

Резюмета на основните резултати и научните приноси
на гл. ас.д-р инж. Петър Нинов Велев
по конкурс за „доцент” 5.10. Химични технологии (Технология на
пластмаси и стъклопласти), обявен от ХТМУ в ДВ брой бр. 10 / 03.02.2012
год.

Основните резултати и научните приноси, обект на настоящия конкурс са предимно в областта дървеснополимерните композитни материали. Те могат да се групират в следните научни направления:

1. Изследвания, свързани с производството на плочи от дървесни частици

- Влияние на вида, състава и количеството свързващо вещество, върху експлоатационните свойства и токсичността на плочи от дървесни частици.

Изследвано е влиянието на молното съотношение и режимът на поликондензация при синтез на водоразредими фенолформалдехидни свързващи вещества, върху физикомеханичните свойства на произведените с тях плочи от дървесни частици и шперплат. Предложен е оптимален състав и режим на синтез [23].

Изследвани са лепилните свойства на карбамидформалдехидна смола към различни видове масивна дървесина. Установена е нейната приложимост и са предложени модификатори за понижаване на емисията от свободен формалдехид [25].

- Определяне на количество свободен формалдехид в плочи от дървесни частици.

Изработена е пресформа за многократна употреба, снабдена с устройство за улавяне на газовете по време на пресоване на плочи от дървесни частици. Апаратурата позволява качествено и количествено определяне токсичните емисии по време на производствения процес, което способства и за оптимизиране на състава на пресованите изделия [27].

С помощта на климатична камера е изследвано влиянието на условията на експлоатация (температура и влажност на въздуха) върху емисията на свободен формалдехид от необлагородени плочи от дървесни частици [35].

Въведен е за първи път в България методът за спектрофотометрично определяне на емисията от свободен формалдехид в плочи от дървесни частици, немски метод “WKI”, още преди стандартизирането му в Германия. С негова помощ са проведени ред изследвания, целящи понижаване на токсичността на плочи от дървесни частици [12,24,26,27].

- Понижаване на количеството формалдехид, отделян от плочите от дървесни частици.

Изследвано е влиянието на вида карбамидформалдехидна смола, количеството втвърдител (NH_4Cl), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и на технологичния режим на пресуване върху формалдехидната емисия и физикомеханичните показатели на получените плочи.

Установено е, че с повишаване на температурата на пресуване, емисията от свободен формалдехид намалява. Използването на амониеви соли понижава свободния формалдехид с около 30 % [24].

Изследвана е възможността за използване на модифицирана ненаситена полиестерна смола (НПЕС) като свързващо вещество за производство на еднослойни плочи. Проследено е влиянието на модифицирана с акрилонитрил НПЕС, на

модифицирана и разредена в съотношение 1:1 с вода НПЕС и нейни смеси с карбамидформалдехидна смола (КФС) върху физикомеханичните показатели и водоустойчивостта на плочи от дървесни частици, дървесно брашно и дървесни влакна. Установено е, че най-високи физикомеханични показатели притежават композитите, получени с дървесни влакна. Най-добри експлоатационни свойства при високо съдържание на дървесен пълнител притежават плочите слепени с модифицирана и разредена с вода НПЕС. Смес от НПЕС и КФС позволява да се изготвят плочи, които имат значително по-високи физикомеханични показатели от тези на слепените само с КФС. Изследванията позволяват да се подберат състави, които имат понижена емисия на формалдехид и същевременно осигурява високи якостни показатели и водоустойчивост на плочите [12].

2. Дървеснополимерни композити

Изследвани са възможностите за използване на иглолистна дървесина от отгледни сечи под формата на дървесно брашно от дърва, клони, стърготини, кора и др. за производство на опаковки и палети на основата на дървеснополимерни материали. Направен е анализ на добивите на иглолистна дървесина от отгледни сечи за периода 1996-2002 и прогноза за близките няколко години. Анализът на физикомеханичните свойства на иглолистната дървесина и на дървеснополимерните композити показва, че дървесновлакнестите композити притежават по-добри якостни и деформационни свойства [16,30].

• Полистиренови дървеснополимерни композити

Изследвана е възможността за получаване на полистиренови дървеснополимерни композити. Установено е, че физикомеханичните показатели на дървесно-полимерни композити (ДПК), изготвени от полистирен и различно количество дървесно брашно от 5 до 20 мас% се понижават с увеличаване на количеството пълнител, но изделията от тях имат приятен дървовиден външен вид.

Изготвени са и ДПК от полистирен, еластифициран с 12.5 мас % бутадienstиленов каучук съдържащи като пълнител до 10 мас% дървесно брашно или дървесни влакна. Установено е, че якостта на опън и устойчивостта на огъване са по-високи при композитите съдържащи влакнест пълнител. Якостта на огъване на композита от еластифициран полистирен, напълнен с 5 мас% дървесни влакна е по-висока дори от тази на полистирена.

Композитите могат да бъдат използвани като заместител на дърво, особено за случаи със сложна форма, чието, изготвяне от дървесина е технологично затруднено [16,29,37].

• Полиолефинови дървеснополимерни композити

Проведени са изследвания за повишаване на ефективността на преработване на полиетилен висока плътност и композити на негова основа. За целта са изготвени пробни тела от HDPE, чрез леене под налягане, като са променяни: температурата на матрицата, температурният режим на шприцоване и количеството шприцован материал. Доказано е, че промяната на изброените параметри влияе върху външния вид и качеството на изделията.

Промяната на температурата на матрицата и на материалния цилиндър, при еднакви други параметри на технологичния режим, водят до различна скорост на охлаждане на изделието в матрицата. Направеният DSC анализ показва, че степента на кристалност не се изменя съществено, откъдето може да се предположи, че промяната в механичните свойства се дължи на разлика в големината на образуващите се кристали. При анализ на данните, получени при физикомеханично изследване на свойствата на

изделията става ясно, че правилният избор на шприцованото количество и температурният режим, води до пестене на материал и до по-високи якости на опън.

Въз основа на резултатите е избран оптимален технологичен режим. Изготвени са образци от дървесновлакнест композит, съдържащ 12,5 мас. % бутадиенстиренов каучук и 20 мас. % дървесни влакна. Установено е, че композитът има по-ниска якост на опън с 44 % и значително по-висока енергия на удара - 47.4 % повече от тази на полиетилен. Относителното удължение на този композит е намаляло до 11.3% [18].

Изработени са дървеснополимерни композити със смес от вторични полиолефини и различно количество дървесно брашно до 25 мас %. Установено е, че рециклът е подходящ за производство на композити с дървесно брашно, като на използваното оборудване най-добри резултати се получават при съдържание на пълнителя между 15 % и 20 %.

Модифицирането с MAPP и със SBR не подобрява свойствата на рециклата от смесени полиолефини. Въпреки това и двата съвместителя са приложими при производството на ДПК.

Включването на SBR в състава на ДПК е подходящо, когато се цели получаване на по-гъвкаво изделие с добра устойчивост на удар и ниски температури.

Добавянето на 10 % MAPP значително понижава индекса на стопилката на полимерната смес, което подпомага постигането на по-висока степен на напълване при запазени експлоатационни свойства [19].

Част от изследванията са насочени към модифициране на дървесния пълнител, с цел подобряване на неговата адхезия с полиолефиновата матрица.

Една от проведените модификации на дървесното брашно, показала много добри резултати тази с 10 % малеинов анхидрид [13]. Получените полипропиленови дървеснополимерни композити са с по-добри физикомеханични показатели. Проведените анализи с TEM и SEM, доказват подобрената съвместимост между пълнителя и полимерната матрица.

В публикацията „Върху някои възможности за модифициране на дървесно брашно за напълване на полипропилен” [28] е изследван ефектът от модифициране с бутадиенстиренов, 1.4 - цис полиизопренов, полихлоропренов каучук, както и с полиетилен оксид ($M \approx 10^6$) и атактен полипропилен. Мн. добри резултати се получават при модифициране на дървесното брашно с полиизопренов, полихлоропренов каучук и с полиетилен оксид.

- **Дървеснополимерни композити със специфични свойства**

Разработен е оригинален метод (Патент на РБ N 110663 от 05/07/2010) за модификация на дървесни влакна (ДВ) с двукомпонентна редукиционна система $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в условия на наситена пара и са уточнени оптималните параметри за получаване на лигноцелулозни нанокомпозитни материали, подходящи за изготвяне на дървесно-полимерни композити със специфични свойства за електромагнитна вълнова защита [42].

Получени са мед-сулфид модифицирани дървесно влакнести композитни материали с карбамид формалдехид като свързващо вещество с подобрена електропроводимост и съответно микровълнова абсорбционна способност при високо съдържание на дървесната компонента за специални приложения в техниката и бита [21].

Разработени са оптимални режими за модификация в зависимост от специфичните изисквания за различните приложения на новите медсулфидни дървесно влакнести композитни материали.

Разработеният метод за модификация минимизира загубите на реагентите и същевременно осигурява възможност за едно пълно протичане на модификационния процес;

Данните от ИЧ спектрите дават основание да се твърди за координационно свързване на медните йони с кислородни атоми от ОН групите на целулозата и ароматното ядро на лигниновата макромолекула [15].

Предварителното третиране с окислителни улеснява процеса на развлакняване на пропарената дървесина [36].

Разработен е оригинален непрекъснат метод за модифициране на високодобивен влакнест материал от производството на ПДВ с двукомпонентна система $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Уточнен е технологичният етап и съответното оборудване за получаване на медсулфидни дървесновлакнести нанокомпозитни плоскостни материали.

Установи се, че е целесъобразно провеждане на модификацията на дървесните влакна чрез повърхностно нанасяне на двукомпонентната система $\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на етап отливане и формиране на дървесновлакнения килим.

При този метод на модификация се минимизират загубите на реагентите и същевременно се осигурява възможност за пълно протичане на модификационния процес [14].

Въз основа на проведеното математическо моделиране и оптимизиране на процеса при използване на фенолформалдехидна смола и карбамидформалдехидна смола като свързващи вещества се установи следното:

- най-значително намаление на специфичното обемно съпротивление се постига при съотношение на компонентите в модифициращата смес $\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1:2$ и количество спрямо влакнения материал 45 %;

- доказателство за намалението на якостта на огъване на пробните образци с увеличаване на количеството на модифициращите реагенти спрямо високодобивния влакнест материал от 25 до 45 % е координационното свързване на медните йони с ОН-групите на целулозата и ароматното ядро на лигниновата макромолекула, възпрепятстващо създаването на такива връзки между синтетичните смоли и дървесината;

- продължителността на престой на модифициращата смес върху повърхността на влакнения материал преди пресоване на отливката не повлиява на специфичните свойства на получаваните композитни материали;

- разработените оптимални режими за модификация по отделните показатели, дават възможност за получаване на медсулфидни дървесновлакнести композити с различни свойства в зависимост от специфичните изисквания за тяхното приложение [33, 40, 41].

Проведени са изследвания, свързани с разработване на метод за получаване на дървесно феритни влакна и на тяхна основа съответно композити, както и изследване свойствата на получените нови материали:

- Разработен е метод за модифициране на дървесни влакна с двукомпонентна йонна система от Fe^{+2} и Fe^{+3} и са установени оптималните условия за отлагане в лигноцелулозната матрица на подходящо съотношение на двата компонента във феритната система.

- Получавени са по метода на пресоване дървесно феритни влакнести композитни материали на базата на модифицираните дървесни влакна и дървесно влакнеста маса от текущото производство на Лесопласт АД.

На основа на резултатите от разработването на метода и охарактеризирането на получените дървесно влакнести феритни композитни образци по отношение на съдържание на желязо, физикомеханични показатели и електропроводимост са установени следните зависимости:

- Оптимални резултати по отношение съдържанието на желязо във влакната и загубите във разтвора се постигат при модифициране на дървесни влакна с двукомпонентната йонна система от Fe^{+2} и Fe^{+3} при следните условия: съотношение 1:10 и времетраене 5 минути при влакна, несъдържащи ФФС, а при влакна, съдържащи ФФС съответно-при съотношение 1:20 и времетраене 5 минути.

- XRD-ray анализа доказва наличието на магнетит с наноразмери на частиците. Пикът в рентгенограмата е ясно изразен, което е доказателство за успешно протекла модификация на дървесните влакна.

- Високи стойности за физикомеханичните показатели (здравина на триточково огъване, здравина при опън и модул на еластичност) се постигат при композитите с по-нисък процент модифицирани влакна.

- По отношение на показателя якост на удар се наблюдава увеличаване якостта на удар с намаляване количеството на модифицираните влакна при всички композитни образци.

- Получените композитни материали са диелектрици. Данните за електрическото съпротивление са близки по между си и не се различават съществено от изходния образец.

- Анализите за микровълнова абсорбция показаха, че наличието на магнетитни частици в пробите води до адсорбиране на микровълновите лъчи в композитните образци.

Цялостното изследване показва, че разработените феритни дървесно влакнести композитни материали са със сравнително добри физикомеханични показатели при едно високо съдържание на дървесната компонента и представляват един нов ценен продукт за практическо приложение [34].

3. Други

• Полипропиленови композити с повишена биоразградимост

Изследвани са физикомеханичните свойства на биоразградими полиетиленови композити. С помощта на екструдерно смесване са изготвени полиетиленови композити, съдържащи желатин до 5%, карбоксиметилцелулоза до 5% и нишесте до 40%.

Установено е, че при добавянето на желатин и карбоксиметилцелулоза към полиетилен най-съществено се променя относителното удължение ($\epsilon_{отн.}$) на полимерните образци. С увеличаване на участието на нишесте в композита, неговите якостни показатели се понижават.

Всички изследвани състави са подложени на стареене в биологично активна среда в продължение на три месеца. Резултатите показват, че най-осезателно се променя относителното удължение при опън. Композитите съдържащи нишесте показват понижени якостни показатели след стареене, като това понижение е по-изразено в по-високите концентрации на пълнителя [38].

Изработени са пробни образци от ПП, ПП съдържащ 1,5 % Degralen®, ПП + 20 % ДБ и ПП + 1,5% Degralen® + 20 % ДБ. Установено е, че добавянето на Degralen® не се отразява върху технологичния режим на екструзия и улеснява шприцоването на избраната марка ПП.

Изследвано е влиянието на напълването и на модифицирането с 1,5 % Degralen® върху физикомеханичните свойства на полипропилена. Добавянето на 1,5 % Degralen® повишава индекса на стопилката от 0.9 g/10 min до 1.27 g/10 min. Якостта на опън и относителното удължение се понижават независимо от вида на изследвания образец.

Изготвените състави са изследвани с помощта на ДМТА и ДЕТА. Установено е, че добавянето на Degralen® понижава динамичния модул, а повишава диелектричната константа на модифицирания полипропилен и дървеснополимерен композит.

Установено е, че добавянето на 1.5 % Degralen® към напълнен с 20 % ДБ полипропилен подобрява значително неговите свойства. Повишаването на индекса на стопилката подобрява „омокрянето” на пълнителя от полимерната матрица, което повишава якостта на композита.

Анализът на получените резултати дава основание да се допусне, че добавянето на Degralen® води до разкъсване на макромолекулите и понижаване на молекулната маса на полипропилена още по време на преработването му в изделие. Може да се очаква, че напълването с 20 % ДБ ще ускори разграждането на композита [22].

- **Оптимизиране на състава и технологичният режим за производство на поливинилхлоридни профили за врати и прозорци [16]**

Изследвано е влиянието на различни марки стабилизатори, модификатори, пълнители и пигменти върху физикомеханичните показатели на композитите. Въз основа на проведените изследвания като най-подходящ бе избран състав, съдържащ стабилизатор на Chemson GWX523B, модификатор FM 50 на фирма Kaneka, калциев карбонат Hydrocarb 95T и титан диоксид марка Kronos 2220.

Изследвано е влиянието на технологичния режим на екструдиране върху физикомеханичните свойства на изделията. Установено е, че режим 3 е най-подходящ за производството на профили за врати и прозорци от избрания оптимален състав на драйбленда.

Определени са белотата и удароустойчивостта на PVC профили, подложени на два вида ускорено стареене в продължение на 300 часа - с ксенонов и UV - В източник на светлина. Установено е, че изследваните показатели се понижават с течение на времето. Ксеноновият източник води до по-интензивно стареене на поливинилхлоридния композит, изработен от PVC-U. Например, удароустойчивостта на изделия, получени при режим на екструдиране 3 след 300 часа облъчване се понижава с 25 % при използване на UV - В източник на светлина, а при ксенонов със 77 %.

Изследвани са възможностите за повишаване на енергийната ефективност на прозоречни конструкции, изработени от PVC профили. На специализиран стенд са проведени тестове на дървена дограма със стъклопакет и мостри, изработени от профили непластифициран поливинилхлорид (PVC-U) предназначени за производство на врати и прозорци. Изследвано е поведението на образците под въздействието на вятър, въздух и вода, както и по отношение на топлопреминаване и звукоизолация. Направена и сравнителна оценка на прогнозните цени на мострите. Въз основа на проведените изследвания е определена конфигурация, при която се постига оптимално съотношение между показателите при екстремни условия на тестване и ценовите характеристики. Спазването на технологията на изработка на мострите и влагането на посочените

материали гарантира качество на продукта и води до повишаване на енергийната ефективност на PVC дограмата [39].

- **Получаване на композит от водоразредима ненаситена полиестерна смола и суспензия от наночастици на база железни оксиди [20]**

Изготвени са композити от водоразредима ненаситена полиестерна смола и железни наночастици, притежаващи магнитни свойства, с концентрация от 0.1 до 0.5 %. Установено е, че композитите се втвърдяват и омрежват. С повишаване концентрацията на наночастиците, механичната якост на композита намалява, поради образуване на микропореста структура.

Специфичното обемно и повърхностно съпротивление се променя съгласно очакванията.

- **Полимер-каучукови смеси**

Изследвани са физикомеханичните свойства и морфологията на напълнен с полистирен бутадиенстиренов каучук [31]. За целта с помощта на едношнеков екструдер са изготвени смеси от Булекс 1500 и полистирен в различни съотношения. Установено е, че сместа се преработва леко и се хомогенизира във висока степен. Всички изследвани състави могат да се обработват на валци.

За всички композити присъствието на полистирен благоприятства ориентацията на структурата на вулканизата. Полистиренът е като един усилващ пълнител за БСК с максимален ефект при концентрация 30 м.ч. полистирен.

С увеличаване количеството на полистирена във вулканизата модулите, остатъчното удължение и устойчивостта на ускорено стареене нарастват, а относителното преминава през максимум при напълване между 20-30 %.

Вулканизатите съдържащи полистирен за с по-висока твърдост, износоустойчивост. Те биха могли да намерят приложение в производство на автомобилни гуми транспортни ленти и други каучукови изделия.