



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ
ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ПОЛИМЕРНО ИНЖЕНЕРСТВО“

инж. Иван Тонев Иванов

**ИЗСЛЕДВАНЕ НА ТЕХНОЛОГИЧНИ ПРОДУКТИ ОТ
ПОЛИПРОПИЛЕН, ПОЛУЧЕНИ ПО МЕТОДА НА
ИМПУЛСНОТО ЛЕЕНЕ ПОД НАЛЯГАНЕ**

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 и преработка на пластмаси и стъклопласти)

Научни ръководители: доц. д-р инж. Маргарита Натова
(Институт по Механика – БАН)
доц. д-р инж. Петър Велев

Научно жури:

1. проф. д-тн инж. Николай Тодоров Дишовски – председател
2. проф. д-тн д-р Тодорка Ганчева Владкова – рецензент
3. доц. д-р инж. Мартин Филипов Раденков, ТУ – София – рецензент
4. доц. д-р инж. Маргарита Милчева Натова
5. доц. д-р инж. Райна Георгиева Бряскова

София, 2018 г.

Дисертационният труд е написан на 110 страници, съдържа 38 фигури и 10 таблици. Цитирани са 108 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на **катедрения** научен съвет на научното звено на катедра „**Полимерно инженерство**“, състояло се на **27 март 2018 г.**

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 04 октомври 2018 г. 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.

Благодарности

Настоящата дисертация е разработена при производство и изследвания на полимерни материали, предназначени за изделия за фармацевтичната и козметична промишленост, които са получени на технологично оборудване *Battenfeld HM 100/350* в предприятие "Химически продукти" ООД – гр. Ямбол. Изразявам благодарността си на всички колеги, подпомагали разработването на дисертацията.

Благодаря на научните си ръководители доц. д-р инж. Маргарита Натова и доц. д-р инж. Петър Велев за вниманието, с което подходи́ха към описаните в дисертационния труд изследвания. Изказвам специална благодарност на доц. д-р инж. М. Натова, която направляваше научната дейност, свързана с работата, за проявеното търпение при подготвянето на документа и за навременните съвети, които подпомогнаха написването на настоящия вариант на труда и преодоляването на различни организационни препятствия.

Изказвам специална благодарност на ръководителя на катедра "Полимерно инженерство" проф. д.н. инж. Н. Дишовски и на проф. д-тн Т. Владкова за вниманието, което проявиха към моята работа, за ценните съвети и доброжелателния анализ на работата ми.

Благодаря на всички присъстващи за това, че отложиха своите дела и присъстват в тази аудитория.

Изказвам сърдечната си благодарност и на всички членове на моето семейство, без ежедневната подкрепа на които този труд нямаше да бъде завършен.

УВОД

През последните години на 20-ти век и в първите две десетилетия на 21-ви век хилядократно се умножиха производството и потреблението на полимерни материали с разнообразно предназначение. Полимерите навлязоха в области, в които преди не са били толкова масово използвани, между които са електрониката, биотехнологиите, опазването на околната среда, здравеопазването и медицината. Този тип употреби предполагат използването не само на разнообразно напълнени конвенционални пластмаси, но и получаването на нови хибридни материали, неизвестни допреди няколко десетки години. От своя страна това доведе до необходимостта от използването не само на подобрени технологични режими във вече съществуващото оборудване за преработване на полимери, но и до задължението да бъдат разработени принципно нови технологични решения, които да дават възможност за изключително прецизно и точно контролируемо преработване на материалите. От теоретична гледна точка новите технологични решения изискват подробно и също толкова прецизно уточняване на конструкциите, което зависи изключително силно от процесите, извършващи се в тях, и което по обратен път ще даде възможност за подобряване на свойствата на получаваните полимерни продукти.

Съвсем доскоро такъв тип изследвания са провеждани само върху определен вид материали с опростена пространствена форма, защото това предполага опростяване и на теоретичните зависимости, които водят до стабилизиране на свойствата на продуктите. Досега има известни от литературата решения върху такива идеализирани продукти и описание на явленията, протичащи в тях по време на преработването им. Обаче преработването на полимери в продукти със сложна пространствена форма и микро- и наноразмерна морфология продължава да се извършва по метода на пробата и грешката, което води до огромна загуба на енергия и материален ресурс, при това с неизяснени изходни характеристики на продуктите. Очевидно е, че обичайното изпитване **на материалите**, от които са съставени преработените продукти, няма да доведе до значими практически резултати, тъй като изпитването на материала не е основание за извеждане на изводи **за продукта като цяло**, който при преработването получава специфични морфология и свойства.

В **първата глава** на дисертацията се прави литературен обзор, който резюмира известните до момента технически подходи към решаване на въпросите за подобряване на смесването при леене под налягане на полимерни материали. За целите на дисертацията бяха проучени монографии и статии, разглеждащи особеностите на преработването на полимери с различни варианти на леене под налягане, с които се постига повишаване на срязващото напрежение в стопилката. При анализа на литературните материали се подчертава, че конструирането на нови устройства изисква да се обърне специално внимание не само върху входящите характеристики на полимера и реологичните му особености, но и върху конструкционните изисквания, свързани с размерите и формите на леяковата система, на шприцформата и на производствената кухня. Само с отчитане на всички въздействащи фактори могат да се предвидят и минимизират ориентацията на полимерната стопилка, свиването и/или изкривяването на продукта след изработването му, както и видимостта на линиите на свързване на разделените потоци след обединяването им в производствената кухня. Въз основа на този обзор е изведена тезата, че подходът за въвеждане на импулсно леене под налягане може да се приложи при производството на неоцветени и перленооцветени полимерни продукти за козметичната и фармацевтична промишленост.

Стремежът на дисертационния труд е да аргументира **ТЕЗАТА**, че *преработването на полимерни материали в технологични продукти със сложна пространствена форма може да бъде подобро чрез импулсно подаване на стопилката с използване на принципно нови устройства към конвенционалните машини за леене под налягане*. В дисертацията се настоява на това, че е възможно използването в практиката на съвременен технологичен подход за импулсно подаване на стопилката. Този подход включва практически насочена програма за конструиране на устройство, позволяващо импулсно подаване на стопилката, и анализ и сравняване с помощта на термични, физични и механични методи за изпитване на свойствата на конвенционално и иновативно получени технологични продукти. В този смисъл дисертацията демонстрира как може да се адаптира и разшири един иновативен подход, като се обръща внимание на изследването на свойствата не само на самия полимер, но и на произведените от него продукти, които имат своята морфологична специфика.

ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННАТА РАБОТА

Стратегията на дисертацията **цели** след обобщаване на известните варианти за подобряване на леенето под налягане да разработи и развие технологично решение за импулсно леене под налягане на полимер, като се охарактеризират получените технологични продукти.

В тази връзка са поставени следните практически задачи:

1. Да се изведат **теоретичните предпоставки** за разработване на основните и най-важни методи и техники за производство и за изучаване на получените полимерни технологични продукти.
2. Да се изследват морфологията и свойствата на **продукти, получени по** конвенционален метод за леене под налягане.
3. Да се изследват морфологията и свойствата на **продукти, получени след** въвеждане на импулсно подаване на стопилка при леене под налягане.
4. Да се сравнят **результатите**, получени при изпитване на преработените в продукти полимерни материали, и въз основа на тях да се изтъкнат възможностите, които предоставя новата техника за преработване.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

В тази част от дисертацията са описани материалите и методите за изпитване, които са подходящи за изучаване на термични, физични и механични свойства на полимери полимери и технологични продукти и могат да охарактеризират не само обема на продукта (съгласно стандартите за изпитване), но и повърхността, разположена в заваръчните линии на стопилката и далече от тях.

1. Материали и методи за изпитване

1.1. Материали и пробни тела за изпитване

Сериите продукти за изпитване са получени от две различни марки полипропилен, предназначени за леене под налягане: марка *Borealis RJ901MO* и марка *Ineos 450-HP90*.

Всички изпитвания са проведени в стайна въздушна среда (с изключение на диференциалната сканираща калориметрия – изпитванията са в инертна среда) на компютризирани лабораторни изпитвателни машини. Като правило измерванията се провеждат при температура на околната среда (23 ± 2) °C и относителна влажност (55 ± 2) %.

Стандартните пробни тела за макромеханични изпитвания във формата на двустранни лопатки са изрязвани директно от произведените полимерни продукти, като са спазени изискванията на EN ISO 3167:2014 за условията на методологично-ориентираните стандарти за изпитване.

1.2. Методи за изпитване

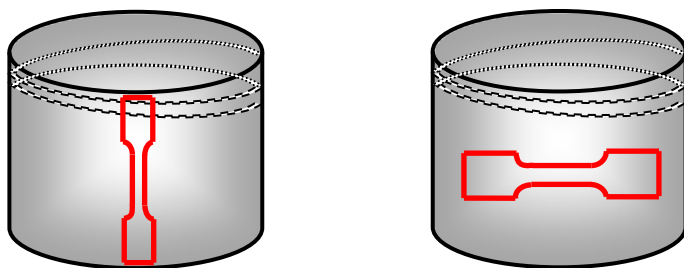
Тъй като до момента не съществуват утвърдени държавни стандарти за провеждане на изпитвания в различни части на произведени полимерни продукти, с изключение на по-общите стандарти за изпитване на якостни показатели, са използвани специфични методики за провеждане на изпитвания на летите под налягане полимерни технологични продукти. С тяхна помощ е извършено сравняване на резултати, получени от участъци, които се намират непосредствено в областта на свързване на полимерните потоци (в съединителните или заваръчните линии), и такива от участъци, намиращи се далеч от тези линии. Така става възможно да се сравняват промените в някои реологични, физични и механични показатели, с които да е възможно разграничаване на различни участъци от продуктите и оценяване на качеството им при промяна в технологичния цикъл при леене под налягане.

Бяха разработени кратки методики за провеждане на изпитванията с помощта на съвременни физико-химични методи, понастоящем достъпни в нашата страна. Най-важните между тях са изпитванията с наноиндентация, с широкоъглово рентгеново разсейване и с диелектрична спектроскопия на полимерите, с които се получава информация за морфологията и надмолекулната структура на полимерните материали в различни участъци от получаваните полимерни продукти.

Изпитванията за постигане на целта на дисертацията са проведени в съответствие с поставените задачи, на два последователни етапа:

- **преди** включване на конструираното ново устройство и
- **след** включването му в производствения цикъл, както и с участие на полимерни материали с включени добавки – оцветители за подобряване на естетичното възприятие на продуктите.

Според размерите на произведените продукти пробните тела за макромеханично изпитване на якостни показатели са изрязвани директно от стените и дъната им, както е показано на **фигура 1**. За всички произведени продукти пробните тела са изрязвани така, че работният им участък да се намира в областта на съединителните линии на потоците и за сравнителни цели – далече от тях.



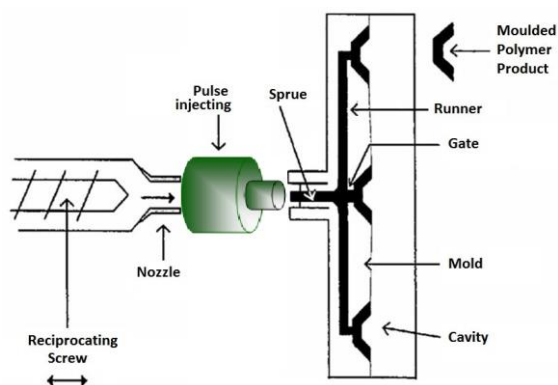
Фигура 1. Пробни тела за изпитване от флакони с кръгла форма

За диференциалната сканираща калориметрия, термогравиметричния анализ, наноразмерното изпитване, рентгеноструктурния анализ, и диелектричните свойства пробните тела са изрязвани също от изработените серии без да имат определена форма и размер, като се спазва само размера на държачите на използваните прибори за изпитване.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

1. Подобряване на технологичния режим с устройство за импулсно леене под налягане

Въз основа на проведения анализ на литературните данни са охарактеризирани възможностите, които дават някои технологични подобрения за интензифициране на теченето в оборудването за леене под налягане на изделия от пластмаси. Такава възможност е използвана в практиката при конструиране, изработване, монтиране и адаптиране на устройство, което позволява импулсно подаване на полимерна стопилка от шнека към шприцформата на машината за леене под налягане. Схематично на **фиг. 2** е представено разположението на новото устройство за импулсно леене под налягане в производствената система.



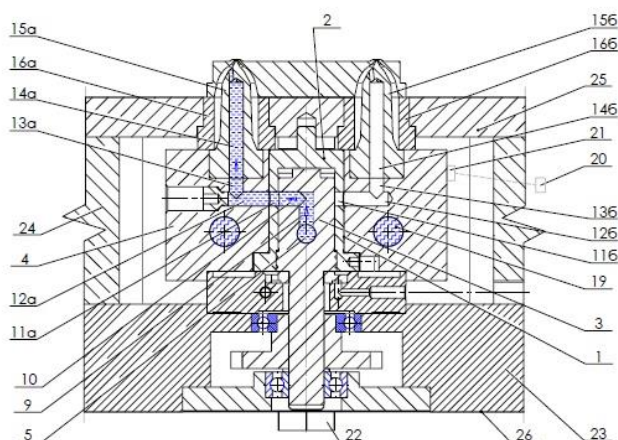
Фигура 2. Разположение на устройството за импулсно леене под налягане

В него се създават два потока, които се движат последователно и възобновяемо с цел получаване на моментни вътрешни потоци. По този начин се създава постоянен натиск (постоянно налягане) с непрекъснат преход от компресията на единия поток към компресията на втория поток. По този начин по време на процеса на затвърдяване в полимерната стопилка се получава област на течение със срязване. В резултат на такова осцилиращо срязване се очаква получаване на надмолекулна структура, ориентирана еднакво по посока на оста.

2. Конструкция на устройство за импулсно леене под налягане

Основното предположение е, че конструкцията може да бъде подобрена чрез обръщане на посоката на течение на стопилката, тъй като по-дебелите секции не трябва да се втвърдяват преди уплътняване на по-тънките секции. В такива случаи стандартната посока в конструирането е да се увеличи номиналната дебелина на формувания продукт, така че да се отстрани необходимостта от съществуването на по-дебели части в определени области. Изисква се и минимален ъгъл на наклона на стените на обемни полимерни продукти, който се прилага съгласно препоръките на доставчиците на материал. Всички тези теоретично известни предпоставки и конструкционни зависимости са взети предвид при конструиране на устройството за

импулсно леене под налягане – **фигура 3**. Създаден е полезен модел, който е монтиран и апробиран на машината за преработване.



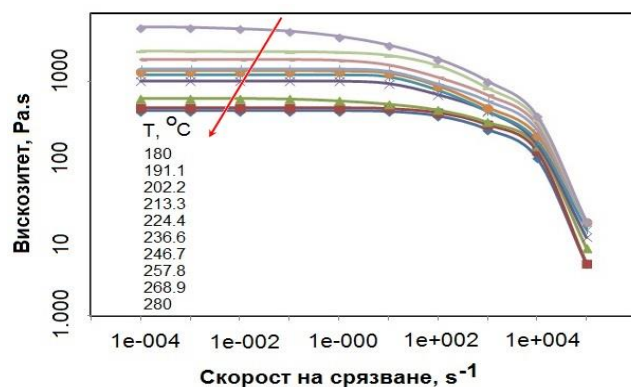
Фигура 3. Полезен модел на устройство за импулсно подаване на стопилка при леене под налягане

По своята същност полезният модел представлява устройство за прекъснато, наречено импулсно, леене на полимерни изделия, което се монтира разглобяемо към неподвижната част на шприцформата. В него се формират два последователно сменящи се импулсни потока на стопилката към кухината на машината.

3. Режим на леенето под налягане

Заваръчните линии в стопилката възникват поради наличието на напредващи фронтове от разделени по различни причини входящи потоци. При наличието на два последователно сменящи се входящи потока в устройството за импулсно леене температурата на междинната повърхност между сливащите се потоци няма да спадне съществено поради наличието на силна взаимна дифузия между двата входящи потока. Затова не е необходимо да се повишат температурата на стопилката и времето на задържане във формата, тъй като едновременно с увеличеното срязване вискозитетът намалява (виж **фигури 4 и 5**). По тези причини апробирането на устройството за импулсно леене протече без промени в технологичния режим на леене под налягане в управляващия софтуер.

В **таблици 1 и 2** са представени важни технологични показатели, към които е адаптирано устройството за импулсно леене под налягане.



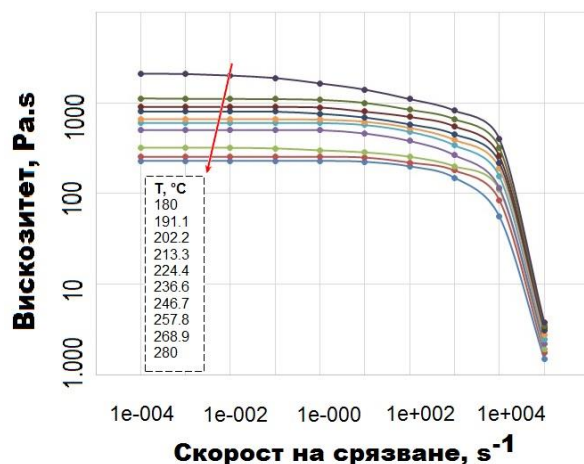
Фигура 4. Вискозитет на стопилката при различни температури без устройство за импулсно леене под налягане

Таблица 1. Режим на леене под налягане на полипропилен *Borealis*

Условия	Без устройство	С устройство за импулсно подаване на стопилката
Температура на встъкляване	-13.5 °C	-13.5 °C
Температура на стопилката	230.09 °C	230.15 °C
Температура във фронта на стопилката	230.16 °C	230.15 °C
Температура на формата	25 °C	25 °C
Време на запълване	0.56 s	0.56 s
Време на задържане на налягането	5.57 s	5.57 s
Налягане на впръскване	29.69 MPa	29.69 MPa
Средно време на охлаждане	3.15 s	3.147008 s
Средно време на цикъла	8.71 s	8.71 s
Сила на затваряне в направление x	15.35 Tonne	15.45 Tonne
Сила на затваряне в направление y	10.84 Tonne	10.90 Tonne

Таблица 2. Режим на леене под налягане на полипропилен *Ineos*

Условия	Без устройство	С устройство за импулсно подаване на стопилката
Температура на всгъгляване	-12.4 °C	-12.4 °C
Температура на стопилката	230.143402	230.143307
Температура във фронта на стопилката	230.156601	230.153305
Температура на формата	29 °C	29 °C
Време на запълване	0.559619 s	0.559600 s
Време на задържане на налягането	5.57 s	5.57 s
Налягане на впръскване	29.688690	29.688690
Средно време на охлаждане	7.416633 s	7.416633 s
Средно време на цикъла	12.98 s	12.99 s
Сила на затваряне в направление x	10.8400 Tonne	10.8400 Tonne
Сила на затваряне в направление y	5.0100 Tonne	5.0107 Tonne

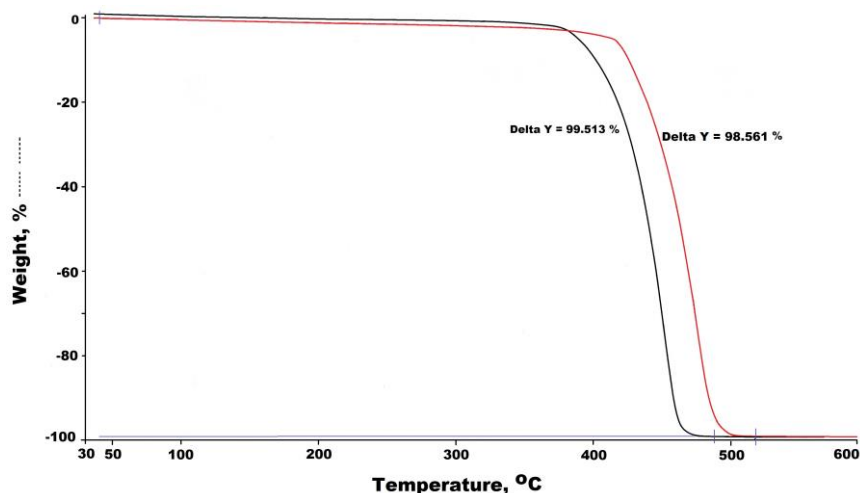


Фигура 5. Вискозитет на стопилката при различни температури с устройство за импулсно леене под налягане

Вискозитетът при различни температури на стопилката без и с импулсно леене под налягане е представен на **фигури 4 и 5** и е взет от управляващия софтуер на машината в зависимост от скоростта на срязване. При преработване по метода на леене под налягане понижаването на вискозитета е обичайно явление. Големината на това намаляване е функция на оригиналния размер на молекулата и на създадената при преработването скорост на срязване. Предвид факта, че въвеждането на новото устройство за импулсно подаване на стопилка увеличава скоростта на срязване, напълно логично е сериозното понижаване на вискозитета.

4. Термогравиметричен анализ

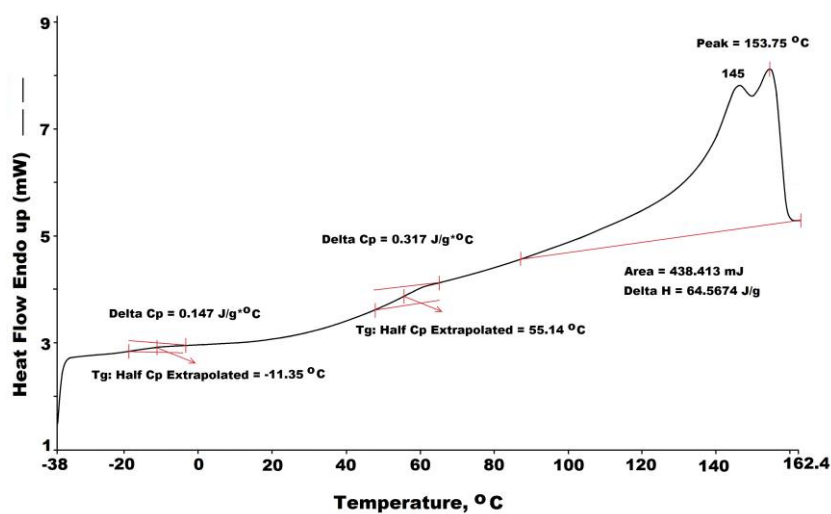
Термогравиметричният анализ на импулсно лети проби, представен на **фигура 6**, показва най-съществена разлика в пепелното съдържание при проби от прозрачни нехомогенни изделия и от бели хомогенни изделия, което очевидно се дължи единствено на количеството вложен оцветител.



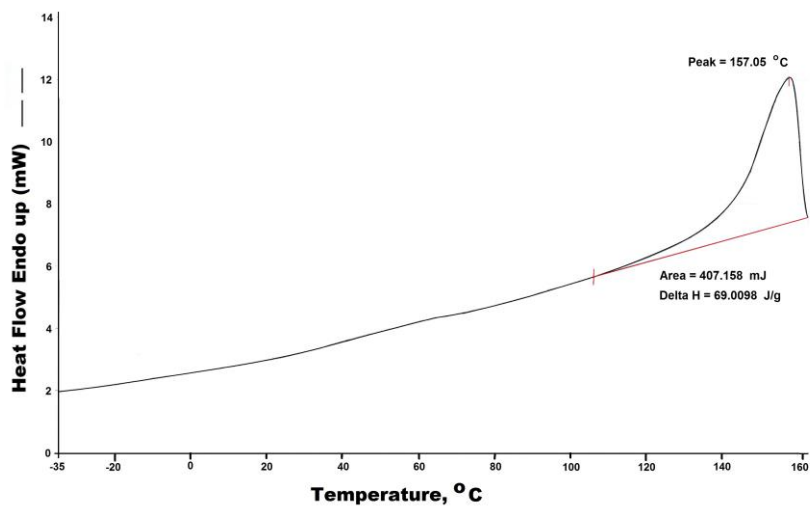
Фигура 6. Термогравиметричен анализ на импулсно лети прозрачни и бели изделия

5. Диференциална сканираща калориметрия (DSC)

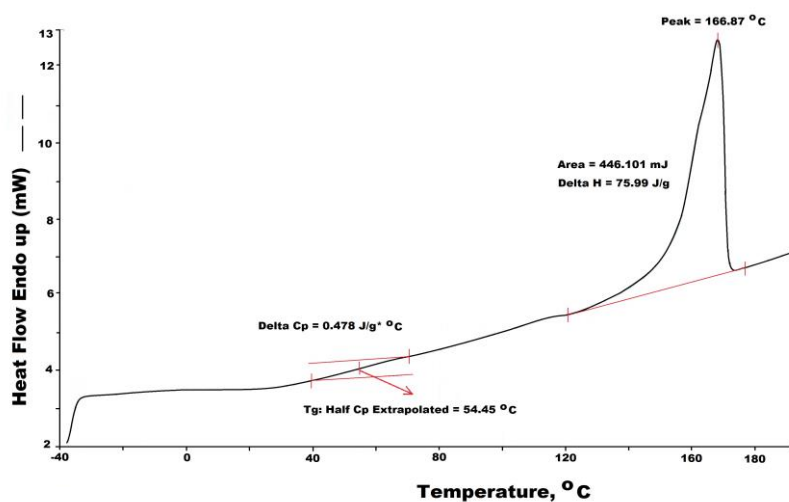
За постигане на целта на дисертацията с диференциална сканираща калориметрия са анализирани полимерни проби от импулсно излят под налягане материал. Характерното поведение на материалите е представено на **фигури 7 до 9**.



Фигура 7. DSC термограма на импулсно лети прозрачни нехомогенни изделия



Фигура 8. DSC термограма на импулсно лети тъмни перлени нехомогенни изделия



Фигура 9. DSC термограма на импулсно лети бели хомогенни изделия

Обработените резултати от DSC анализа на изпитваните проби са представени в Таблица 3.

Таблица 3. Резултати от DSC анализа на представителни проби от импулсно лети проби

Проба	Температура на топене, T_m , °C	Температура на кристализация, T_c , °C	Температура на встъкляване, T_g , °C	Енталпия на топене, ΔH , J.g ⁻¹
Прозрачни изделия, заваръчни линии	149.43	121.51	-13.26	67.42
Перлени изделия, заваръчни линии	157.05	125.71	-11.91	69.00
Бели изделия, далече от заваръчните линии	165.73	126.38	-7.55	76.00

От DSC резултатите се вижда, че в случая с импулсно лети изделия поведението на кристалния материал се характеризира със слабо нарастване на обема при температурата на топене поради аморфизиране на материала. При това се наблюдава промяна на наклона на кривата обем-температура при определена специфична температура, представена на **фигури 7 – 9**.

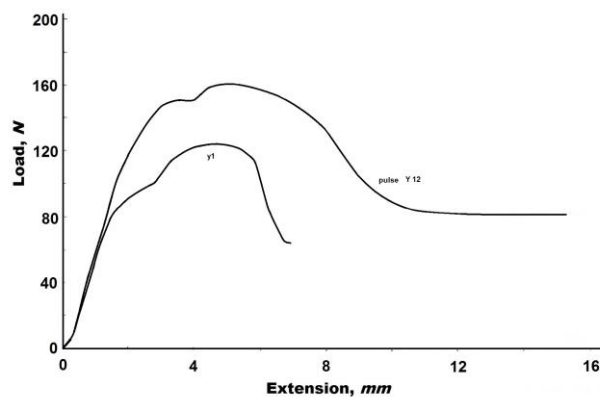
Резултатите от DSC анализа на пробите показват съществено изменение на температурата на топене и температурите на кристализация при изделията от полипропилен с добавен перлен оцветител в сравнение с чистия полипропилен, което най-вероятно се дължи на индуцирано от оцветителите допълнително структуриране на композитните материали.

6. Макромеханично изпитване на якост на опън

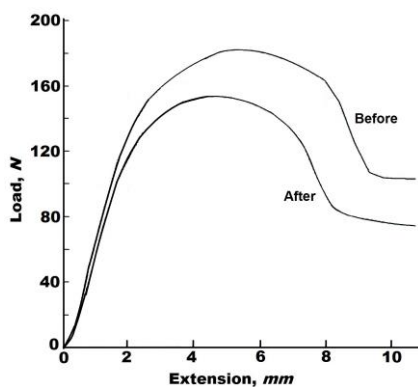
За изясняване на механичното поведение изпитванията на произведените полимерни продукти отново следват поставените в дисертацията задачи:

- изпитване на технологични изделия, произведени на **конвенционална машина** за леене под налягане;
- изпитване на технологични изделия, произведени на машина за леене под налягане **с допълнително включено устройство за импулсно леене**.

Марките полипропилен, които са използвани за изпитванията, са предназначени за леене под налягане на изделия със сложна конфигурация и със значителни разлики в размерите на стените и ъглите в различните посоки. За да се минимизират тези различия, технологичните продукти са изпитани, като са сравнявани различни части на едно и също изделие. На **фигури 10 и 11** са представени резултати от осреднените изпитвания на изследваните продукти.



Фигура 10. Диаграма напрежение-деформация на прозрачен полипропилен *Borealis* преди и с импулсно леене под налягане



Фигура 11. Диаграма напрежение-деформация на перлен полипропилен *Borealis* преди и с импулсно леене под налягане

Трябва да се подчертае категорично установения факт, че дефектите се намират основно в изделията, произведени без устройство за импулсно леене, в точките, намиращи се най-отдалечено от разпределителните леяци и в стените на изделията.

Таблица 4. Размери на технологични продукти *Borealis*, произведени без и с импулсно леене под налягане

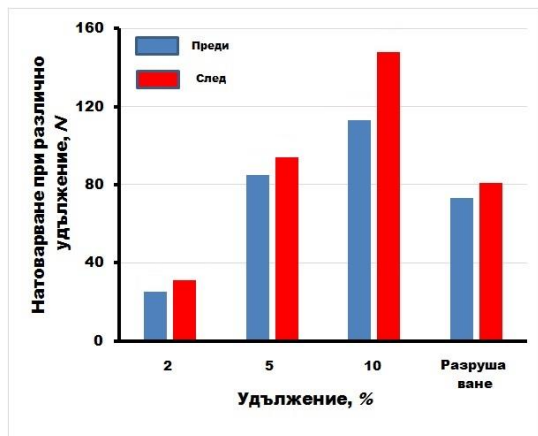
Показател	Без устройство за импулсно леене	С устройство за импулсно леене
Средна дебелина на стената, <i>mm</i>	0.88 ± 0.0012	0.89 ± 0.0006
Средна височина на стената, <i>mm</i>	5.22 ± 0.053	5.25 ± 0.036
Средна дебелина на дъното, <i>mm</i>	0.87 ± 0.0025	0.88 ± 0.0008
Среден диаметър на дъното, <i>mm</i>	96.5 ± 0.025	96.5 ± 0.025
Плътност на изделието, стена, <i>kg/m³</i>	905.15 ± 0.0025	905.3 ± 0.0015

Плътност на изделието, дъно, kg/m^3	905.07 ± 0.0015	905.28 ± 0.001
Маса на изделието, g	19.3 ± 0.007	19.3 ± 0.004

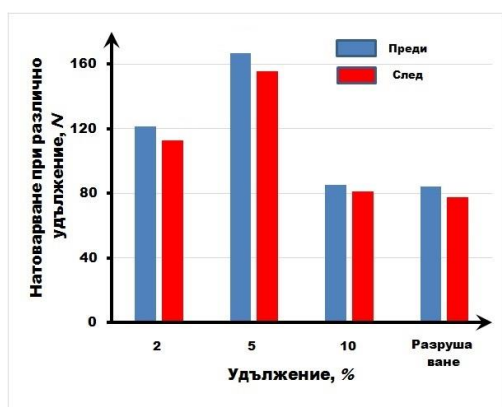
Съвсем очевидно е, че представените на **фигури 10 и 11** резултати не могат лесно да бъдат сравнявани. Затова е извършено нормализиране на стойностите, които са представени като зависимости на натоварванията, при които се получават фиксирани стойности на относителното удължение (2, 5 и 10 %) и пълно разрушаване на пробните тела, представени на **фиг. 12 и 13**. Така много ясно се разграничават по-добрите резултати и могат да се направят изводи за поведението на материала и за влиянието, което оказва използването на импулсно леене под налягане.

Сравняването на резултатите от изпитванията на опън на продукти, получени по двата сравнявани технологични метода, показва, че макар разликите в якостите на опън да не са големи, при произведените с импулсно подаване на стопилката изделия се наблюдава повишаване на якостта с от 7.5 % до 12.5 %. Сравняването на относителните удължения в точката на максимална якост, взети от дъната, показва, че импулсно летите пробни тела са по-добри с от 4.5 до 6 %, а пробните тела от стените – с 4 % до 5.5 %.

Получената при макроскопските изследвания ефективна коравина на импулсно летите материали надвишава стойностите на конвенционално получените продукти с 8 – 10 %.



Фигура 12. Нормализирани стойности на диаграмата напрежение-деформация на дъна на прозрачни изделия *Borealis*, без и с импулсно леене под налягане



Фигура 13. Нормализирани стойности на диаграмата напрежение-деформация на дъна на перлени изделия *Borealis*, без и с импулсно леене под налягане

За допълнително сравняване на показателите на изделия, произведени без и с импулсно леене под налягане, е разгледано съотношението на якостите на опън, когато пробните тела са взети от дъното и от страничната стена на един и същ продукт. При продуктите, получени с устройство за импулсно леене, съотношението на якостта на опън на дъното към тази на стената е значително по-постоянно, което се вижда и от представените в **Таблицы 5 и 6** резултати.

Таблица 5. Съотношение на якостите на дъно и стена при изделия, получени без устройство за импулсно леене

Вид изделия	Якост на опън дъно, МПа	Якост на опън стена, МПа	Съотношение на якостите на опън дъно/стена
Прозрачни изделия в свързващите линии	22.9	20.75	1.1
Бели хомогенни изделия, 400 ml, далече от свързващите линии	17.84	16.7	1.1
Бели изделия, 400 ml, в свързващите	17.84	14.2	1.25

Вид изделия	Якост на опън дъно, МПа	Якост на опън стена, МПа	Съотношение на якостите на опън дъно/стена
линии			
Бели изделия, 100 ml, в свързващите линии	18.8	16.26	1.16
Бели изделия, 180 ml, в свързващите линии	15.66	14.28	1.1
Бели изделия, 100 ml, далече от свързващите линии	18.20	14.61	1.25
Бели изделия, 180 ml, далече от свързващите линии	18.48	16.04	1.15

Таблица 6. Съотношение на якостите на дъно и стена при изделия, получени с устройство за импулсно леене

Вид изделия	Якост на опън дъно, МПа	Якост на опън стена, МПа	Съотношение на якостите на опън дъно/стена
Перлени изделия <i>Borealis</i> , далече от свързващите линии	27.84	21.225	1.3
Прозрачни изделия <i>Borealis</i> , далече от свързващите линии	28.425	23.2	1.25
Прозрачни изделия <i>Ineos</i> , далече от свързващите линии	21.63	16.825	1.28

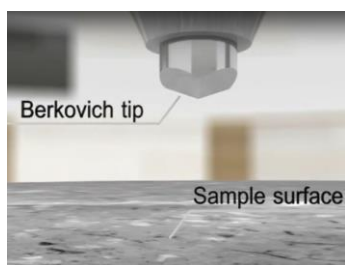
От якостните резултати и от **Таблицы 5 и 6** се вижда, че при включване на устройство за импулсно леене в процеса на преработване се постигат приблизително постоянни резултати – висока якост на съответните показатели за дъно и за стена, които същевременно имат и постоянни съотношения помежду си. Тези взаимни съотношения са постоянни независимо от типа на използвания полимер – валидни са и за двата типа полипропилен. Това означава, че подобряването на механичните свойства в различните части на продукта е резултат единствено от подобряването в конструкцията на технологичното оборудване, с което се интензифицира теченето в леяковата система и в шприцформата.

7. Изпитване на полимерни материали с експерименти на наноиндентация

7.1. Изпитвания с наноиндентация на различни части от продукти, получени с конвенционално леене под налягане

Когато се разглежда механичното поведение на граничните слоеве на стопилката в микро- и нанокристални полимерни материали, се установява голямо разнообразие от възможни ориентации на кристалите. Чрез изследване на наноразмерно ниво на свойствата на тези граници в полукристален материал, какъвто е полипропиленът, може да се получи определено разбиране за наномеханичното поведение на създадените по време на преработването морфологични структури.

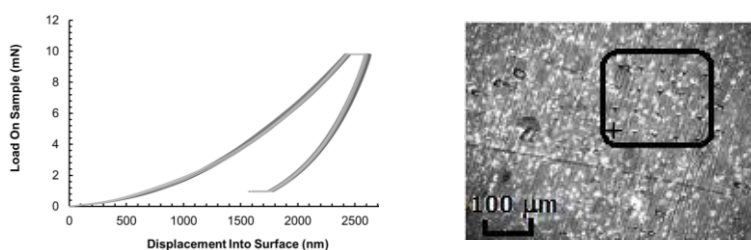
Преработените в продукти полимери са нехомогенни на микро- и нано- ниво и за наномеханичното изследване на отделни техни части могат да бъдат използвани сравнително по-ниски натоварвания. С цел да се сравнят свойствата на различни части, намиращи се близо до и далеч от съединителните линии, е приложена специфична програма и са получени кривите на проникването в зависимост от комбинираното натоварване-разтоварване. Намаляване влиянието на вискозоеластичните пост-ефекти е постигнато чрез подходящо спиране между натоварването и разтоварването – **фиг. 19** на стр. 26. Така е изследвана наномеханичната реакция на пробното тяло за получаване на информация за наномеханичните твърдост и комплексен модул на еластичност. Общата контактна коравина, S , е определена от наклона на горната част на кривата на разтоварване (**фиг. 19**). Кривите натоварване-разтоварване/проникване са получени с инструментални изпитвания с диамантен накрайник тип *Berkovich* – **фиг. 14**.



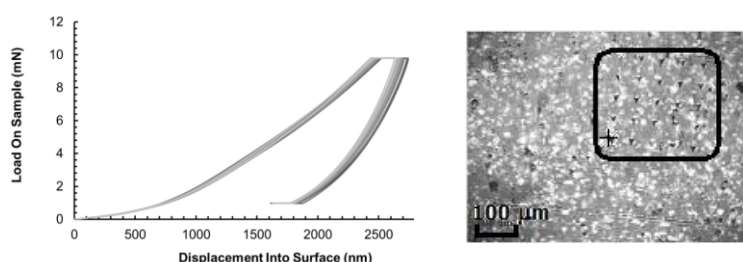
Фигура 14. Диамантен накрайник тип *Berkovich*

С цел по-точен статистически анализ са проведени определен брой индентационни изпитвания, разположени на определена площ около линията на свързване на потоците. За всяко пробно тяло е проведена и друга серия от наноиндентации, които са подредени по продължение на заваръчната линия. Въз основа на измерените криви натоварване-проникване са изчислени модулите на еластичност при наноиндентация и нанотвърдостта за всяка проба и за сравнение в **Таблица 7** са представени средните им стойности. Контактната площ е определена след внимателно калибриране на геометрията на наноиндентационния накрайник с еталонно пробно тяло. Нанотвърдостта, H_{IT} , и наноиндентационният модул, E_{IT} , са сравнени с макромеханичните характеристики на самия материал, получени при натоварване на опън на пробни тела от същите опаковки като тези, използвани за изпитване с наноиндентация.

Фигури 15 и **16** показват данните натоварване-проникване за два представителни наноиндентационни експеримента по повърхността на пробни тела от полипропилен, получени с конвенционално лееене под налягане. Увеличението на образа на отпечатъка е $\times 250$ пъти.



Фигура 15. Крива натоварване-проникване и 25-образен отпечатък за проба далече от линиите на свързване на потоците



Фигура 16. Крива натоварване-проникване и 25-образен отпечатък за проба близо до линиите на свързване на потоците

От данните в **Таблица 7** може да се направи изводът, че има слабо понижаване на механичните свойства за пробно тяло с нехомогенности (от областите, близо до линиите на свързване на потоците). Резултатите, обаче, показват незначителна нехомогенност по цялата наноиндентационна площ. **Фигура 17** показва промяната на механичните свойства за двете пробни тела в по-широка област – по заваръчната линия. Нанотвърдостта на продуктите се променя в зависимост от положението на изпитваното пробно тяло и очевидно нехомогенностите я променят. Установено е, че началото на пластичността не е много различно по продължението на различни части на пробните тела.

Таблица 7. Среден локален наноиндентационен модул, нанотвърдост и якостни свойства на проби, получени с конвенционално леене под налягане

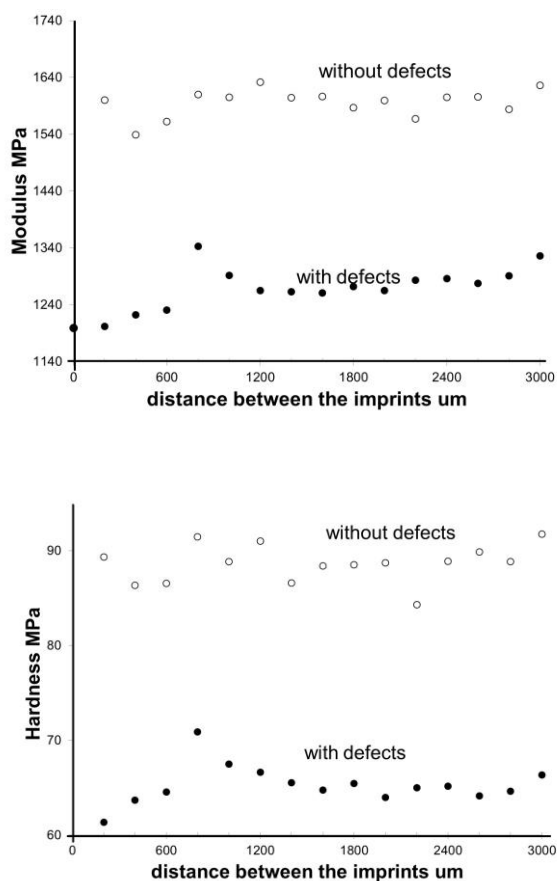
Проба	E_{IT} , MPa	Станд. откло- нение, MPa	H_{IT} , MPa	Станд. откло- нение, MPa	Модул при якост на опън, E_{tens} , MPa	Ефектив на коравин а, S_{TenEff} , MPa $\times$ mm
Хомогенна	1392	40	77	3	404.43	426.27
Нехомогенна	1290	34	72	1	356.59	392.25

Проведеното съпоставяне на резултатите, получени при макро- и наноразмерните изпитвания, трябва да се възприема като комплексен показател за постпроизводствените свойства на изделията. И при двата вида изследвания разликите в абсолютните стойности се дължат на ефекта на преработването, контролиращ механизма на усилване и предизвикващ аморфизиране. Ефективната макроскопска коравина, S_{eff} , на хомогенен полимер превишава коравината на нехомогенните пробни тела с $8 \div 10 \%$ (дясната колона на **Таблица 7**).

Освен това трябва да бъде отбелязано, че модулът на еластичност, измерен чрез наноиндентационната техника, е много по-висок (между 3 и 4 пъти) от този, получен при изпитване на опън.

7.2. Изпитвания с наноиндентация на различни части от продукти, получени с импулсно подаване на стопилката

При формувани чрез леене под налягане продукти могат да се видят различни ориентации на слоевете на стопилката благодарение на добре познатото "фонтанно течение" във формуващите кухни, където веригите в кухнята приемат "фонтанно" разпределение, аналогично на течащата стопилка. Тази ориентация във формуващото оборудване прави някои участъци в леяковата система неподредени и с понижена яркост, което е особено показателно при оцветени кристални полимерни материали. Такива различия в свойствата на полимера водят до значително намаляване на концентрацията на използвания пигмент, наблюдавани и в нашите случаи (фиг. 18).



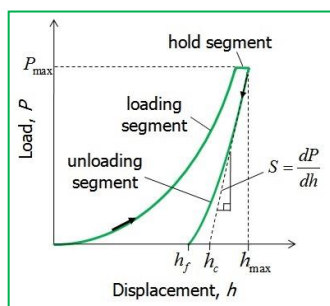
Фигура 17. Промени в наноиндентационните модул на еластичност и твърдост по продължение на заваръчната линия:

плътни кръгчета –пробни тела в заваръчната линия,
празни кръгчета –пробни тела далече от заваръчната линия



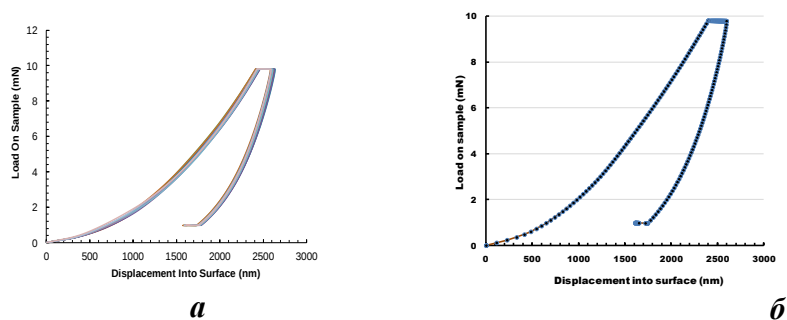
Фигура 18. Визуални дефекти в лети под налягане продукти

Трансформираните технологии за производство на полимерни продукти обикновено включват нови етапи в преработването на стопилката, които се очаква да променят структурата на полимера и чрез нея – крайните свойства на материала. При изследванията на импулсно произведени продукти нанотвърдостта и модулът на еластичност близо до заваръчната линия са сравнени с получените макромеханични характеристики на самия материал чрез прилагане на натоварване на опън върху проби от същите технологични продукти като тези, подложени на изпитване с наноиндентация. Използваната процедура за оценяване на импулсното леене под налягане чрез наноиндентация включва натоварване до 10 mN , задържане на индентора при максималното натоварване за 10 s , разтоварване до 1 mN и накрая пълно извеждане на индентора извън изпитваната проба – **фиг. 19**.

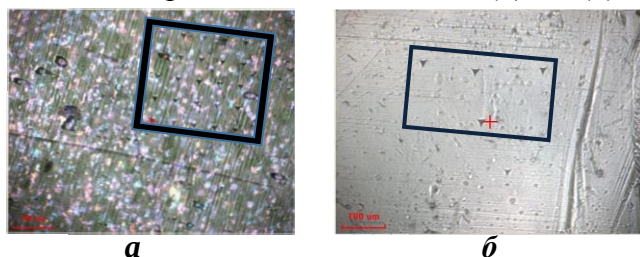


Фигура 19. Използвана специфична програма за инструментални изпитвания с наноиндентация

При използването ѝ отговорът на проникването при натоварване се очаква да бъде по същество линейно с наклон, определен от еластичните свойства на полимера. В горната част на разтоварването измерената крива разтоварване-проникване всъщност представлява чисто еластичният отговор на материала.



Фигура 20. Криви натоварване-проникване за проби *Borealis*, получени далече от линиите на свързване на потоците без (а) и с (б) импулсно подаване на стопилката



Фигура 21. Снимки на проби *Borealis* далече от линиите на свързване на потоците без (а) и с (б) импулсно подаване на стопилката

Фигури 20 и 21 представят данни за кривите натоварване-проникване и действителните образи за представителни експерименти на наноиндентация за проби, произведени без и с импулсно подаване на стопилката. Максималната дълбочина на проникване е до $3 \mu m$, увеличението е $\times 250$ пъти.

От данните, представени в **Таблица 8**, може да бъде заключено, че и при импулсното леене под налягане има слабо понижаване на механичните свойства за проби, намиращи се близо до линиите на свързване на стопилката. Резултатите показват слабо понижаване в областта с размери 1200×1200 , което е по-ясно изразено за проби близо до линиите на свързване.

Таблица 8. Изчислени наноиндентационни твърдости и модули на еластичност, сравнени с макромеханични свойства на проби *Ineos* и *Borealis*, получени без и с импулсно подаване на стопилката

Мярка Продукт		E_H , MPa	Стандартно отклонение, MPa	H_H , MPa	Стандартно отклонение, MPa	Модул при якост на опън, E_{tens} , MPa	Ефективна коравина, $S_{TensEff}$, MPa $\times$ mm
Ineos	Стена	1129	58	55	4	404	426
	Дъно	1290	34	72	1	413	392
Ineos	Стена	933	11	47	1	347	356

с импулсно леене	Дъно	1392	40	77	3	431	426
Borealis	Стена	1003	43	54	3	328	295
	Дъно	1147	13	55	1	385	366
Borealis с импулсно леене	Стена	1103	23	60	1	316	278
	Дъно	1133	31	56	3	380	327

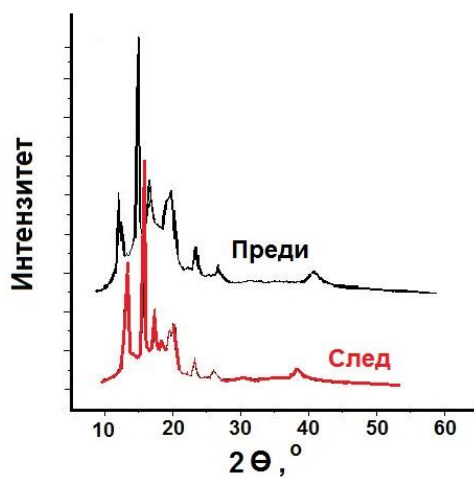
Известно е, че полипропиленът е полукристален полимер и може да се приеме като двуфазна система. В най-простия случай присъщата микроразмерна твърдост на аморфната фаза е значително по-ниска от тази на кристалната и клони към нула. Увеличаващият се преход към аморфна природа в изследваните от нас полипропиленови продукти е доказан чрез дифракцията на рентгенови лъчи и се дължи на импулсното леене под налягане. Тъй като нанотвърдостта е свързана с опаковката на веригите в кристалите, може да се очаква промените в полиморфен тип полимер, какъвто е полипропиленът, да повлияят върху здравината на междумолекулните сили и следователно върху нанотвърдостта, която при изследваните от нас продукти намалява с понижаване на кристалността.

Отдавна се смята за установена експерименталната връзка между микротвърдостта и модула на еластичност и/или напрежението на пластично провлачване за полукристални пластмаси, формувани чрез леене под налягане. Съгласно класическата теория на полимерната пластичност, очакваната твърдост при индентация трябва да бъде приблизително равна на три пъти напрежението на провлачване. Следователно, може да очакваме такава връзка, макар и с определена разлика в съотношението (микротвърдост/напрежение на провлачване ~ 3) поради промяна в съотношенията на участващите аморфна и кристални фази.

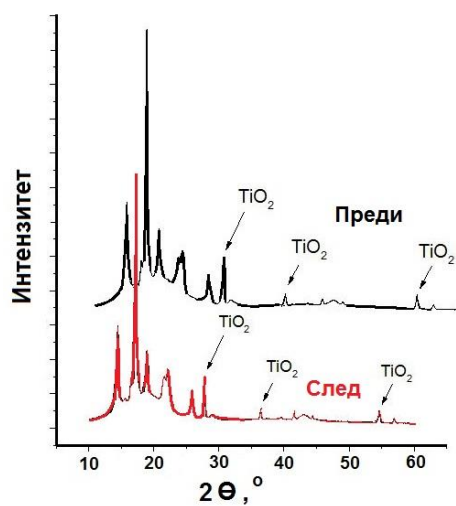
8. Рентгеноструктурен анализ на пробни тела от полипропилен

При рентгеноструктурен анализ на твърди системи с подредено разположени макромолекули вълните се усилват и/или интерферират за получаване на типичните дифракционни пикове, което позволява събирането на кристалографска информация да се свърже с морфологията на системата. От наблюдаваните интензивности на дифракционните пикове е възможно и лесно да се реконструира триизмерната електронна плътност и високоразделителната кристална структура на системата.

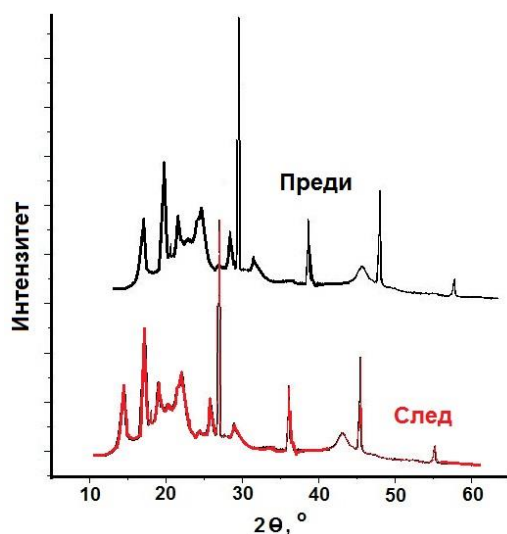
Широкоъгловото рентгеново разсейване е използвано за изследване на кристалната структура на полипропиленовите пробни тела, получени преди и след използване на импулсно леене под налягане, като са снети рентгенограми на всички пробни тела близо до и далече от линиите на свързване на потоците от стопилка. Като характерни за рентгеноструктурното поведение на изследваните материали на **фигури 22 до 24** са представени някои от тях.



Фигура 22. Рентгеноструктурен анализ на прозрачни изделия без и с импулсно леене под налягане



Фигура 23. Рентгеноструктурен анализ на бели изделия без и с импулсно леене под налягане



Фигура 24. Рентгеноструктурен анализ на перлени изделия без и с импулсно леене под налягане

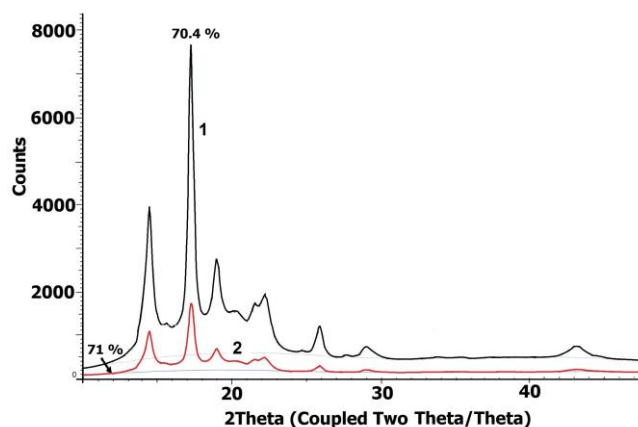
Въз основа на получените от рентгеноструктурния анализ данни са изчислени основните параметри на кристалната решетка на изпитаните пробни тела и в **Таблица 9** са представени изчислените стойности на степените им на кристалност. От таблицата се вижда, че част от пробните тела притежават доста висока степен на кристалност – от 66 % до 80 %, което предопределя техните механични свойства на твърди и крехки материали. Впечатление прави пробата от *Borealis* перлени изделия, далече от съединителните линии, получени с устройство за импулсно леене, която е с най-ниска степен на кристалност – 50.9 %. Въз основа на проведените рентгеноструктурни изпитвания може да се направи изводът, че тези изделия притежават най-балансираните физични свойства между всички изследвани проби.

Известно е, че с понижаване на кристалността настъпват допълнителни ефекти, между които са понижаване на устойчивостта към пълзене, на топлинно и якостно пукнатинообразуване, понижаване на свиването при преработване. Аморфизираните полимери могат по-лесно да се преработват, изискват по-лесно постижимо контролиране по време на преработването, преминават по-малки обемни промени при топене или втвърдяване и се свиват и изкривяват по-слабо от кристалните при преработването. С повишаване на температурата те се топят по-плавно, като остават меки докато абсорбират определено количество топлина и преминават по-плавно в нисковискозна течност. Поради всички тези последствия от промяната в морфологията при преработване с импулсно леене полимерните продукти имат по-стабилни и постоянни във времето свойства във всичките си части, независимо от пространственото им разположение спрямо леяковата система.

Таблица 9. Параметри на елементарната клетка и степен на кристалност

Проба	A, Å	B, Å	C, Å	Степен на кристалност, %
Прозрачни изделия в съединителните линии, стена	6.69	20.76	6.526	66.2
Прозрачни изделия в съединителните линии, дъно	6.68	20.78	6.523	66.2
Бели изделия далече от съединителните линии, 400 ml, стена	6.7	20.769	6.524	75.1
Бели изделия далече от съединителните линии, 400 ml, дъно	6.69	20.77	6.524	72.0
Перлени изделия в съединителните линии, 400 ml, капак	6.693	20.761	6.525	80.0
Прозрачни изделия в съединителните линии, 100 ml, капак	6.68	20.755	6.523	67.0
<i>Borealis</i> перлени изделия далече от съединителните линии, с импулсно леене, дъно-стена	6.68	20.756	6.524	50.9
<i>Borealis</i> изделия далече от съединителните линии, с импулсно леене, дъно-стена	6.66	20.771	6.525	62.0
<i>Borealis</i> , чист полимер	6.65	20.77	6.525	89.2
<i>Ineos</i> , чист полимер	6.66	20.78	6.525	84.4

Проведеното графично сравняване на резултати без и с включване на устройство за импулсно леене, представено на **фигура 25**, е значително по-удобно за доказване на аморфизирането на полимера.



Фигура 25. Степен на кристалност преди (1) и след (2) включване на устройството за импулсно леене

9. Диелектрични свойства

За целта на дисертацията са изучени диелектричните свойства на импулсно летите продукти, което дава възможност за развитие на методите за анализ и контрол на технологичния процес и за решаване на важната технологична задача за управляване на теченето на полимерната стопилка в канала на машината.

Резултатите от изпитване на диелектричните свойства на представителни проби, показани в **Таблица 10**, показват много слабо изменение при пробите, съдържащи оцветител.

Таблица 10. Диелектрични свойства на изследваните проби

Проба	Диелектрич на константа при 1 MHz	Диелектрич на сила, $kV.mm^{-1}$	Повърхностна устойчивост, Ω/cm^2	Обемна устойчи- вост, Ω/cm^3
Прозрачни нехомогенни изделия, 100 ml, капак	2.25	33	10^{13}	10^{16}
Тъмни перлени нехомогенни изделия, 400 ml, капак	2.31	32	10^{13}	10^{16}
Бели хомогенни изделия, 180 ml, дъно- стена	2.36	32	10^{13}	10^{16}

Известно е, че кристални полимери, които показват няколко различни типове кристални фази – α , β , γ , δ , имат и различна поляризуемост в електрично поле поради наличието на междуфазова поляризация, тъй като може да се очаква натрупване на заряд на междинната повърхност между кристалните и аморфната фази. Следователно, наличието на аморфизация, постигана чрез въвеждането на импулсно леене под налягане, води до промяна и в поляризуемостта и оттам – в много слабо, макар и забележимо изменение на диелектричната константа и диелектричната сила.

ИЗВОДИ

1. Предложен е нов технологичен подход и е реализирана технология за импулсно подаване на полимерната стопилка при леене под налягане.

2. По новата технология са произведени опаковки за парфюмерийната и козметична промишленост без и с перлени оцветители и за пръв път са проведени сравнителни изследвания на технологични и експлоатационни характеристики на изделия, получени по конвенционален метод, и с импулсно подаване на стопилката.

Установено е, че при импулсно подаване на стопилката настъпва сериозно понижаване на вискозитета поради увеличената скорост на срязване.

3. Чрез сравнително изследване на проби от различни участъци от изделията при импулсно летите продукти е доказано получаване на по-добра хомогенност, по-висока термична устойчивост и постоянство на показателите във всички части – в местата на съединителните линии на потоците и далече от тях.

4. Установено е, че се получават обичайните криви напрежение-деформация за продукти, произведени без и с импулсно леене под налягане. Резултатите от механичните изпитвания показват, че разликите в абсолютните стойности се дължат на ефекта на новия подход при преработване, който води до хомогенизиране на полимера.

Резултатите от всички изпитванията на опън на продукти, получени по двата технологични метода, показват, че макар разликите в якостите на опън да не са големи, при произведените с импулсно леене изделия се наблюдава повишаване на якостта средно с от 7.5 до 12.5 %, на ефективната коравина – с 8 до 10 %, на относителните удължения в точката на максимална якост – с от 4.5 до 6 % за дъната и с 4 до 5.5 % за стените.

Нормализирането при фиксирани стойности на относителното удължение и при пълно разрушаване при макромеханично изпитване на якост на опън показва подобряване на механичните показатели и на съотношенията на резултатите дъна/стени.

Причината за наблюдаваните положителни изменения е подобрената дифузия на макромолекулите през линиите на свързване на стопилката и подобреното ориентиране на веригите, показани чрез DTA, DSC, рентгеноструктурен анализ. При импулсно леене под налягане се наблюдава дименсионна стабилност в партидите, много добро запълване на матрицата и получаване на визуално хармонично крайно изделие.

5. Чрез съпоставяне на резултатите, получени с макро- и наноразмерни изпитвания, са показани разлики в абсолютните стойности, дължащи се на установената незначителна нехомогенност както по отношение на мястото, от което е взето пробното тяло, така и в зависимост от отстоянието от мястото на сливането на потоците полимерна стопилка.

6. С рентгеноструктурен анализ е установено е, че получените с импулсно леене под налягане хомогенни перлени изделия притежават най-балансираните физични свойства.

7. С диелектрична спектроскопия е показано слабо изменение на диелектричните характеристики на изделията, съдържащи перлен оцветител, получени с импулсно леене. Добавката на перлен оцветител е благоприятна от гледна точка на

предотвратяване на статичното наелектризиране на изделията при използване на козметичните продукти.

8. Всички резултати от изследванията показват, че при импулсното леене под налягане се активира дифузията на макромолекулите през линиите на свързване на потоците в стопилката, което води до изменение на морфологията на полимерните продукти. То е резултат от ориентирането на макромолекулните вериги в съединителните участъци и аморфизиране на кристалните участъци, което води до намаляване на видимите линии в стопилката.

ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Разработено е оригинално устройство, защитено като полезен модел, позволяващо импулсно леене на полимерни материали с използване в конвенционални машини за леене под налягане. Създадена е оригинална технология за производство чрез импулсно леене на опаковки за фармацевтичната и козметична индустрия с подобрени характеристики – с по-хомогенни физико-механични и физични характеристики в масата и на повърхността на изделията.

Технологията осигурява хомогенно разпределение на перлен оцветител и понижена склонност към наелектризиране.

2. Изследвана е връзката между технологичните параметри на обновения технологичен процес и свойствата на крайните продукти – якостни и физични характеристики на крайните продукти в обема и на повърхността.

3. За първи път са проведени сравнителни изпитвания на различни части от технологични продукти с използване на конвенционални и нови физични методи за анализ: проби, вземани от стени, дъна, капачки, както и от области, в които са най-ясно разграничими промените в морфологията на полимера – съединителните линии на потоците полимерна стопилка и области, намиращи се далече от тях.

4. Сравнени са характеристиките на материала в маса и на повърхността и в двата случая е показана по-добра хомогенност.

5. За първи път е проведено съпоставяне на резултати, получени чрез макро- и наноразмерни изпитвания за постпроизводствените свойства на изделията – сравняване на нано- и макроскопски якостни свойства на технологични продукти. Установена е причината за наблюдаваните разлики в стойностите – промяна в морфологията на полимерните продукти, получени с импулсно подаване на стопилката.

6. Доказано е получаване на аморфизирани изделия с балансирани физични и с понижени диелектрични показатели.

7. С всички експериментални резултати е доказано, че импулсното подаване на стопилка подобрява ориентирането на макромолекулните вериги и аморфизира кристалните участъци в областите на заваръчните линии.

ПУБЛИКАЦИИ, СВЪРЗАНИ С ДИСЕРТАЦИЯТА

1. **Иванов И. Т.**, Петров Ст. Ст., Устройство за импулсно леене на полимерни изделия, *Свидетелство за регистрация на полезен модел № BG 2455 U1 – 06.03.2017 г.*

2. Natova M., **Ivanov Iv.**, Iankov R., Datcheva M., Cherneva S., Evaluation via nanoindentation of improved technological procedure for manufacturing polymer packagings for pharmaceutical and cosmetic industry, *International Multidisciplinary Scientific Conference on EARTH & GEOSCIENCES SGEM 2016*, Volume Nano, Bio and Green - Technologies for a sustainable future, 28 June – 7 July 2016, Albena Co. – Varna, Bulgaria, pp. 111 – 118.

ISBN 978-619-7105-06-3; ISSN 1314-2704, **SJR: 0.195.**

3. Natova, M., **Ivanov, I.**, Cherneva, S., Dacheva, M., Iankov, R., Evaluation by nanoindentation of technological products manufactured by pulse injection molding process, *MATEC Web of Conferences*, 145(11):02006, 09 January 2018.

<https://doi.org/10.1051/matecconf/201814502006> ; **SJR: 0.13.**

Постери на научни конференции:

1. Natova M., **Ivanov Iv.**, Georgiev V., Ublekov F., Penchev Hr., Assessment of improved and optimized technological process for manufacturing polymer packagings for pharmaceutical and cosmetic industry, *46th IUPAC World Polymer Congress MACRO 2016*, 17 – 21 July 2016, Istanbul, Turkey.

2. Natova, M. M., **Ivanov, I. T.**, Georgiev, V. T., Evaluation of polymer products prepared by improved injection molding, *Fifth International Symposium "Frontiers in Polymer Science"*, 17-19 May 2017, Seville, Spain, P3.041.

С Ъ Д Ъ Р Ж А Н И Е

УВОД	4
ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННАТА РАБОТА	7
ТЕЗА	6
ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ	8
1. Материали и методи за изпитване	8
1.1. Материали и пробни тела за изпитване	8
1.2. Методи за изпитване	8
РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ	11
1. Подобряване на технологичния режим с устройство за импулсно леене под налягане	11
2. Конструкция на устройство за импулсно леене под налягане	12
3. Режим на леенето под налягане	13
4. Термогравиметричен анализ	15
5. Диференциална сканираща калориметрия (DSC)	15
6. Макромеханично изпитване на якост на опън	17
7. Изпитване на полимерни материали с експерименти на наноиндентация	22
7.1. Изпитвания с наноиндентация на различни части от продукти, получени с конвенционално леене под налягане	22
7.2. Изпитвания с наноиндентация на различни части от продукти, получени с импулсно подаване на стопилката	25
8. Рентгеноструктурен анализ на пробни тела от полипропилен	28
9. Диелектрични свойства	32
ИЗВОДИ	34
ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД	36
ПУБЛИКАЦИИ, СВЪРЗАНИ С ДИСЕРТАЦИЯТА	37