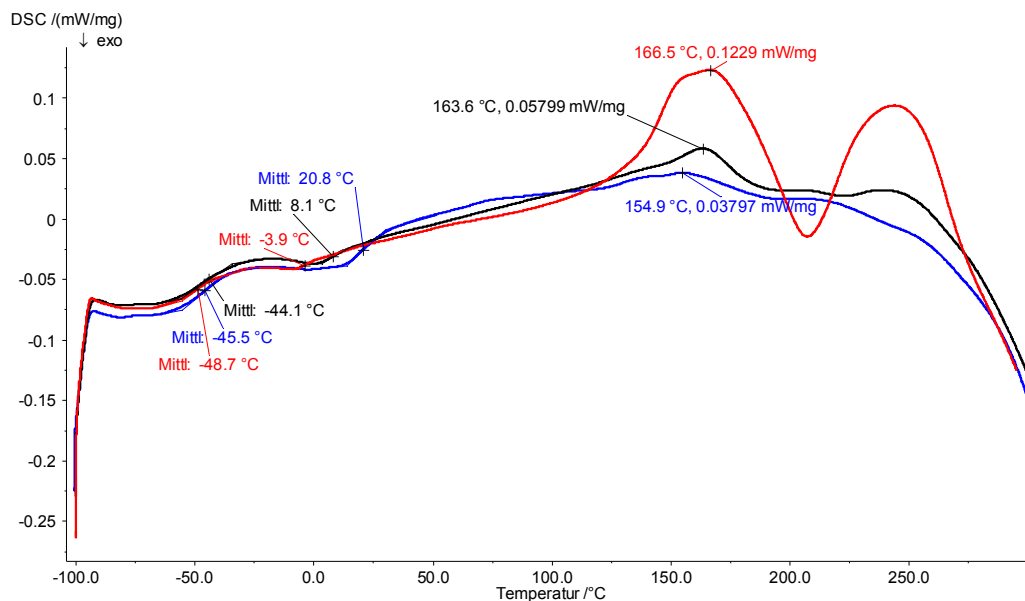
| <b>Композит</b>      | <b>Влакна, %</b> | <b>Преполимер, %</b> |
|----------------------|------------------|----------------------|
| CellCompChem0-90F10P | 90               | 10                   |
| CellCompChem0-80F20P | 80               | 20                   |
| CellCompChem0-70F30P | 70               | 30                   |

Таблица 28: Композити с модифицирани целулозни влакна

| <b>Композит</b>       | <b>Влакна</b>      |          | <b>Преполимер, %</b> |
|-----------------------|--------------------|----------|----------------------|
|                       | <b>Модификация</b> | <b>%</b> |                      |
| MCellCompChem1-90F10P | Chem1 (60/40)      | 90       | 10                   |
| MCellCompChem1-80F20P | Chem1 (60/40)      | 80       | 20                   |
| MCellCompChem1-70F30P | Chem1 (60/40)      | 70       | 30                   |
| MCellCompChem2-90F10P | Chem2 (70/30)      | 90       | 10                   |
| MCellCompChem2-80F20P | Chem2 (70/30)      | 80       | 20                   |
| MCellCompChem2-70F30P | Chem2 (70/30)      | 70       | 30                   |
| MCellCompChem3-90F10P | Chem3 (80/20)      | 90       | 10                   |
| MCellCompChem3-80F20P | Chem3 (80/20)      | 80       | 20                   |
| MCellCompChem3-70F30P | Chem3 (80/20)      | 70       | 30                   |

След получаването на композитите е извършен ДСК-анализ. При първото нагриване ясно се наблюдават температурите на встъкляване на преполимера: първа температура на встъкляване в региона  $-41^{\circ}\text{C}$  до  $-46^{\circ}\text{C}$  и втора температура на встъкляване  $-0.7^{\circ}\text{C}$  до  $29^{\circ}\text{C}$ . И при трите проби се наблюдава обширен пик при около  $90^{\circ}\text{C}$ , който може да е породен от изпарение на вода, която се намира в пробите.





Фиг.38 ДСК-анализ на композитни материали Chem 1, Chem 2, Chem 3

При второто нагряване се наблюдава леко изместване на температурите на всъкляване. Изчезва пика, отговарящ на изпарението на водата. Пиковите, които се появяват след 150°C подсказват за започваща деструкция на материала, т.е. въпреки производствените условия от 120°C, материалът продължава да е стабилен до 150°C.

#### 4. Електропроводимост на ДПК

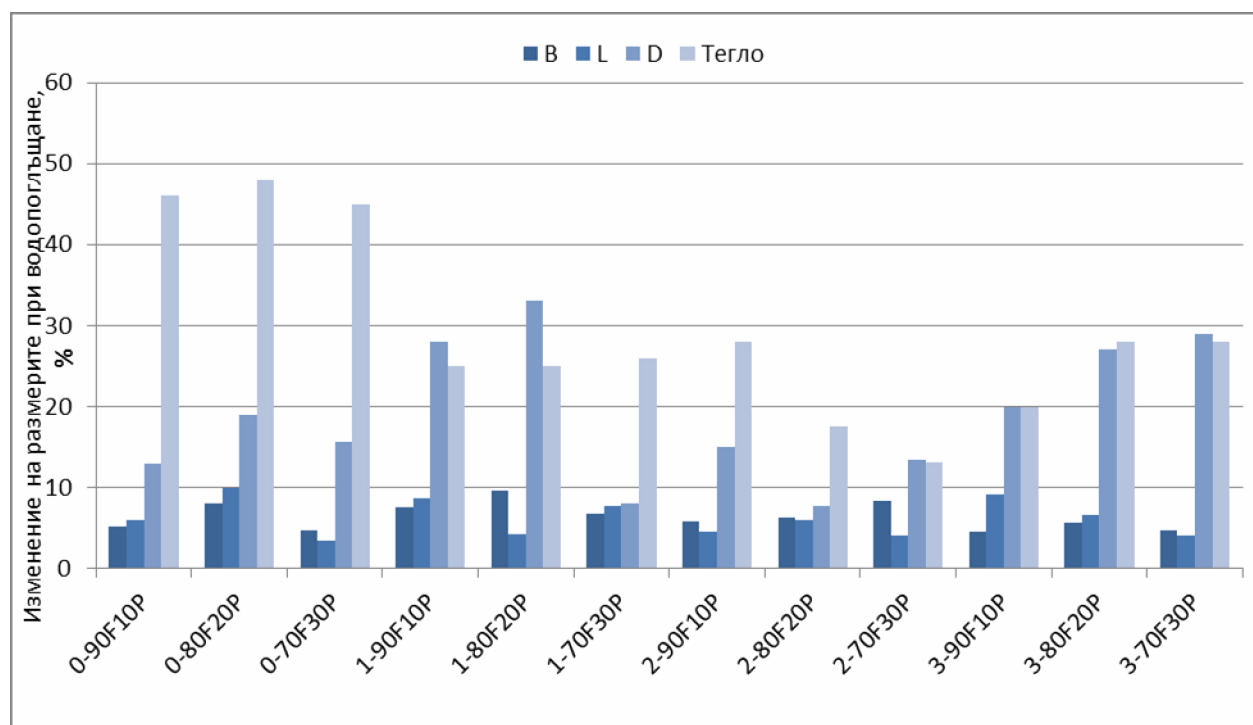
Измерено е електричното съпротивление на изходния материал при променливо електрично поле. Измерването е извършено в диапазона 1 до 3GHz. Абсолютно сухата хартия има поведение на изолатор. В състава на хартията влизат различни вещества, които сами по себе си провеждат електричен ток. Не е за пренебрегване и фактът, че във влакната се съдържа голямо количество влага, което също оказва влияние върху електричните свойства на композитните материали.

От дадената по-долу таблица е видимо, че модификацията на късите целулозни влакна със системата  $\text{CuSO}_4 / \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , при което се образува  $\text{Cu}_2\text{S}$ , намалява електричното съпротивление на материала, следователно се увеличава електропроводимостта.

Таблица 29: Стойности на електричното съпротивление на композитните материали [ $\Omega$ ], при различни честоти

| Композит              | 1GHz              | 2 GHz             | 3 GHz             |
|-----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Къси целулозни влакна | $3,46 \cdot 10^3$ | $3,84 \cdot 10^3$ | $4,06 \cdot 10^3$ |
| MCellCompChem1-90F10P | 1,6               | 33,3              | 47,2              |
| MCellCompChem1-80F20P | 1,46              | 25,4              | 45,1              |
| MCellCompChem1-70F30P | 1,29              | 24,7              | 41,8              |
| MCellCompChem2-90F10P | 1,64              | 19,6              | 48,9              |
| MCellCompChem2-80F20P | 1,52              | 19,3              | 46,5              |
| MCellCompChem2-70F30P | 1,51              | 18,9              | 44,7              |
| MCellCompChem3-90F10P | 1,57              | 21,0              | 48,6              |
| MCellCompChem3-80F20P | 1,53              | 18,8              | 47,4              |
| MCellCompChem3-70F30P | 1,38              | 16,5              | 43,7              |

## 5. Определяне на димензионната стабилност чрез водопоглъщане



Фиг.39 Водопоглъщане на композитни материали при различни модификации

При използване на модифицирани влакна се намалява водопоглъщането (разликата в показателя е повече от 60% в полза на модифицираната целулоза).

Въпреки повишеното количество целулозен материал, са получени композитни материали с понижена степен на водопоглъщане и намаляване изменението на размерите на пробите, т.е. подобрена е дименсионната стабилност на продукта, което е важно за експлоатационните му свойства.

## **6. Стареене на композитните материали**

Важността на този експеримент е породена от това, че използваният като пълнител материал (късите целулозни влакна) е склонен към стареене и силна промяна на физико-механичните си показатели. Влакната, които са подложени на преработка за втори път са предразположени към редица промени –ороговяване, загуба на еластичност на влакното, промяна в цвета и др.

Стареенето на композитните материали е извършено според тестовия метод TAPPI T544, където образците се сравняват преди и след процедурата на стареене.

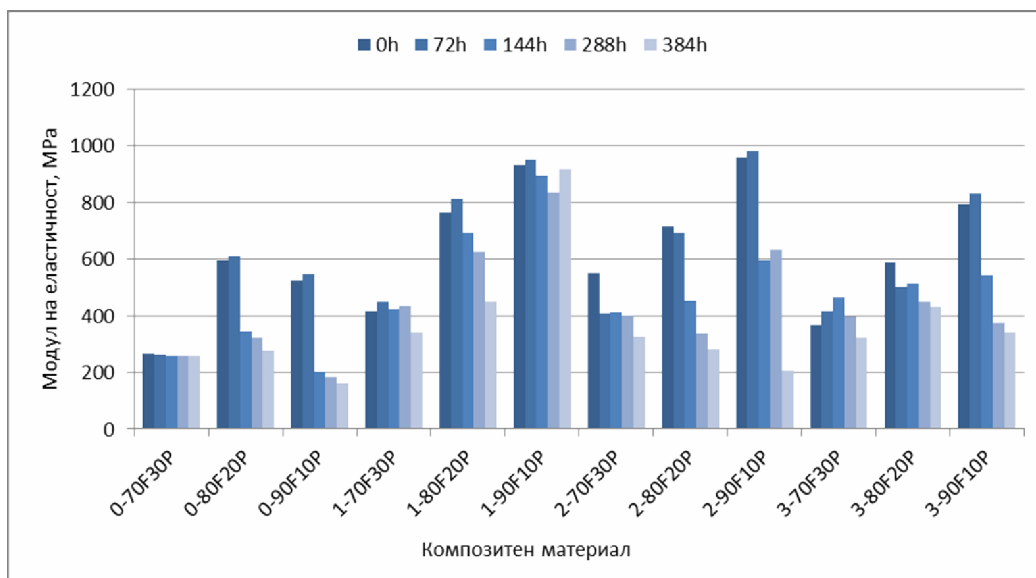
Тестът се извършва в камера , поддържаща 90°C и влажност на въздуха 50%. Общото времетраене на експеримента е 384h, като на 72, 144, 288 и 384 h са вземани образци за тестване.

Изменят се линейните размери, а пробите придобиват жълт цвят, характерен за състарените целулозни влакна. В процесът на изкуствено стареене бе установено, че до 288 час (12-ти ден) цвета на пробите не се изменя съществено.

Измененията при стареене на материалите могат да се представят нагледно, чрез използването на ИЧ спектри.

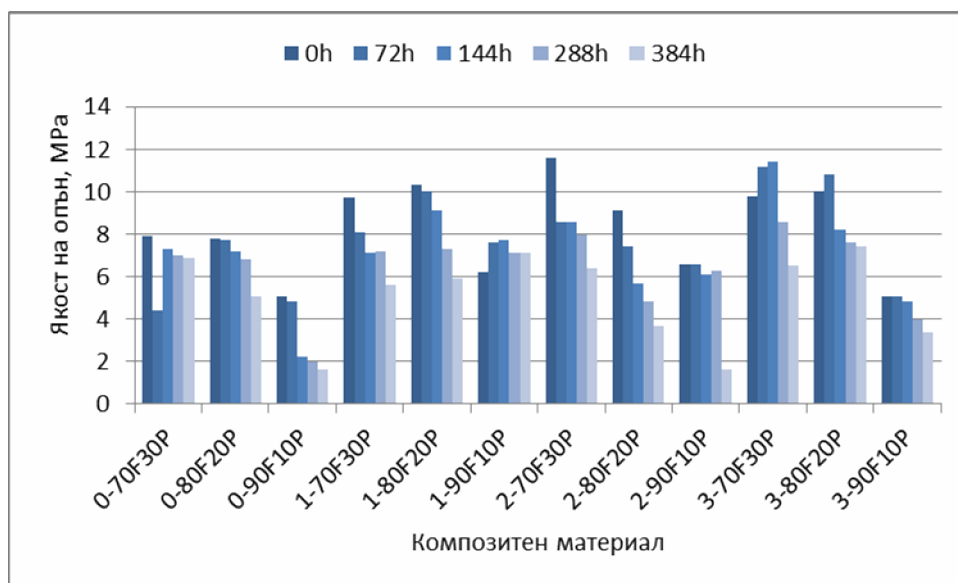
## **7. Физико-механични показатели на композитите**

Модулът на еластичност нараства при композити, съдържащи модифицирани целулозни влакна. Най- голямо е повишението при образци, напълнени с 90% влакна. Понижението в стойностите на определен показател не винаги означават влошаване на свойствата. В случая, колкото по-нисък е модула, толкова по еластични са композитните образци.



Фиг.42 Изменение на модула на еластичност при образци подложени на изкуствено стареене

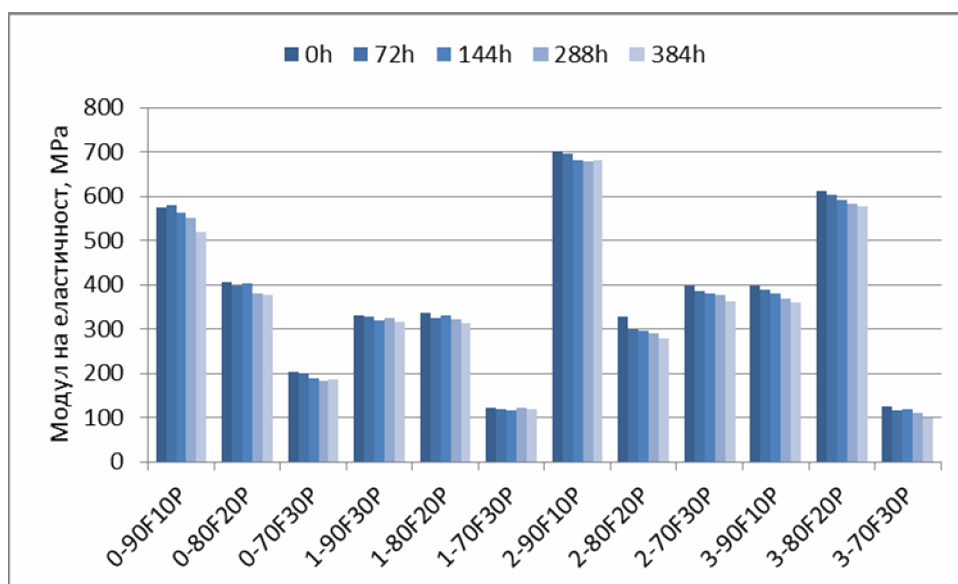
При всички серии с модифициран целулозен материал се наблюдава увеличаване на модула на еластичност до 72 час от стареенето и след това рязкото му намаляване.



Фиг.42 Изменение на здравината на опън преди и след изкуствено стареене

Графиката представя нормалното поведение на влакната, които са подложени на изкуствено стареене. При първата серия композити, съдържащи немодифицирани влакна и 30% преполимер, не се забелязва силно изменение при здравината на опън.

- Триточково огъване



Фиг.44 Изменение Е-модула при триточково огъване

Повишаването в стойностите на модула на еластичност се дължи на влакната на композита, т.е. стареенето на материала води до ороговяване на влакната и загуба на еластичността им.

Обобщение:

- Проведената при подобрени условия модификация на влакната, води до намаляване на електричното съпротивление на целулозния композит, т.е. прави материала проводим в определени граници. Тези свойства могат да бъдат използвани за електромагнитна вълнова защита;
- Използването на модифицирани целулозни влакна води до подобряване на дименсионната стабилност на композитния материал
- Материалите запазват в значителна степен механичните си свойства, дори след изкуствено стареене в продължение на 384 часа. Наблюдават се изменения на повърхността на композитните материали, съдържащи повече влакна, т.е. стареенето на композитните материали е правопрпорционално на количеството къси целулозни влакна;

- Понижаването на стойността на определен показател, не винаги означава влошаване на свойствата на композитния материал, т.е. колкото по-висок е модула на еластичност, толкова по-твърди са композитите, и обратно- ниският модул показва висока еластичност.

## Изводи

Въз основа на проведените изследвания, свързани с разработване на лигноцелулозни композитни материали със специфични свойства и добри физико-механични показатели при високо съдържание на лигноцелулозната компонента, могат да се направят следните изводи:

1. Разработени са композитни материали от немодифицирани дървесни частици и целулозни влакна, при което протича взаимодействие на фазовата граница между двата компонента на композита, а в някои случаи целулозата успешно може да замени полиола в определени граници. Получените композити могат да се приемат за труднотопими материали, тъй като не се наблюдава стапяне в температурния интервал 75-130°C. Възможно е това да се дължи на почти завършената реакция между полиол, изоцианат и целулозна компонента, което обуславя получаването на здрав полиуретанов материал;
2. Разработени са рецептури за рециклиране на PET-фолио с покритие от алуминий и магнитни ленти, съдържащи метални частици, както и свързващи вещества с ниска температура на топене и течни полиуретанови преполимери за производство на еластични композитни материали;
3. Разработен е оригинален метод за модифициране на пълнителя, защитен с издаден полезен модел, при който чрез използване на двукомпонентна система от меден сулфат и натриев тиосулфат, се постига намаляване на съпротивлението на дървесината и целулозата, и подобряване на електропроводимостта. Композитите с модифицирани дървесни компоненти могат да се използват за електромагнитна вълнова защита;
4. Проведени са експерименти за установяване на оптималните условия по отношение състава на композитните материали, както и параметрите при процеса на производството им;
5. Проведени са редица изследвания за охарактеризиране на материалите, при които е установено подобряване на размерната стабилност, чрез понижаване на водопоглъщането, постигане на задоволителни резултати при физико-механичните показатели, дори при съдържание на полимерна матрица едва в

рамките на 10-20% и след изкуствено стареене в продължение на 16 дни (384 часа) ;

6. Разработените материали са с добри физико- механични показатели, дименсионна стабилност, намалено водопоглъщане и намалено електрическо съпротивление на модифицирания материал, които качества превръщат композитите в нови и ценни продукти с практическо приложение.

## **Приноси на дисертационният труд**

1. Разработен е метод за модификациране на дървесно брашно и целулозни влакна, при което се придават електропроводими свойства на материала, подходящ за електромагнитна вълнова защита. Методът е защитен с полезен модел № 1329 от 28.07.2010 г.
2. Разработен е оригинален метод за производство на течно свързващо вещество от Lupranol 1000 и Desmodur за получаване на еластични влакнести композити.
3. За разработването на композитните материали са използвани отпадъчни материали от различни производства, което не само не влошава качествата им, а дори са постигнати отлични резултати при физико-механичните показатели.



## Списък с публикации

1. Ilieva, Ts.N., Nenкова, S.K., Vasev, N., Tsankova, M., Herzog, M., "Obtaining of cellulose/ polymer composites on the basis of polyol and secondary fibrous material", "Materials, Methods and Technologies", Volume 4, 2010.
2. Garvanska, R., Nenкова, S.K., Kulevski, M., Ilieva, Ts.N., Herzog, M., "Wood polymer micro- and nanocomposites for electromagnetic wave protection", "Materials, Methods and Technologies", Volume 4, 2010.
3. Ilieva, Ts.N., Nenкова, S.K., Herzog, M., "Artificial ageing of composites based on modified cellulose fibres and polyurethane prepolymer", Bulgarian Chemical Communications, 2014, приета за печат.
4. Ненкова, С.К., Гарванска, Р.И., Кулевски, М.Н., Илиева, Ц.Н., Полезен модел № 1329-Лигноцелулозен композит, Бюлетин № 6, Патентно ведомство, 30.06.2010