

ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ЦЕЛУЛОЗА, ХАРТИЯ И ПОЛИГРАФИЯ”

инж. Кирил Володиев Димитров

**РАЗРАБОТВАНЕ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА НОВИ ФЕРИТНИ
ЦЕЛУЛОЗНИ И ЛИГНОЦЕЛУЛОЗНИ КОМПОЗИТИ ЗА
ЕЛЕКТРОМАГНИТНА ВЪЛНОВА ЗАЩИТА**

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 целулозната и хартиената промишленост)

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 Светлин Първанов -рецензент
3. проф.д-р Панайот Панайотов -рецензент
4. проф.д-р Михаел Херцог
5. доц.д-р Евда Петкова

София, 2015

Дисертационният труд е написан на 125 страници, съдържа 75 фигури и 15 таблици. Цитирани са 164 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет за защита на заседание на разширен катедрен съвет на научното звено на катедра „Целулоза, хартия и полиграфия”, състояло се на 17.02.2015 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 29.05.2015 г. от 14:00 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

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

Настоящата дисертационна работа е разработена и написана по време на работата ми в Technische Hochschule Wildau, Германия. Бих искал да се възползвам от възможността да благодаря на всички, които направиха този престой и разработването на дисертацията ми възможни.

Сърдечно благодаря на научните ми ръководители проф. д-н Санчи Ненкова и Prof. Dr. Michael Herzog, за цените напътствия, съвети и оказаната подкрепа при разработването и оформянето на дисертационната работа.

Благодаря на проф. д-н Радка Гарванска за гласуваното доверие и компетентни и конструктивни забележки при тълкуването на експерименталните резултати.

Благодаря на колегите си от Technische Hochschule Wildau за тяхната отзивчивост и съвети по време на цялостната работа.

И не на последно място специални благодарности на семейството ми за неоценимата подкрепа търпимост и вяра.

Безкрайни благодарности на съпругата ми Петя и синът ми Владимир без тяхната вяра и подкрепа, нямаше да съм в състояние да завърша тази работа.

ИЗПОЛЗВАНИ СЪКРАЩЕНИЯ

ДПК - дървесно полимерни композити

ДВ - дървесни влакна

ДВК - дървесно влакнести композити

ТПК - термо пластични композити

ПЛА – поли млечна киселина

ПП – полипропилен

ТП – термо пластични полимери

МА – малеинов анхидрид

ЦА – целулозен ацетат

НЦВ – нано целулозни влакна

НКЦ – нано кристална целулоза

КНТ – карбон нано тръби

ЕМС – електромагнитни смущения

ЕМР – електромагнитна радиация

ПС – полистирол

ДБ – дървесно брашно

ЕРТ – електро реологични течности

МКЦ – микрокристална целулоза

ТМИ – 3-изопропенил- α,α' -диметилбензил изоцианат

ИЕМ - 2-изоцианатоетил метакрилат

ОДИ– октадецил 2-изоцианат

ВДВМ – високodobивен влакнест материал

ФФС – фенол формалдехидна смола

ИЧ – инфрачервен спектър

XRD-ray – рентгено фазов анализ

СЕМ – сканираща електронна микроскопия

ДБА – ди-п-бутиламин

ДСК – диференциално сканираща калориметрия

MDI – 1-изоциано-4-[(4-изоцианофенил)метил] бензол

ТЕМ – трансмисионна електронна микроскопия

АСМ – атомно силова микроскопия

ЕМИ – електромагнитно излъчване

ААХЛ – алкално активиран хидролизен лигнин

ВЪВЕДЕНИЕ

През последните години се наблюдава интензифициране употребата на дървесина и природни влакна от растителен произход при производството на композитни материали.

Голям интерес предизвикват композитни материали, подсилени с влакна, дървесен материал или с други лигноцелулозни и целулозни материали. Тези материали са изключително интересни за науката като едно ново поколение подсилващи пълнители в композитите, тъй като те представляват възобновяем природен ресурс. На второ място, нарастващата загриженост за нашата околна среда насърчава използването на рециклируеми суровини и продукти, като подчертава търсенето на лигноцелулозни и целулозни композитни материали.

Композитните материали са традиционно предназначени за използване като строителни материали, но с нарастването на електронната индустрия те намират все повече и други приложения.

В резултат на нарастващото потребление на електроуреди и използването на безжични комуникации, се появява един нов вид замърсяване наречено електромагнитни смущения.

Тежестта на проблеми като електромагнитните смущения върху електронните устройства, както и върху здравето на човека ще расте, затова се търсят нови рециклируеми материали с електромагнитни защитни свойства на базата на дървесни и целулозни продукти.

Композитите на база металсъдържащи и в частност дървесно полимерни, дават големи възможности за приложение поради техните уникални физични и химични свойства.

Проведените проучвания и резултатите от тях показва актуалността, значимостта и необходимостта от провеждане на задълбочени експерименти относно получаване на нов тип металсъдържащи композитни

полимерни материали с висока микровълнова абсорбционна способност за приложение в техниката и бита като електропроводими изделия за радиовълнова защита.

В тази връзка в настоящата дисертационна работа ще се разработят и изследват нов тип целулозни и лигноцелулозни полимерни композитни материали за електромагнитна вълнова защита.

ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННАТА РАБОТА

Целта на изследванията в настоящата работа е да се разработят нов тип металсъдържащи хибридни композитни материали като метални комплекси на желязо, кординативно свързани с целулоза и лигноцелулози и на тяхна основа да се разработят нов тип феритни целулозни и лигноцелулозни полимерни композити със специфични нови свойства – за електромагнитна вълнова защита.

За изпълнение на основните направления на работата са формулирани следните задачи:

1. Разработване на метод за модифициране на микрокристална целулоза с магнетит. Получаване и охарактеризиране на композити на основата на модифицирана микрокристална целулоза и полиуретанова полимерна матрица.

2. Получаване и охарактеризиране на дървесно полимерни композити с магнетит чрез уточняване метода за модифициране на дървесни влакна с магнитна суспензия и уточняване на подходящи свързващи вещества.

3. Получаване и изследване на магнетитни дървесно полимерни микро- и нано композити на основата на Fe - съдържащи лигноцелулози и специфични въглерод- полистирен свързващи вещества.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Експерименталната част по получаване и изследване на нови целулозни и лигноцелулозни композитни материали, включва проведените изследвания и получените резултати в следните направления:

1. Модифициране на МКЦ с феритна система за получаване на материал с магнитни свойства и използването му като пълнител в полимерна матрица.
2. Модифициране на ВДВМ с феритна система и магнитна суспензия. Изследване на модифицирания материал по отношение количеството магнетит във влакната.
3. Получаването на композитни материали на основата на модифицираната ВДВМ.
4. Използването на модифицирана полимерна матрица (полистирол) и модифициран ВДВМ за получаването на композитни материали със специфични свойства.
5. Установяване на възможностите за приложение на композитните материали.

Раздел I

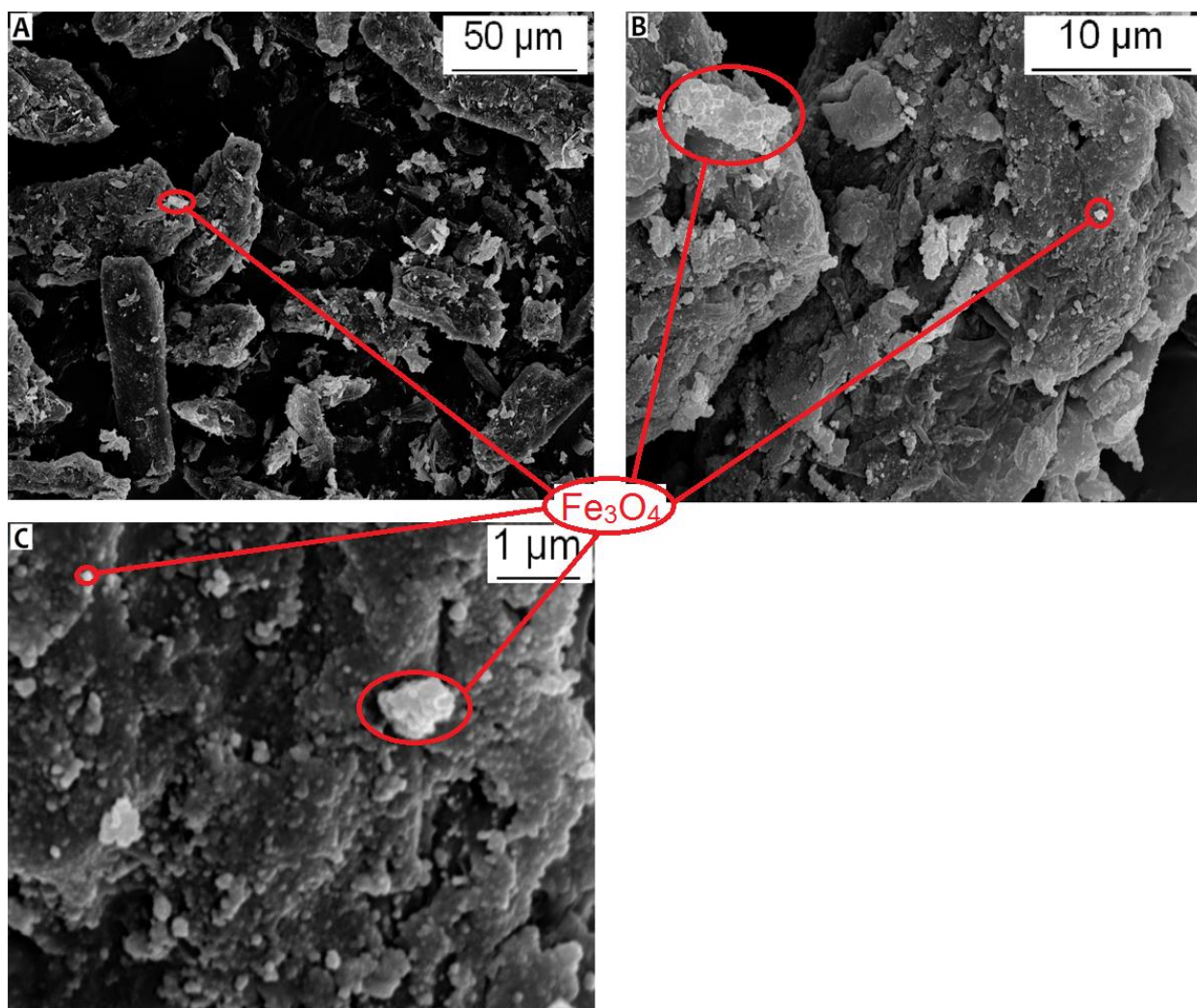
Модифициране на МКЦ с феритна система за получаване на материал с магнитни свойства и използването му като пълнител в полимерна матрица

1.Получаване и охарактеризиране на модифицирана МКЦ с магнетит.

На снимката е показана модифицирана МКЦ преди и след модификацията. При самото третиране на МКЦ със суспензия на магнетит цветът е черен, но след сушене се получава материал с кафява маса. Което може да се дължи на окислителен процес при висока температура при който се получава хематит. За избягване на този процес се препоръчва сушенето да става в азотна среда.

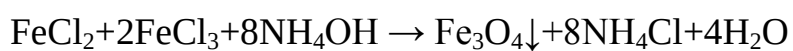


На фигура 6 са показани СЕМ на модифицираната МКЦ [А(50 μ m), В(10 μ m), С(1 μ m)]:



Фиг. 6 СЕМ на модифицирана МКЦ с магнетит

От направеното изследване се вижда успешната модификация на МКЦ с йони на Fe^{+2} , Fe^{+3} за получаването на магнетит по следната реакция:



Получените кристални частици са с различна големина, тъй като при процеса на модификация част от частиците нарастват в по – големи кристали. Въпреки това голяма част от частиците магнетит остават в нано състояние.

3. Получаване на композити

Рецептурите за изготвяне на композитните материали от МКЦ + Fe₂O₃, мод. МКЦ и полимерната матрица са представени в таблица 4.!

Таблица 4 Рецептури на композитните материали

Проба	Количество преполимер [%]	Количество МКЦ [%]	Количество мод. МКЦ [%]	Количество Fe ₂ O ₃ [%]	Съдържание Fe [%]
KD 1.1	30	70	-	-	-
KD 1.2	20	80	-	-	-
KD 1.3	10	90	-	-	-
KD 2.1	30	-	70	-	15
KD 2.2	20	-	80	-	17
KD 2.3	10	-	90	-	20
KD 3.1	30	60	-	10	7
KD 3.2	20	70	-	10	7
KD 3.3	10	80	-	10	7
KD 4.1	30	50	-	20	14
KD 4.2	20	60	-	20	14
KD 4.3	10	70	-	20	14

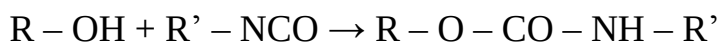
4. Получаване на композитни образци

Получените композитни материали се пресоват на лабораторна преса за получаване на композитни образци при следните условия:

- температура 130°C
- налягане 9,6 МПа
- продължителност 10 min.

Образците са с размери 150 mm дължина на 60 mm широчина и дебелина от 2 до 3 mm.

Така получените образци се оставят да престоят 14 дена преди да се подлагат на по-нататъшни изследвания, за да няма нереагирани изоцианатни групи. Образците получени с 10 % преполимер са нехомогенни. При получаване на композитите изоцианатните групи от полимерното MDI реагират с хидроксилните групи на целулозата като образуват уретанова група. Протичането на реакцията е описана по дадената схема:



където: R е целулозната структура, а R' полимерното MDI

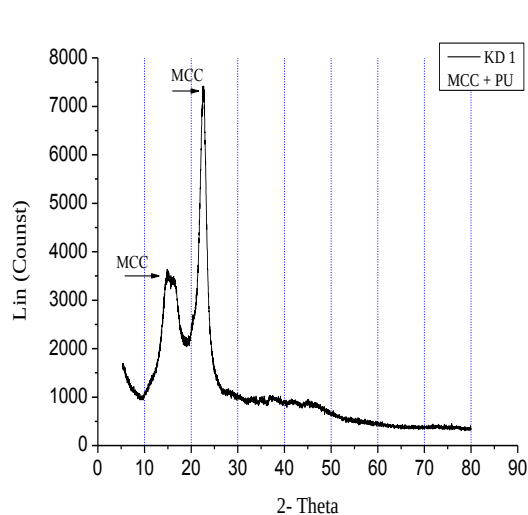
5. Охарактеризиране на получените композитни материали на базата на МКЦ, модифицирана МКЦ, Fe₂O₃ и течен преполимер.

Получените целулозно феритни микро- и нанокомпозитни материали са охарактеризирани по отношение на: диференциално сканираща калориметрия (ДСК), ИЧ-спектроскопия, рентгенофазов анализ (XRD) водопоглъщане, физико-механични показатели, електропроводимост и електромагнитни свойства.

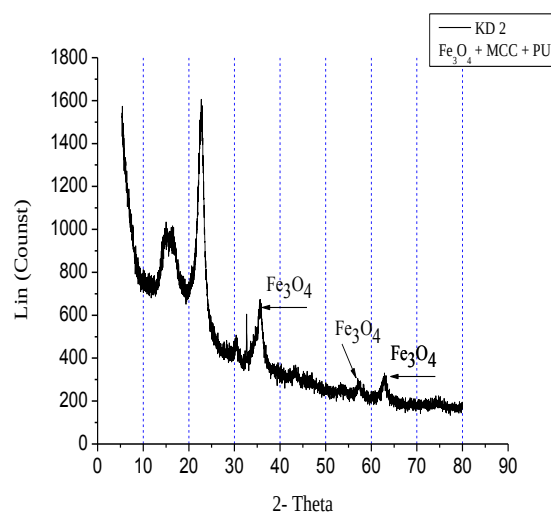
5.3 Рентгенофазов анализ (XRD)

Фигура 15 показва X-гау измерване на композитите с чиста МКЦ. Пиковите са при 14.8, 16.6 2 θ , 22.4° 2 θ . На втората дифрактограма (фигура 16) пиковите на се наблюдават типични пикове за магнетит. От измерването е установен също така размера на частиците на магнетита $\approx$ 40 nm. Това потвърждава успешната модификация на микрокристална целулоза с магнетит. Фигура 16 показва композита с Fe₃O₄.

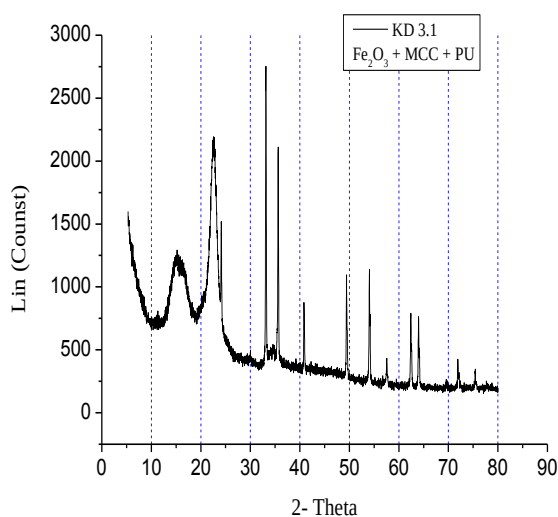
Характерните пикове за хематита (фигура 17) са 33.3, 35.8, 40.7, 49.2, 54.1, 62.4, 63.9, 73.2, 75.9° 2 θ . Пиковите показващи шпинелна структура на магнетита (Fe_3O_4) са 30, 35.8 57.3, 62.8° 2 θ .



Фиг. 15 Рентгенофазов анализ на копозит с МКЦ



Фиг. 16 Рентгенофазов анализ на копозит с мод МКЦ



Фиг. 17 Рентгенофазов анализ на композит с МКЦ и хематит

Кинетика на водопоглъщане

Кинетика на водопоглъщане на лабораторните образци е определен след престой за 24 часа, за 48 часа и за 72 часа. Изследването дава възможност да се проследи поведението на материалите във водна среда. Резултатите са представени таблично (таблица 5) и графично (фигура 18).

Таблица 5: Кинетика на водопоглъщане.

Име на проба	Маса на пробата в гр.	Маса на пробата след 24 часа в гр.	Маса на пробата след 48 часа в гр.	Маса на пробата след 72 часа в гр.	Водо-поглъщане след 24 часа в %	Водо-поглъщане след 48 часа в %	Водо-поглъщане след 72 часа в %
KD 1.1	0,7100	0,9171	0,9109	0,9227	29,16	29,56	29,95
KD 2.1	0,6201	0,7173	0,7276	0,7431	15,67	17,33	19,83
KD 3.1	0,6404	0,8319	0,8427	0,8618	29,9	31,58	34,57
KD 2.1	0,5525	-	-	-	-	-	-
KD 2.2	0,7312	-	-	-	-	-	-
KD 2.3	0,6542	-	-	-	-	-	-
KD 3.1	0,6373	0,8142	0,8169	0,8174	27,75	28,18	28,25
KD 3.2	0,8277	1,0007	1,0031	1,0168	20,9	21,19	22,84
KD 3.3	0,7597	1,0152	1,0248	1,0463	33,63	34,89	37,72
KD 4.1	0,7691	0,8722	0,8914	0,8932	13,4	15,9	16,13
KD 4.2	0,7925	0,8943	0,9115	0,9147	12,84	15,01	15,41
KD 4.3	0,6596	0,8172	0,8377	0,8482	23,89	27	28,59

От данните в таблицата 5 може да се види отсъствието на резултати за образците с модифицирана МКЦ – това се дължи на факта че съответните проби се разпадат във водна среда за по-малко от 24 часа, след което се утаяват. Това може да се дължи на следното:

- Водата реагира със свободните кислородни атоми на целулозата като по този начин образува мостови връзки с водорода, като се натрупват 7 или 9

молекули кислород – по този начин материала се разпада под механично въздействие.

- Наличие на FeCl_2 и FeCl_3 в модифицираната МКЦ, което е възможно да доведе до протичане на коагулационен процес, което е по малко вероятно.

Електромагнитни показатели

Композитите са охарактеризирани по отношение на електрическото съпротивление, при променливо електрическо поле.

Резултати за пълното електрическо съпротивление са представени на фигури 25, 26 и 27. Пълно електрическо съпротивление „Импеданс”, $Z(\Omega)$

$$Z = \sqrt{R^2 + X^2} = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2}$$

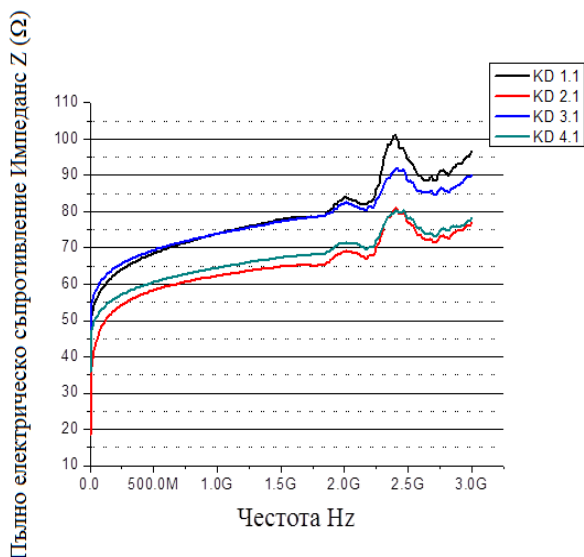
$X_L = \omega L = 2\pi fL$ – реактивно индуктивно съпротивление.

$X_C = 1/(\omega C) = 1/(2\pi fC)$ – реактивно капацитивно съпротивление .

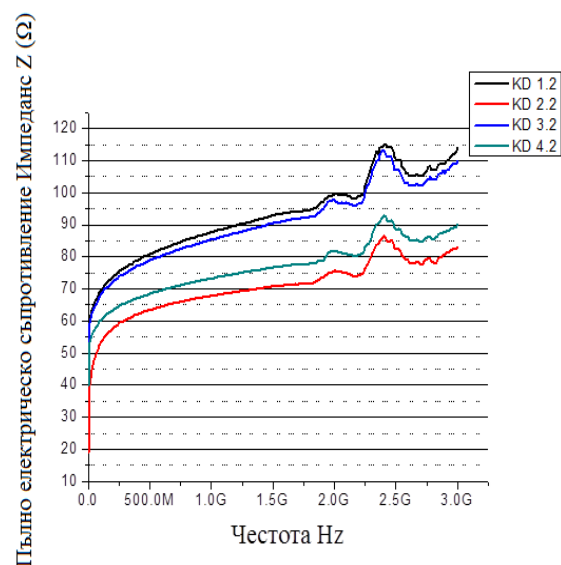
При честота $\omega=0$, тоест при постоянен ток импедансът Z е равен на R , тъй като $X_L = \omega L=0$ и $X_C = 1/(\omega C)=0$

При честота $\omega \neq 0$, тоест при променлив ток импедансът Z е равен на:

$Z = \sqrt{R^2 + X^2} = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2}$ Измерването е извършено в диапазона от 1 MHz до 3 GHz.



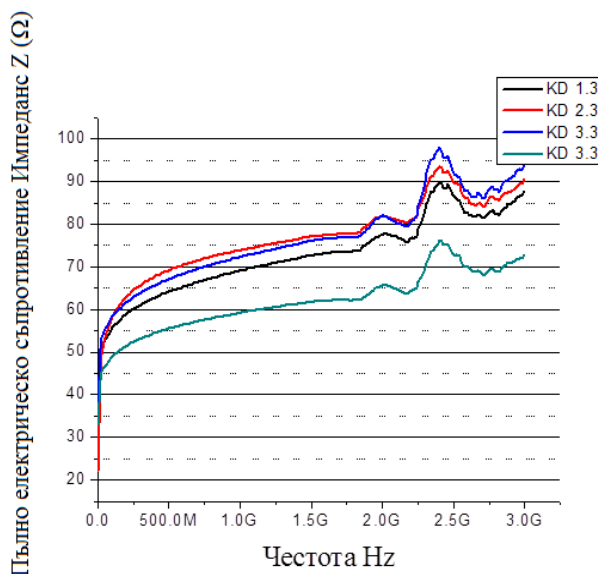
Фиг. 25 Пълно електрическо съпротивление в зависимост от честотата при композитни материали със съдържание на 30 % преполимер.



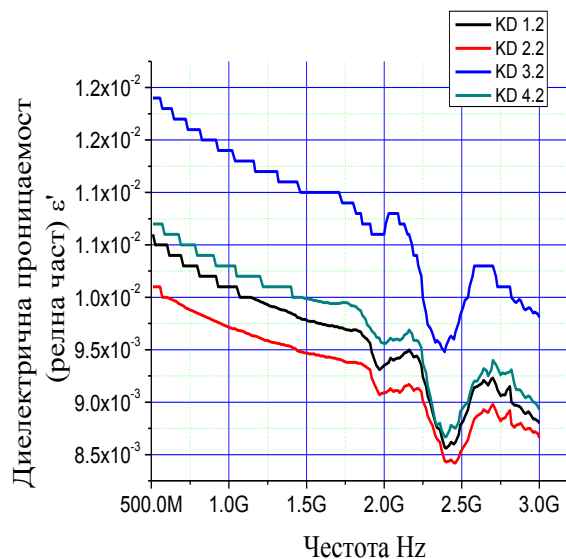
Фиг. 26 Пълно електрическо съпротивление в зависимост от честотата при композитни материали със съдържание на 20 % преполимер.

От фигури 25 и 26 може да се види, че композитите с най-ниски стойности на електрическото съпротивление са получени на базата на модифицирана МКЦ с магнетит, съответно при по-ниско електрическо съпротивление се увеличава електропроводимостта на материала. От представените фигури може да се види също, че след модификация на микрокристална целулоза електричното съпротивление намалява с около 25 Ω .

При увеличаване на микро добавката (хематит) при композити от серия KD 4 се наблюдава намаляване на електрическото съпротивление.



Фиг. 27 Пълно електрическо съпротивление в зависимост от честотата при композитни материали със съдържание на 10 % преполимер

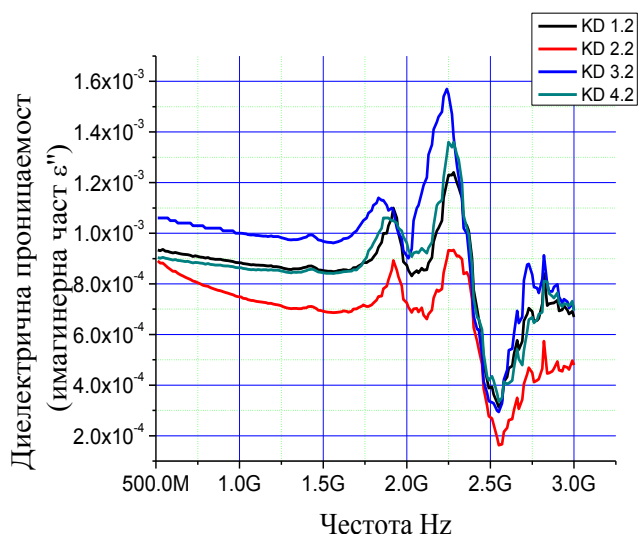


Фиг. 28 Относителна диелектричната прониктаемост на композитите в зависимост от честотата

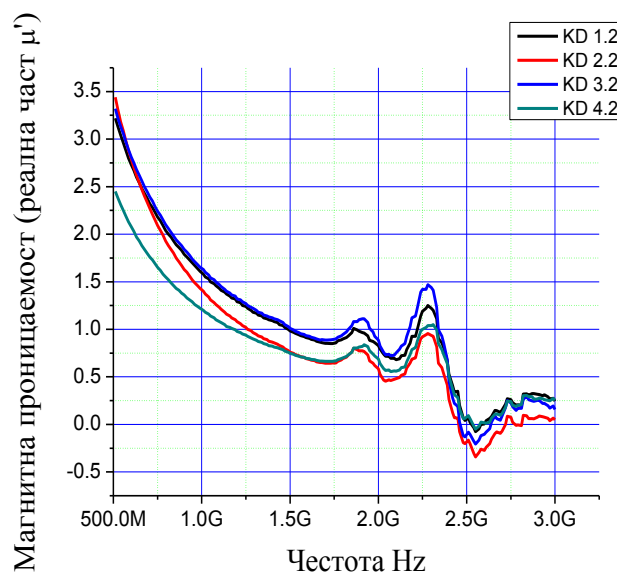
На фиг. 27 не се наблюдава съществена промяна на електрическото съпротивление при композитите с модифицирана МКЦ, това най-вероятно се дължи на не доброто хомогенизиране на материала и възможността от допускане на грешка при съответното измерване.

При всички композитни материали с увеличаване на честотата на електричното поле се увеличава и електричното съпротивление. Наблюдава се също максимум (около 2,2 GHz).

Композитите са охарактеризирани и по отношение на електромагнитната абсорбция, на базата на диелектричните свойства (относителна диелектрична прониктаемост ϵ_r' фиг. 28 и коефициента на загуби ϵ_r'' фиг. 29. Магнитните свойства (относителната магнитна прониктаемост μ_r' фиг. 30 и загубите магнитната прониктаемост μ_r'' фиг. 31. Показани са само резултатите от серията с 20 % преполимер.



Фиг. 29 Диелектрични загуби на композитите в зависимост от честотата.



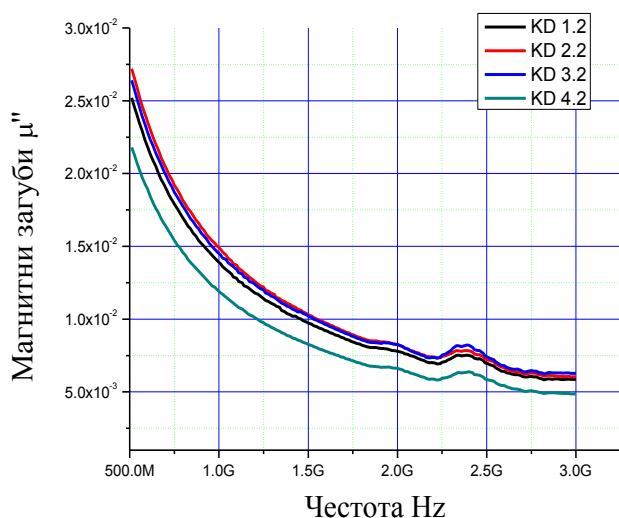
Фиг. 30 Магнитна проницаемост на композитите в зависимост от честотата

От фигура 28 може да се види диелектричната проницаемост на композитите получени със 20 % преполимер. Най-ниски стойности показва материала с модифицирана МКЦ, а най-високи композита със съдържание на магнетит 20 %. При увеличаване на честотата на вълната се понижава и диелектричната проницаемост при всички проби. При дължина на вълната 2,2 GHz се наблюдава минимум, който най вероятно се дължи на поляризация на полимера.

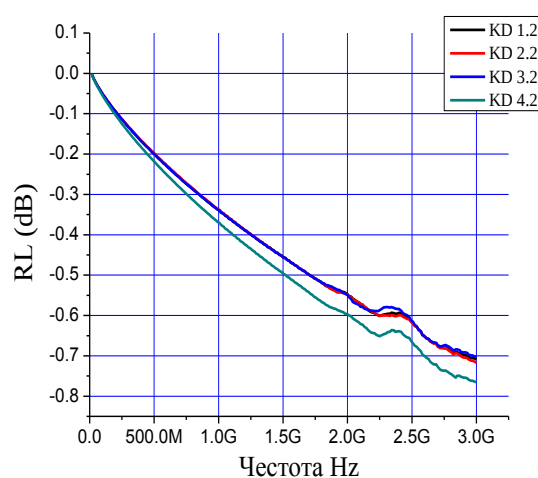
На фигура 28 се вижда, че в диапазона от 500 MHz до 1,7 GHz диелектричните загуби остават по-малко или повече постоянни. При дължина на вълната 2,2 GHz се наблюдава максимум на диелектричните загуби за всички образци, след което при честота от 2,6 GHz е последван минимум. Това най-вероятно се дължи на промяна на ориентацията на поляризация на полимера. Най-ниски стойност по отношение на

диелектричните загуби показва композита с модифицирана микрокристална целулоза.

По отношение на магнитната проницаемост при всички композити се наблюдава максимум при 2,2 GHz и минимум при 2,5 GHz, което най-вероятно се дължи на поляризация на молекулите. Като цяло различните композити не показват съществена разлика по отношение на магнитната проницаемост.



Фиг. 31 Магнитни загуби на композитите в зависимост от честотата на вълната



Фиг. 32 Загуби на отражение на композитите в зависимост от честотата на вълната

По отношение на магнитните загуби композитите не показват съществени различия, като най-ниски са при материала получен с 30 % добавка на хематит в микро състояние. На базата на ϵ' - диелектрична проницаемост (диелектрична константа), ϵ'' - диелектрични загуби, μ' - магнитна проницаемост, μ'' – магнитни загуби е изчислен ефекта на електромагнитна абсорбция (загуби на отражение) на композитните материали. Резултатите са показани графично на фигура 32.

Електромагнитната абсорбция е процес при който електромагнитната вълна се трансформира в топлина или друг вид енергия. Това означава, че електромагнитната вълна не може да се отрази или да премине през материала ⁽¹⁶⁰⁾. Магнитната абсорбция в случая е изчислена чрез отразените загуби.

(Reflection Loss - RL).

$$RL(dB) = -20 \log \frac{Z_{in}-1}{Z_{in}+1} \quad (3)$$

където : Z_{in} - е относителния диелектричен импеданс на композитните материали който се представя с

$$Z_{in} = \sqrt{\frac{\mu}{\epsilon}} \tanh \left[-2\pi \frac{d}{\lambda} \sqrt{\mu\epsilon} \right] \quad (4)$$

където: μ_r – относителната магнитна проницаемост ($\mu_r = \mu_r' - i\mu_r''$); ϵ_r – относителната диелектрична проницаемост ($\epsilon_r = \epsilon_r' - i\epsilon_r''$); d – дебелината на образца λ – дължината на вълната в свободното пространство (3×10^8 m/s).

НА фиг. 32 се наблюдава, че единствено композита със съдържание на хематит 30 % показва малки различия. Загубите на отражение са много ниски което води до извода, че електромагнитната вълна е почти изцяло абсорбирана от материала. Същият ефект би се получил при отражения на електромагнитна вълна в метална стена.

Обобщение и изводи Раздел I

Резултатите от проведените изследвания, свързани с разработване на методи за получаване на целулозно магнетитни микро и нанокомпозити и изследване свойствата на получените нови материали, дават основание да се направят следните обобщения и изводи:

- Разработен е метод за модифициране на МКЦ с двукомпонентна система с Fe^{+2} и Fe^{+3} и са установени оптималните условия за отлагане в полимерно целулозната матрица на подходящо съотношение на двата компонента във феритната система.
- Чрез СЕМ е доказано успешната модификация на МКЦ с двукомпонентна система на Fe^{+2} и Fe^{+3} и получаването на магнетит.
- Установено е подходящо свързващо вещество на база полимерно с определено количество на свободни изоцианатни групи за получаване на целулозно магнетитните микро и нанополимерни композити материали на базата на добавки от модифицираната МКЦ и Fe_2O_3 (хематит в микро състояние).
- Получени са по метода на пресоване целулозно магнетитни микро и нанополимерни композитни материали на базата на добавки от модифицираната МКЦ и Fe_2O_3 (хематит в микро състояние); и свързващо вещество (полимерно MDI).

Въз основа на резултатите от охарактеризирането на получените целулозно магнетитни микро и нанополимерни композити по отношение на: диференциално сканираща калориметрия (ДСК), ИЧ-спектроскопия, водопоглъщане, физико механични показатели и електропроводимост са установени следните зависимости:

- ДСК показва различия по отношение на температурния интервал на отделената вода в частност се наблюдава по-широк интервал на отделяне на вода в композита с хематитна микродобавка, докато при тези в

наносъстояние този пик е по - ясно изразен. Резултатите от ИЧ спектроскопията на нано модифицираната МКЦ с ясно изразен пик за наличие на феритни съединения показва успешно протекла модификация.

- Степента на водопоглъщане е указание, че целулозно хематитните микрокомпозити са по - подходящи за използване във водна среда в сравнение с нанокомпозитните материали.
- Физико механичните показатели са по - високи при целулозно феритните микрокомпозити и успешно биха могли да бъдат използвани като компоненти в конструкционни изделия.
- Целулозните нано магнетитни композити притежават по - висока електро проводимост и съответно възможност за електромагнитна защита в сравнение с микро хематитните композитни материали.
- Цялостното изследване показва, че разработените материали са със сравнително добри физико механични показатели при едно високо съдържание на целулозна компонента, които могат да бъдат използвани за по-нататъшни изследвания и разработки.

Раздел II

Модифициране на ВДВМ с феритна система и магнитна суспензия. Изследване на модифицирания материал по отношение количеството магнетит във влакната

1. Получаване и охарактеризиране на ВДВМ с магнетит.

ВДВМ е модифициран по два различни метода, след което е установено съдържанието на магнетит във влакната с цел да бъде избран оптималния метод за по-нататъшна работа. Първият метод е предварителна модификация на влакната с разтвори на железни хлориди и последващо получаване на магнетит. При изпълнението на метода се наблюдават големи загуби на магнетит при промиване. При втория метод се приготвя суспензия на магнетит и след отдекантиране се смесва с ВДВМ. При този метод промиване няма и не се наблюдават загуби. На фигура 33 са показани влакната преди и след модифициране и при двата метода.



Фиг. 33 (А) – ВДВМ преди модификация, (В) – ВДВМ след модификация 1-ви метод, (С) – ВДВМ преди модификация, (D) – суспензия на магнетит, (Е) – ВДВМ след модификация 2-ри метод.

От фигурата се вижда, че модифицираните влакна се различават по цвят. При първия метод, ВДВМ имат тъмно кафяв цвят което се дължи на загубите при промиването на влакната от алкалния разтвор. При втория метод за модификация влакната имат черен цвят показващ високото съдържание на магнетит.

Модификацията на влакната по първия метод са разделени на няколко групи при различни количества от модифициращия разтвор.

Условията за модифициране на дървесните влакна са дадени в таблица 8 и таблица 9.

Модифицирането на дървесните влакна (в количество 20 грама) е проведено при постоянен хидромодул ($M = 1:8$), разреждане на модифициращия разтвор в съотношение от 1:2 до 1:10 (за дървесни влакна, не съдържащи ФФС) и 1:1 до 1:20 (за дървесни влакна, съдържащи ФФС) в продължение от 5 до 30 минути.

2. Получаване и охарактеризиране на композитни материали на базата на модифициран ВДВМ и ФФС.

При получаване на дървесно влакнестите композитни образци са използвани:

- Магнитните дървесни влакна, модифицирани по методиката описана в методичната част и установеният оптимален метод за модификация .
- дървесно влакнеста маса (12 % сухо вещество), взета от производствената линия на Лесопласт АД-гр.Троян.

Композитни образци са изготвени в Лесопласт АД Троян, на лабораторна преса при температура 180°C , в продължение на 10 мин. и налягане 50 кг/см^2 с влакнеста маса, несъдържаща свързващо вещество и такава взета от линията за производство на ПДВ, която съдържа 1% фенолформалдехидна смола с модифицираната влакнеста маса, посочени в таблица 10.

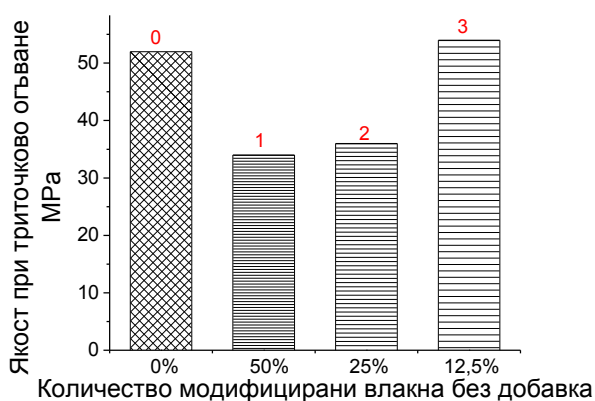
Таблица 10 Рецептура на композитите на база ВДВМ и ФФС

Проба	Не мод. дървесни влакна (%)	Мод. влакна без добавка (%)	Мод. влакна с добавка на ФФС (%)
0	100,0	-	-
1	50,0	50,0	-
2	75,0	25,0	-
3	87,5	12,5	-
4	50,0	-	50,0
5	75,0	-	25,0
6	87,5	-	12,5

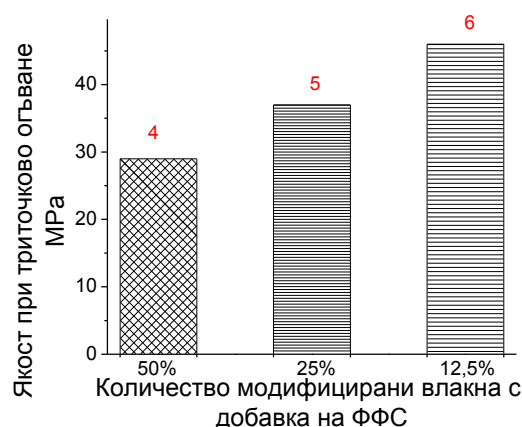
Получените образци са охарактеризирани по отношение на следните показатели: физико-механични показатели (якост на триточково огъване, здравина на опън, модул на еластичност при опън и якост на удар по ИЗОТ); рентгено-структурен анализ; електрически показатели и електроабсорбционни свойства.

Физико механични показатели

Триточково огъване



Фиг. 42 Якост при триточково огъване в зависимост от количеството модифицирани влакна без добавка



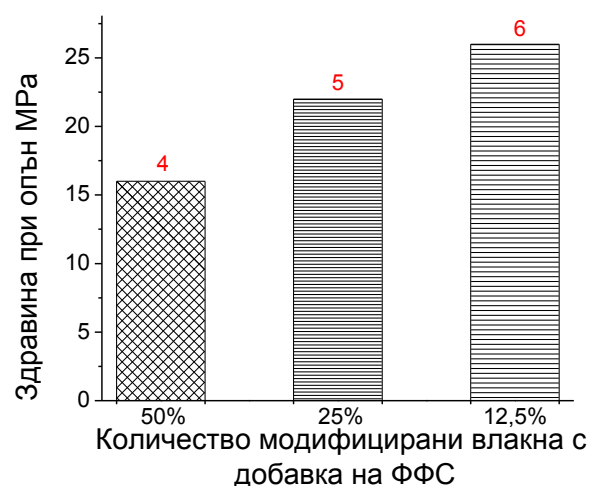
Фиг. 43 Якост при триточково огъване в зависимост от количеството модифицирани влакна с добавка на ФФС

На фигури 42 и 43 може да се види здравината на пробите при триточково огъване. Проби (0, 3, 6) показват най-високи стойности, като това най-вероятно се дължи на ниския процент вложени модифицирани влакна в проби (3, 6). Съдържанието на допълнително количество ФФС в проби (4, 5, 6) не повишава здравината на композитите. Най-висока стойност (даже и в сравнени с нулевата проба) за якостта при триточково огъване се постига при проба 3, която съдържа най-нисък % модифицирани влакна.

Здравина при опън



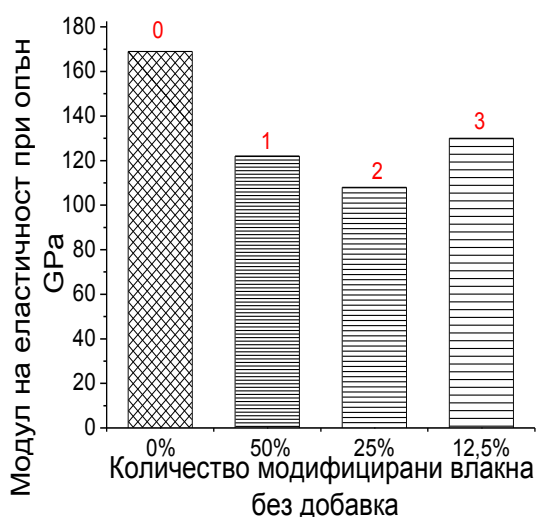
Фиг. 44 Здравина при опън в зависимост от количеството модифицирани влакна без добавка



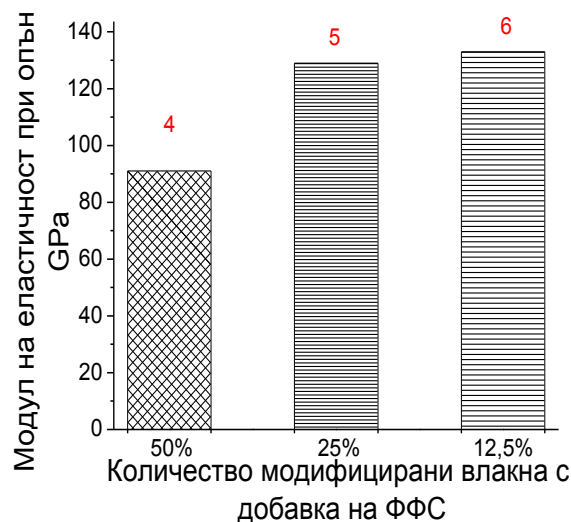
Фиг. 45 Здравина при опън в зависимост от количеството модифицирани влакна с добавка на ФФС

От фигура 44 се вижда, че всички проби, съдържащи модифицирани влакна, показват по-ниски стойности при здравината на опън в сравнение с нулевата. Най-ниска стойност притежава образеца, съдържащ 50% модифицирани дървесни влакна и влакнеста маса съдържаща ФФС (фиг. 45). Близки и най-високи стойности показват пробите с нисък % модифицирани влакна независимо от съдържанието на ФФС (фиг. 44, фиг. 45). Модулът на еластичност (E) е свойство на даден материал, отразяващо неговата коравина. Той е известен още като модул на Юнг, деформационен модул или модул на деформациите. Той се дефинира като отношението на изменението на нормалните напрежения към съответна малка промяна на относителните деформации.

Посочените по-горе зависимости за здравината на опън се отнасят и за показателя модул на еластичност при опън (фиг. 46, фиг. 47). При модифицираните влакна с добавка на 1% ФФС модула на еластичност се увеличава с количеството мод. дървесни влакна.



Фиг. 46 Модул на еластичност при опън в зависимост от количеството модифицирани влакна без добавка

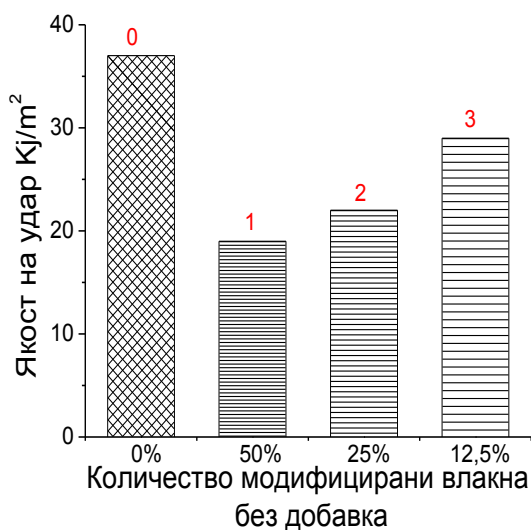


Фиг. 47 Модул на еластичност при опън в зависимост от количеството модифицирани влакна с добавка ФФС

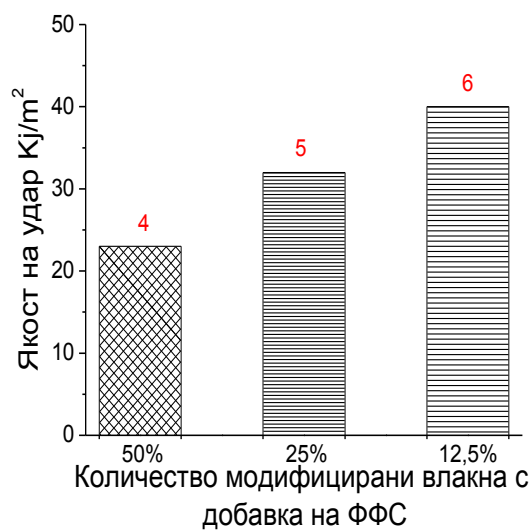
Физико-механичните показатели по отношение на якост при три точково огъване, както и при якост на опън дават задоволителни резултати. Композитите с добавка на ФФС са с по-добри показатели което не е изненада. Разликата в резултатите при модифицираните влакна и нулевата проба е малка, от което следва, че материалите могат да бъдат използвани за различни цели като конструктивни елементи. Някои от пробите проявяват дори подобрени физико-механични свойства което е предпоставка за по-нататъшното и задълбочено изследване на подобен тип композити.

Здравина при удар по „ИЗОТ”

Резултатите са показани графично на фигура 48 и фигура 49



Фиг.48 Якост на удар в зависимост от количеството модифицирани влакна без добавка



Фиг.49 Якост на удар в зависимост от количеството модифицирани влакна с добавка на ФФС

По отношение на показателя якост на удар се наблюдават следните зависимости:

Използването на модифицирани влакна за получаването на композити води до намаляване на механичните свойства на композита. Това най – вероятно се дължи на намаляване на вандервалсовите сили на привличане между влакната.

С намаляване количеството на модифицираните влакна се увеличава якостта на удари при образците, съдържащи и не съдържащи ФФС;

Модифицираните влакна с допълнителна добавка от 1% ФФС (фиг. 49) показват по-висока якост на удар в сравнение с тези показатели при образците без добавка (фиг. 48).

Най-висока якост на удар притежава образецът с 12,5 % модифицирани влакна и с 1% ФФС (фиг. 49).

Електропроводимост на композитите

Данните са представени в таблица 11. Всички проби влизат в категорията на диелектриците. Вижда се, че данните за електрическото съпротивление на композитните образци са близки по между си и не се различават съществено от нулевата проба .

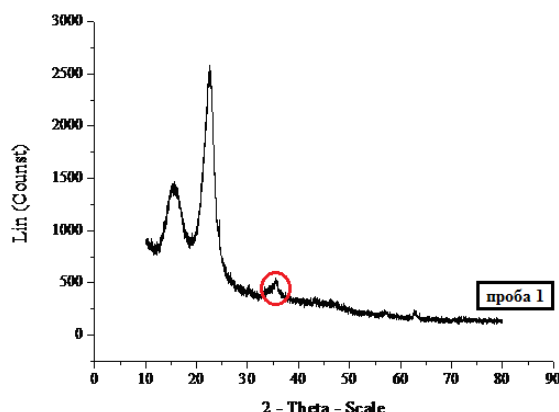
Таблица 11: Обемно специфично електро съпротивление

Проба	0	1	2	3	4	5	6
$\Omega.m$	6.10^8	2.10^8	$1,2.10^8$	6.10^8	$2,1.10^8$	2.10^8	8.10^8

Рентгено-фазов анализ (XRD-ray)

От XRD-ray анализа е установени наличието на магнетит в композита с модифицирани влакна. Пикът, показващ магнетита е ясно изразен, което потвърждава успешната модификация на дървесните влакна. Установен е

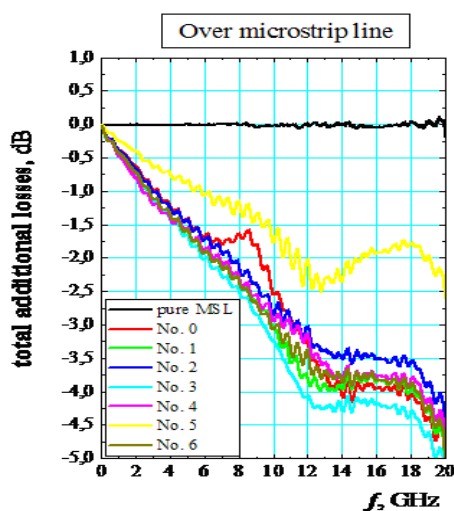
размера на частиците на магнетита ≈ 10 nm. Данните са показани графично на фигура 50.



Фиг.50 Рентгено-фазов анализ на модифицирани дървесни влакна

Микровълнова абсорбция

От фигура 51 се вижда че с увеличаване на честотата на вълната се увеличават и загубите в dB в резултат на поглъщането от композитните образци ⁽¹⁵⁹⁾. Не се наблюдават големи различия по отношение на абсорбционните свойства на материалите. Всички образци с модифицирани влакна дават подобни резултати. Нулевата проба има намалени абсорбционни свойства в диапазона от 6 GHz до 10 GHz, което не се наблюдава при композитите с модифицирани дървесни влакна.



Фиг.51 Микровълнова абсорбция в зависимост от честотата

Обобщение и изводи Раздел II

Резултатите от проведените изследвания в този раздел са свързани с разработване на метод за получаване на дървесно магнетитните влакна и на тяхна основа съответно композити. На основа на цялостното изследване могат да се направят следните изводи:

- 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 при подходящо съотношение на двата компонента.
- Получени са по метода на пресоване дървесно магнетитни 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 магнетитни композитни образци по отношение на съдържание на желязо, физико-механични показатели и електропроводимост са установени следните зависимости:

1. Оптимални резултати по отношение съдържанието на магнетит във влакната и загубите в 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.
2. Модифицирането на ВДВМ с готова суспензия на магнетит дава по-добри резултати отколкото модифицирането с двукомпонентната йонна система от Fe^{+2} и Fe^{+3} .
3. XRD-ray анализът доказва наличието на магнетит с наноразмери на частиците. Пикът в рентгенограмата е ясно изразен, което е доказателство за успешно протекла модификация на дървесните влакна.

4. Високи стойности за физико механичните показатели (здравина на триточково огъване, здравина при опън и модул на еластичност) се постигат при композитите с по-нисък процент модифицирани влакна.
5. Получените композитни материали са диелектрици. Данните за електрическото съпротивление са близки по между си и не се различават съществено от изходния образец.
6. Анализът за микровълновата абсорбция показаха, че наличието на магнетитни частици в дървесно композитните материали ще осигури една добра микровълнова защитата.

Раздел III

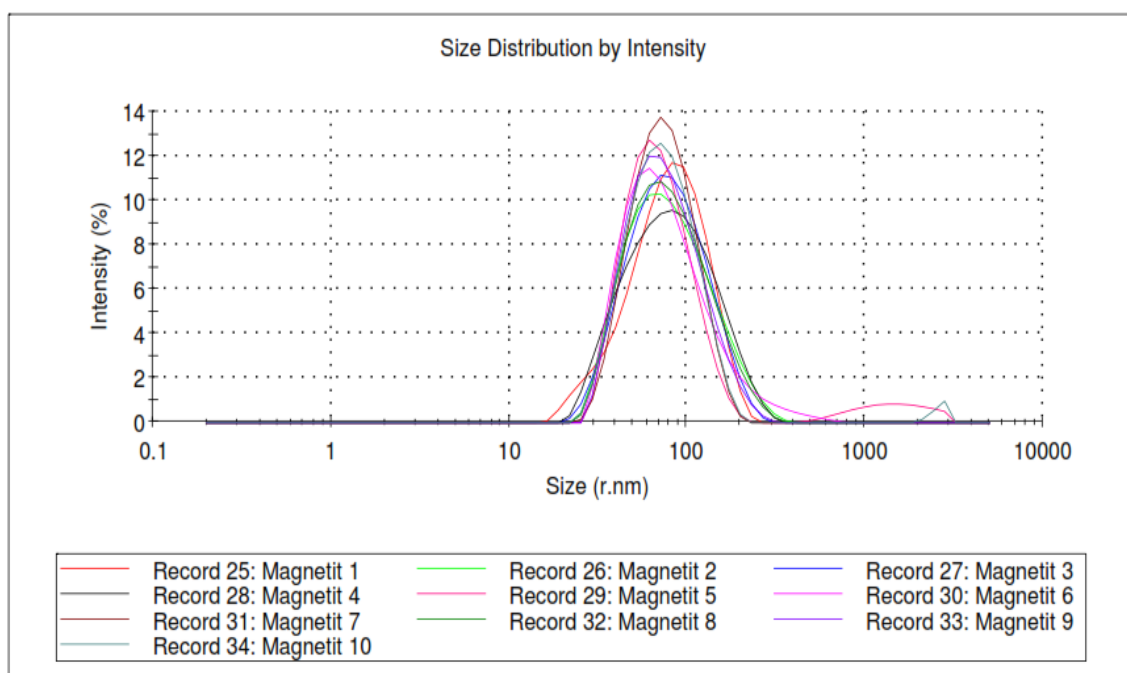
Получаване и охарактеризиране на композити на базата на модифициран ВДВМ и модифициран полистирол

1. Получаване и охарактеризиране на композити на базата на модифициран ВДВМ и модифициран полистирол.

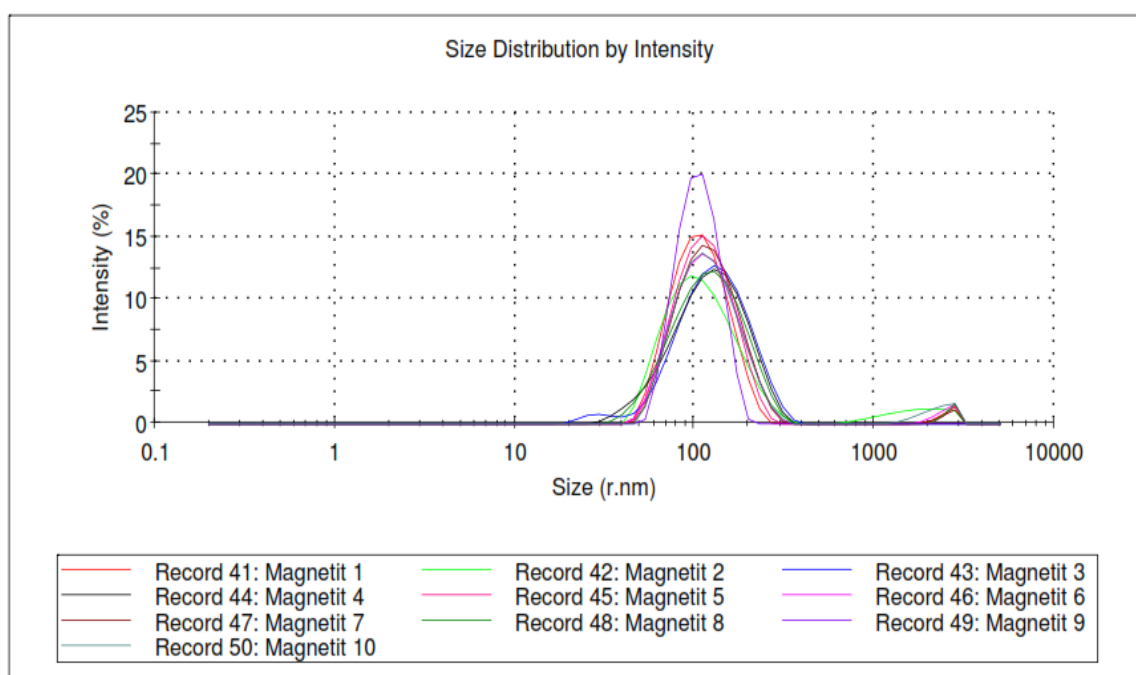
ВДВМ (дървесни влакна) са модифицирани с готова суспензия на магнетит по предварително изработен метод, който е описан в предишния раздел. Суспензията на магнетит е изследван за големината на частиците (фигури 51, 52, 53) преди модификация на влакната. Направени са също СЕМ снимки на модифицирания разтвор (фиг. 55 А, В, С, D).

Установяване размерна на частиците магнетит.

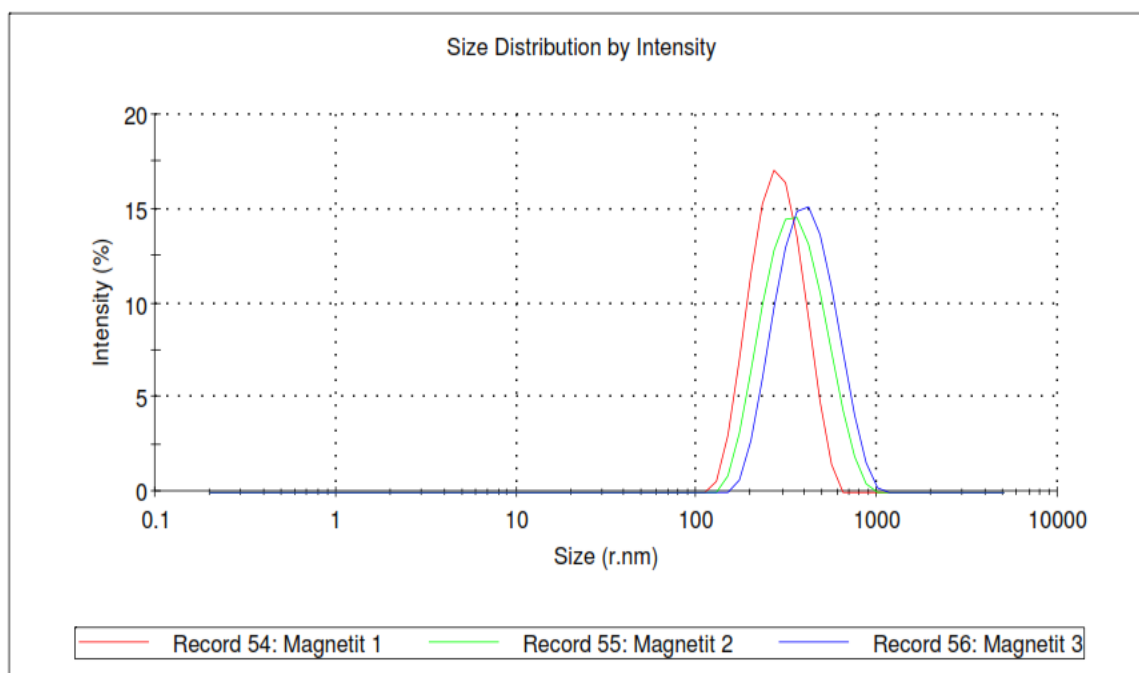
При процеса се получава магнетит с размер на частиците между 20 – 300 nm като средния максимум е при 70 и 150 nm. Данните са показани в фигури 52, 53, 54. Измерването е извършено преди модифициране, съответно веднага след получаването на магнетита, след 24 часа и след 48 часа. Целта е да се проучи поведението на магнетита след получаването в зависимост от времето.



Фиг. 52 Размер на частиците магнетит, измерени веднага след получаване.



Фиг. 53 Размер на частиците 24 часа след получаване.

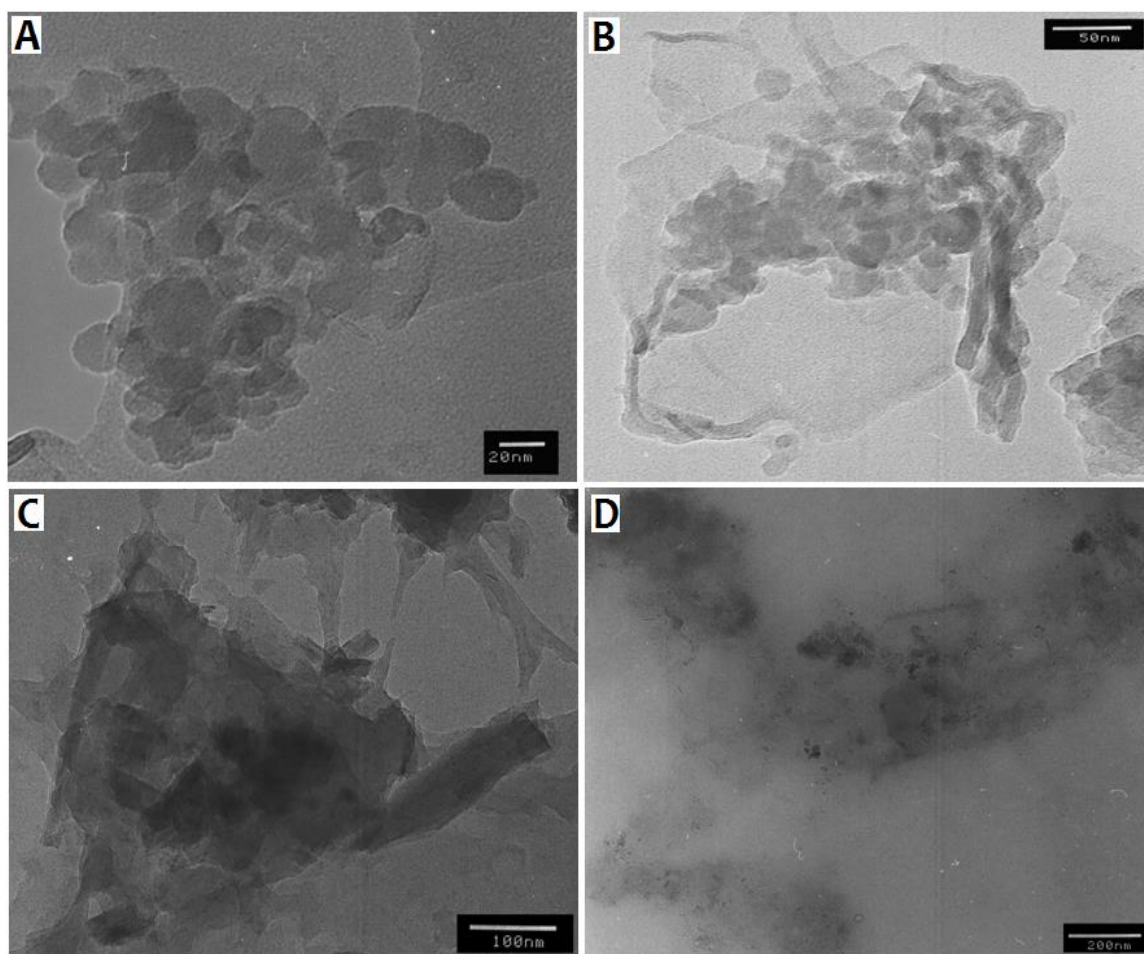


Фиг. 54 Размер на частиците 48 часа след получаване

Веднага след получаването на магнетита (фиг. 52) частиците са с размер около 70 nm, след 24 часа (фиг. 53) около 120 nm, а след 48 часа (фиг. 54) около 480 nm. При продължително престояване на магнетита във воден разтвор, частиците нарастват, което е типичен процес за кристалните структури, поради което се препоръчва модифицирането да се извърши непосредствено след получаване на Fe_3O_4 .

Трансмисионна електронна микроскопия

Получения модифициращ разтвор е изследван с ТЕМ (Фиг. 55 А, В, С, D). От микрографиите, направени на суспензията, се наблюдава образуването на нано частици, имащи предимно сферична форма и среден размер около 50 nm. Също така са наблюдава и съединяването им, при което се образува по – големи кристални структури с неопределена форма.

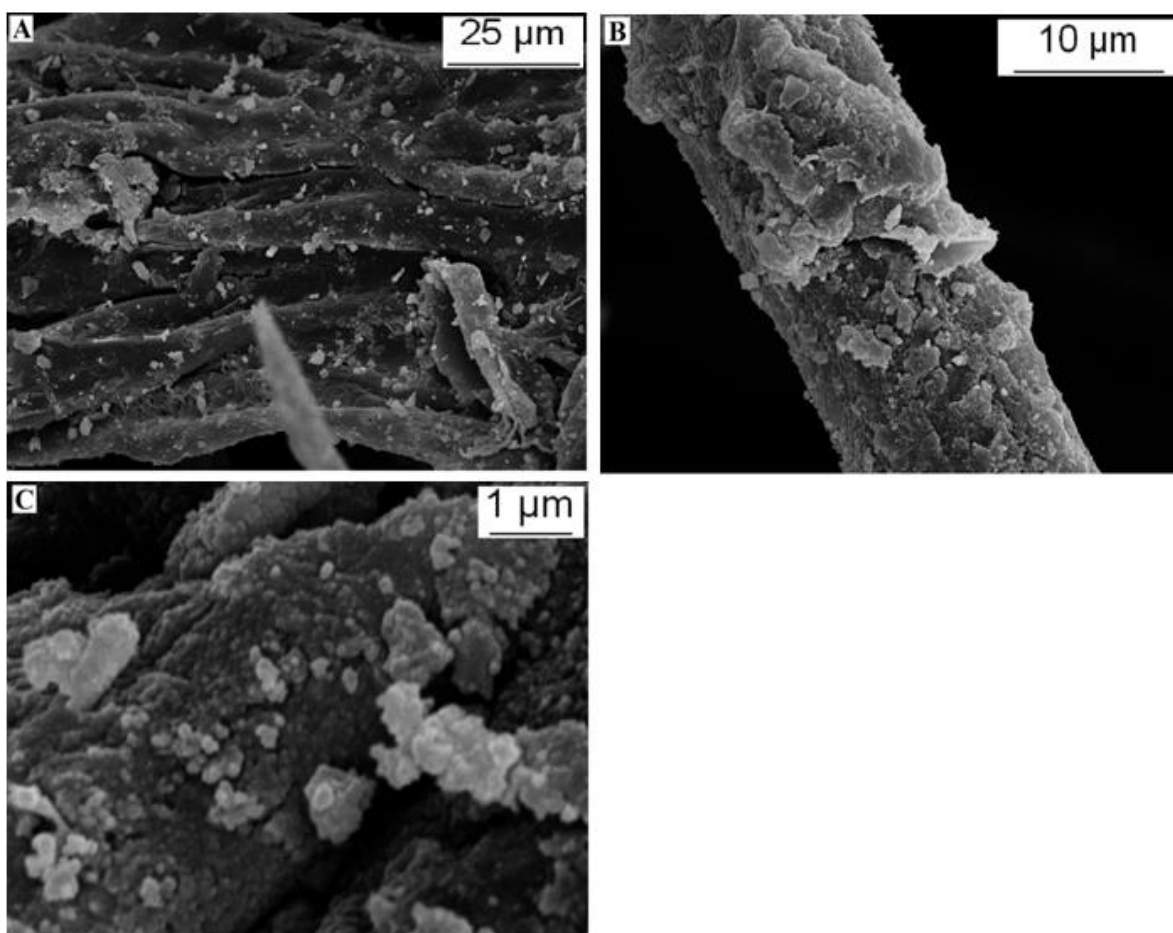


Фиг. 55 (А, В, С, D) Трансмисионна електрона микроскопия на магнитен модифициращата суспензия разтвор.

Показаните морфограми са с различна резолюция, показващи съответно А = 20 nm, В = 50 nm, С = 100 nm, D = 200 nm. При направеното изследване е установено голямо количество на магнетит в нано размери. При предварителната обработка с ултразвук е възможно голяма част от кристалните структури да бъдат разрушени до по – малки такива.

2. Модификация на ВДВМ и охарактеризиране

ВДВМ е модифициран с предварително получената суспензия на магнетит по техниката, описана в раздел 2. На фигура 56 (А, В, С) са показани СЕМ морфограми на мод. влакна съответно: А=25 μm , В=10 μm , С=1 μm .



Фиг. 56 (A, B, C) Сканираща електрона микроскопия на модифицираните влакна.

От морфограмите се вижда успешната модификация на дървесните влакна с частици на магнетит. Вижда се голямо количество магнетит върху повърхността на влакната. Част от частиците на магнетитните кристали са нараснали по време на процеса на модификация. Въпреки процеса на нарастване процес по-голяма част от магнетита е останал в нано състояние с размер на частиците около 100 nm. Влакната служат като като преносител на магнетитните частици.

3. Получаване и охарактеризиране на композити

Рецептурата за получаването на композитите е представена в таблица 12. Композитите са получени на базата на модифициран полистирол, ВДВМ и модифициран ВДВМ. При получаването на композитите е използван

полистирол напълнен със въглеродни сажди за подобряване електромагнитните свойства на готовите композити. Смесване на влакната и полистирола се извършва в Brabender Plasti-Corder® - в приставката Смесител 350Е. Предварително претеглените компоненти се поставят в смесителя при следните условия:

- температура 190°C
- въртящ момент 18 оборот/минута
- продължителност 90 мин.

Получените композитни материали се пресоват на лабораторна преса за получаване на композитни образци при следните условия:

- температура 180°C
- налягане 9,6 МПа
- продължителност 5 мин.

Образците са с размери 150mm дължина на 60mm широчина и дебелина от 2 до 3 mm.

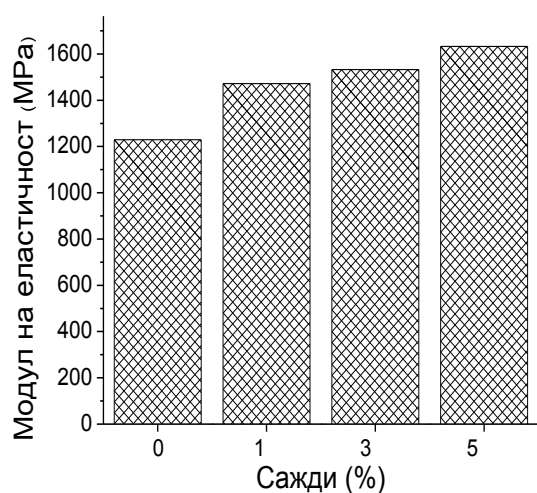
Таблица 12 *Рецептура на композитите*

ПРОБИ	ПС	ПС+1% сажди (%)	ПС+3% сажди (%)	ПС+5% сажди (%)	ВДВМ (%)	Мод. ВДВМ (%)
PS	100					
PSCB1		100				
PSCB3			100			
PSCB5				100		
PSWF(70/30)	70				30	
PSWF(60/40)	60				40	
PSWF(50/50)	50				50	
PSCB1-WF(70/30)		70				30
PSCB1-WF(60/40)		60				40
PSCB1-WF(50/50)		50				50
PSCB3-WF(70/30)			70			30
PSCB3-WF(60/40)			60			40
PSCB3-WF(50/50)			50			50
PSCB5-WF(70/30)				70		30
PSCB5-WF(60/40)				60		40
PSCB5-WF(50/50)				50		50

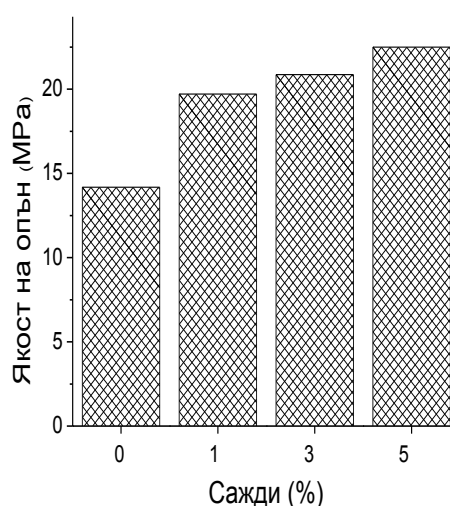
Физико механични показатели

Композитните образци са изследвани по отношение на показателя якост на опън. Изследването дава информация за поведението на материалите преди и след модификация и възможността за тяхното приложение в бита и техниката. Резултатите са представени в таблица 13 и фигури от 60 до 69.

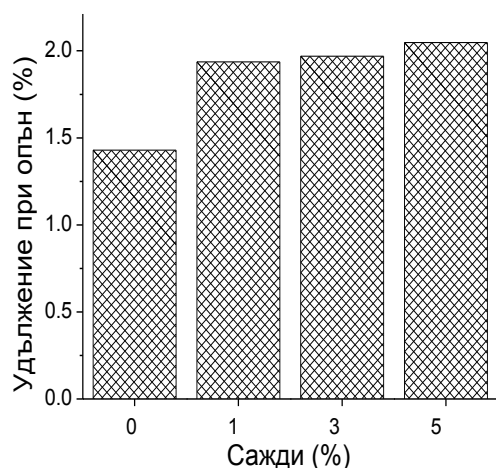
При получаването на композитните образци са направени опити за влагането на 60 % ВДВМ в полимерната матрица, но поради лошото хомогенизиране максималното вложено количество влакна е 50 %. Препоръчва се по-нататъшната работа да е с максимално количество влакна.



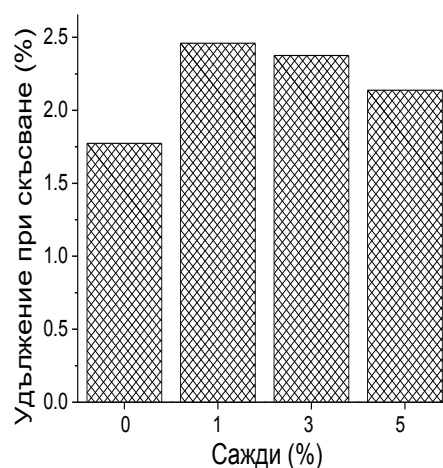
Фиг. 60 Модул на еластичност на модифицирания полистирол в зависимост от количеството сажди



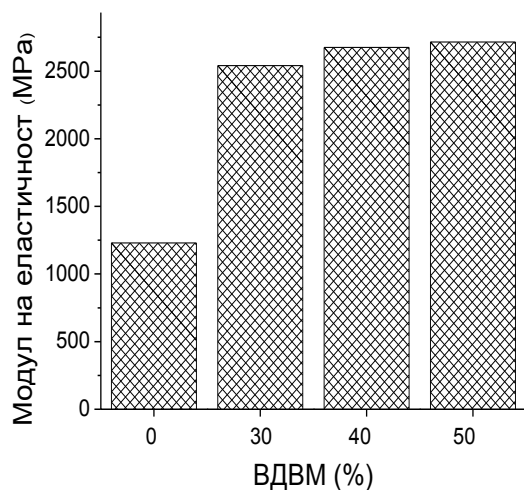
Фиг. 61 Якост на опън на модифицирания полистирол в зависимост от количеството сажди



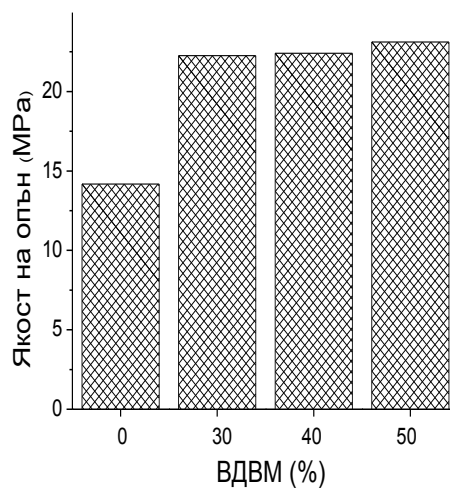
Фиг. 62 Удължение при опън на модифицирания полистирол в зависимост от количеството сажди



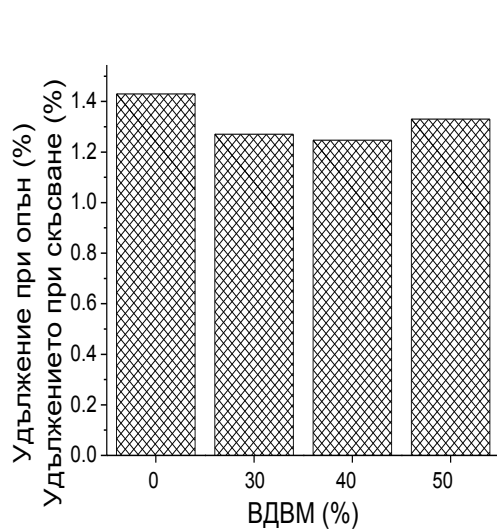
Фиг. 63 Удължение при скъсване на модифицирания полистирол в зависимост от количеството сажди.



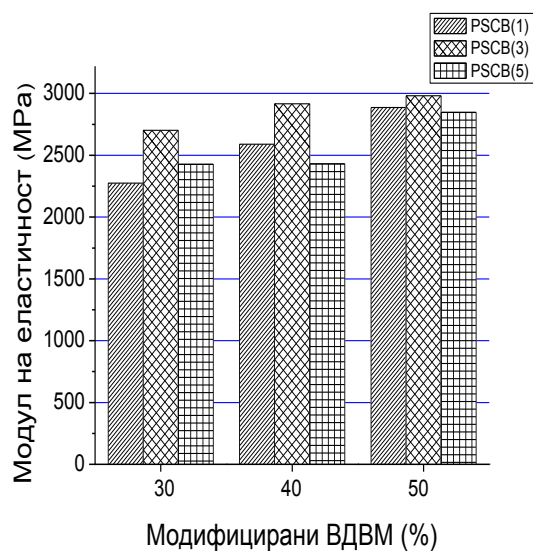
Фиг. 64 Модул на еластичност на композитите в зависимост от количеството ВДВМ



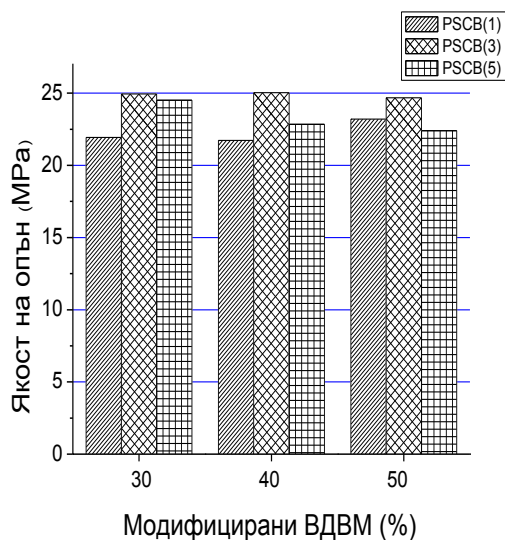
Фиг. 65 Якост на опън на композитите в зависимост от количеството ВДВМ



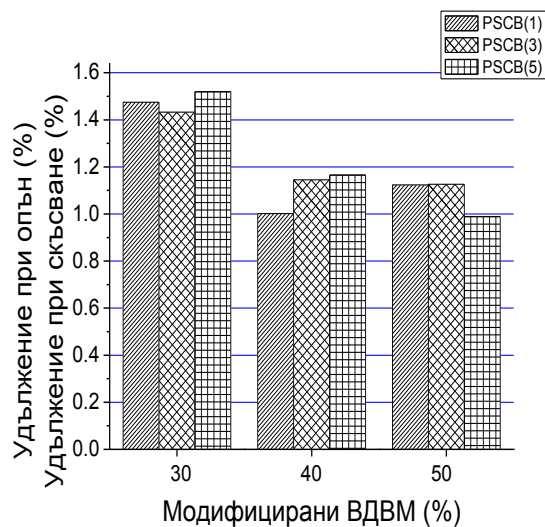
Фиг. 66 Удължение при опън, удължение при скъсване на композитите в зависимост от количеството ВДВМ



Фиг. 67 Модул на еластичност на композитите в зависимост от количеството мод. ВДВМ



Фиг. 68 Якост на опън на композитите в зависимост от количеството мод. ВДВМ



Фиг. 69 Удължение при опън, удължение при скъсване на композитите в зависимост от количеството мод. ВДВМ

От направените измервания по отношение на физикомеханичните показатели, могат да се направят следните изводи:

При модифициране на полимерната матрица с въглеродни сажди се подобряват показателите модул на еластичност тъй като саждите взаимодействат с макромолекулите на полистирола фиг. 60, якост при опън фиг. 61 и удължението при опън фиг.62, с увеличаване на количеството вложени сажди. При показателя удължение при скъсване се наблюдава обратната зависимост, при увеличаване на количеството вложени сажди намалява здравината на образца - фиг. 63.

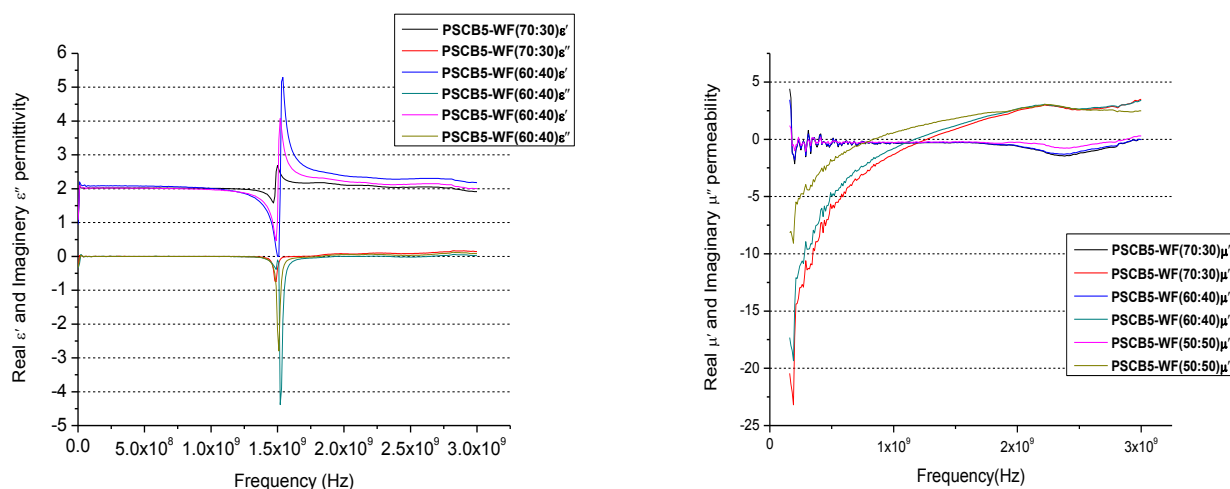
При влагането на ВДВМ в полимерната матрица се наблюдава двойно покачване на показателя модул на еластичност фиг 64. Якостта на опън (фиг. 65), се подобрява с увеличаване на количеството вложени ВДВМ. Относно показателите удължение при опън и удължение при скъсване (фиг. 66) не се наблюдават съществени различия като има слабо намаляване и на двата показателя с влагането на ВДВМ. Това се дължи на факта, че ВДВМ са по-слабо еластични от полистирола.

На фигури 67, 68 и 69 са представени съответно модул на еластичност, якост на опън (фиг. 68) и удължение при опън и скъсване (фиг. 69) на композитите на база на модифициран полистирол и модифицирани влакна. С най-добри показатели са композитите, получени с полистирол, модифициран с 3 % сажди. По отношение на последните два показателя - удължение при опън и скъсване, композитите с 30 % вложени модифициран ВДВМ са с най-добри резултати.

Електромагнитни свойства на композитите

При предварително проведените изследвания е установено, че композитните материали получени на базата на полистирол 1% въглеродни сажди и полистирол 3% въглеродни сажди, проявяват незначителни специфични електромагнитни свойства. Направена е и сравнителна проба само от модифициран полистирол, но пробата не показва специфични свойства. Поради големия обем данни са представени само композитите

които имат промяна в електромагнитните си свойства. За последващо изследване са препоръчани композитите на база полистирол 5% въглеродни сажки, които резултати са показани на фигури 71 - 75:

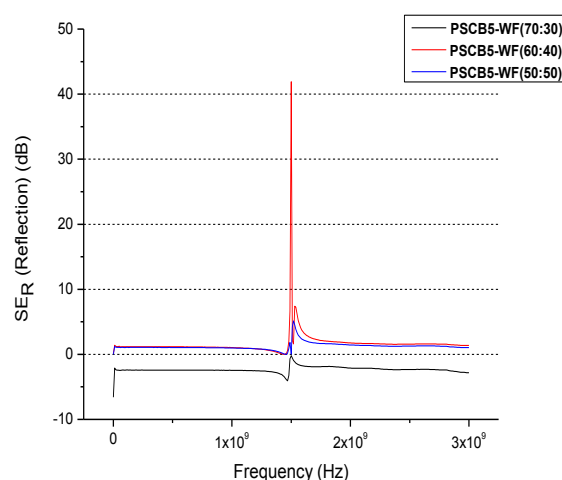
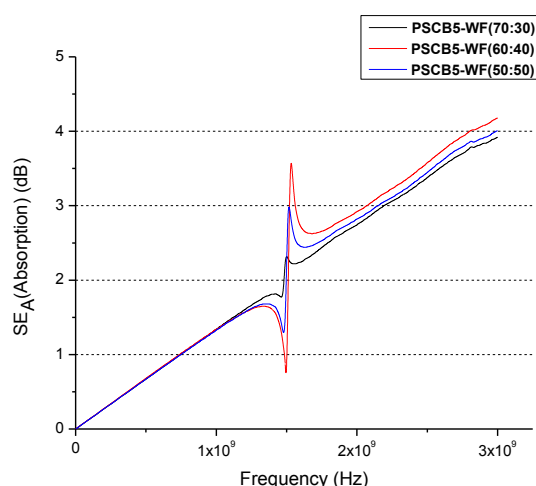


Фиг. 71 Диелектрична проникваемост (ϵ') и **Фиг.72** Магнитна проникваемост (μ') и диелектрични загуби (ϵ'') на композитните магнитни загуби (μ'') на композитните материали

Фигура 71 показва реалната и имагинерната част на композитите в зависимост от честотата (от 1 MHz до 3 GHz). Диелектричните показатели показват резонанс на електромагнитната вълна при честота около 1,5 GHz. Това може да бъде обяснено с поляризация и проводими загуби на въглеродните сажки намиращи се в полимерната матрица. Цялостното изследване показва ниски диелектрични свойства почти в цялата дължина на вълната. Композитите, притежаващи високи стойности на ϵ' и ϵ'' в радиочестотния диапазон от 1,5 GHz са индикатор, че могат да бъдат използвани за електро вълнова защита в този диапазон на честотата.

Фигура 72 показва електромагнитните свойства на композитите като функция от честотата. Материалите, използвани за електромагнитна защита трябва да имат високи стойности на магнитните загуби (μ''). Измерването

показва високи стойности на μ'' в диапазона около 100 MHz. Това е типични за феромагнитни шпинелна структура. В честотата около 2 GHz се наблюдава слаб резонанс. Силата на този процес би трябвало да се усилва с увеличаване количеството на магнитните частици, но както изглежда силата на резонанса не зависи от концентрацията на магнитните частици. Това също отговаря на теоретичен модел подсказващ за самостоятелни домейни частици с изотропно разпределение в магнитната ориентация.



Фиг. 73 Електромагнитна абсорбция на композитите в зависимост от честотата **Фиг. 74** Загуби на отражение на композитите в зависимост от честотата

Общата ефективност на екраниране (SE_T) фиг. 75 се изравнява от уравнение (7) ⁽¹⁶²⁻¹⁶⁴⁾.

$$SE_T = \log_{10} \left(\frac{P_{in}}{P_{out}} \right) = SE_A + SE_R \quad (7)$$

където:

P_{in} и P_{out} са произхода на захранването на електричния импулс, който предава на/през екранирания материал (композита). Като съответно SE_T е изразен в dB. SE_A абсорбираната енергия (от електромагнитната вълна), а SE_R е рефлектиралата енергия (от електромагнитната вълна). Като сбора от

двете дава общата ефективност на екраниране. Термините в уравнение (7) са описани чрез уравнения (8) и (9).

$$SE_A = 8.86\alpha l \quad (8)$$

$$SE_R = 20\log \frac{|1+n|^2}{4|n|} \quad (9)$$

където:

параметрите α и n са описани със следните уравнения (10) и (11), а l е дебелината на измерваната проба.

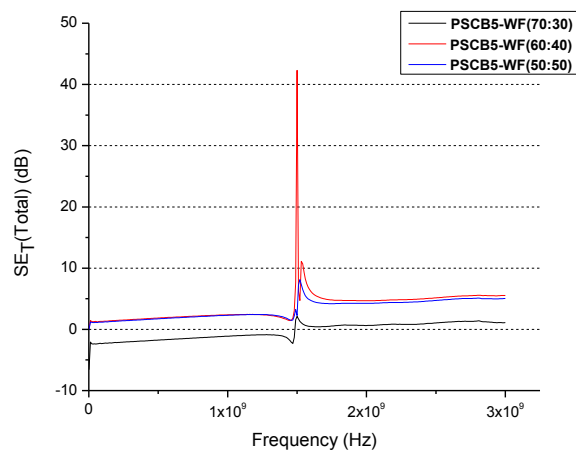
$$\alpha = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\frac{\epsilon' \sqrt{1+\tan\delta^2}}{2}} \quad (10)$$

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon' \sqrt{1+\tan\delta^2} \mp 1}{2}} + \sqrt{\frac{\epsilon' \sqrt{1+\tan\delta^2} \mp 1}{2}} \quad (11)$$

където: λ е дължината на вълната, а ϵ' е комплексната относителна диелектрична проницаемост.

Използвайки уравнения (10) и (11) са изчислени стойностите на SE_A (фиг. 73) и SE_R (фиг. 74) на композитите като функция на честотата в диапазона (1 MHz до 3 GHz).

От получените резултати се наблюдават високи стойности на $SE_R = 40$ dB в диапазона около 1,5 GHz при проба PSCB-WF(2). Това се дължи на факта, че композита има високи стойности на ϵ'' и $\tan \delta$. SE_A на композитите се увеличава пропорционално с увеличаване честотата на вълната.



Фиг. 75 Обща ефективност на екраниране на композитите

Резултатите показват, че композит (PSCB5-WF(60:40)) има най-високи стойности на електромагнитна защита при дължи на вълната 1,5 GHz – достигаща 40 децибела. При честота на вълната малко на 1,5 GHz композити PSCB5-WF(60:40) и PSCB5-WF(50:50) имат електромагнитна защита достигаща до 10 dB.

Обобщение и изводи Раздел III

1. Разработен е метод и са установени оптималните условия и параметри за получаване на въглерод-съдържащи свързващи вещества на база полистирол с електропроводими въглеродни сажди.
2. Получени са по метода на пресоване въглерод/магнетитни лигноцелулозни композитни материали на база на магнетит модифицираните дървесни влакна и въглерод-съдържащ полистирол като свързващо вещество.

На основа на резултатите от охарактеризирането на получените лигноцелулозни въглерод/магнетитни композитни образци по отношение на физични, физико-механични показатели и електромагнитна вълнова защита са установени следните зависимости:

- Необходимо е своевременно използване на магнетитната суспензия при модифициране на дървесните влакна, тъй като всяко забавяне би довело до нежелано нарастване на кристалите магнетит и съответно до значително намаляване на ефекта на електромагнитната вълнова абсорбция.
- По отношение на показателя модул на еластичност като оптимален може да се препоръчат композитите на основата на полистирол с 50 % ВДВМ (дървесни влакна) и 3 % въглеродни сажди.
- Най-високи стойности на опън се постигат при композитните образци с 1 % въглеродни сажди и 50 % дървесни влакна.
- Установи се, че добавката на въглеродни сажди (1, 3, 5 %) в полистиролните образци води до промени в структурообразуването, поради което удължението при опън и скъсване се увеличава. При използване на ВДВМ се получава обратен ефект т. е. армиране, поради което стойностите за удължението при опън и скъсване намаляват.
- При композитните образци на базата на ПС с 1, 3, 5 % въглеродни сажди и 30, 40, 50 % мод. ВДВМ в зависимост от това кой процес преобладава (дали на армиране или на структурни промени) стойностите за удължението

при опън и скъсване са разнопосочни, но в повечето случаи са по-ниски от тази на сравнителния образец.

Следователно, пълнителите – ВДВМ и модифицирани ВДВМ (дървесни влакна), водят до:

- повишаване твърдостта на композитните образци;
- повишаване на модула на еластичност и якостта на опън при използване на ВДВМ и
- намаляване на удължението на опън при добавяне на ВДВМ и модифицирани ВДВМ
- Изпитванията на удар показват, че получените образци от ПС/въглеродни сажки/ВДВМ и модифицирания ВДВМ представляват композити с ясно разграничаване на структурата (модел матрица и фаза с измерима фазова граница).

Установи се висока електромагнитна вълнова абсорбционна способност при композити със състав: PSCB5-WF(60:40).

ИЗВОДИ

На основата на цялостната работа, свързана с получаването и охарактеризирането на нови дървесно полимерни композити със специфични електромагнитни свойства, могат да се направят следните обобщения и изводи.

- 1. Разработен е метод за модифициране на микрокристална целулоза с двукомпонентна сиситема за получаването магнетит.*
- 2. Получени са композити на базата на модифицираната микрокристална целулоза и полимерно MDI използвано заматрица, със задоволителни физикохимични свойства и са изследвани за приложение при електромагнитно лъчение.*
- 3. Разработен е оригинален метод за модифициране на дървесни влакна с предварително приготвена суспензия на магнетит.*
- 4. Установени са оптималните условия при получаването на дървесни влакна с магнитни свойства.*
- 5. Получени са композитни материали на базата на модифицирани дървесни влакна и фенолформалдехидна смола. Композитите са със задоволителни физикомеханични показатели. Материалите могат да бъдат използвани за електромагнитни екранировки при високи честоти на електромагнитните вълни.*
- 6. Разработен е оригинален метод за получаване на композити на базата на модифицирани дървесни влакна и модифициран полистирол със сажди, при което се получава синергизъм между полистирола и саждите*

довеждащо до повишаване на физико механичните свойства на полимерната матрица.

Композитите са с високи механични свойства което дава възможност за използването им като конструкционни елементи.

7. Композитите, съдържащи по-голямо количество модифициран полистирол, могат да бъдат използвани за електромагнитна защита при дължина на вълната около 1,5 GHz. В диапазона 1427 MHz до 1535 MHz биват поддържани редица радио и комуникационни услуги. Това дава възможност изработените материали да бъдат използвани при електромагнитни смущения дължащи се на радио, мобилни спътникови услуги и въздушно подвижни теле метрични услуги.

ПРИНОСИ

Постигнати са значителни научни и научно-приложни приноси свързани с метода за модифициране на лигноцелулозни материали с магнитни свойства и последващо получаване на композити за електромагнитна защита.

I. Разработване на методи и материали

Изработен е оригинален метод за модифициране на лигноцелулозни материали с магнитни частици. Изработени са композитни материали тествани за използването им за електромагнитна защита.

II. Научни и научно-приложни приноси

Задълбоченото изследване и охарактеризиране на модифицираните лигноцелулозни материали доведе до установяване на метод за модифициране на микрокристална целулоза и дървесни влакна с магнетит.

1. Установени са и доказани оптималните условия за модифициране на дървесни влакна за получаването на продукт с магнитни свойства, при едно голямо съдържание на неорганична компонента.
2. Всички композити в настоящата дисертационна работа притежават специфични свойства които могат да бъдат използвани в електромагнитни системи.
3. Установено е, че използването на ВДВМ (дървесни влакна) при получаването на композити дава значителни предимства при изготвянето на конструкционни елементи поради високите физико механични показатели за разлика от използването композитите получени от МКЦ и мод. МКЦ.
4. Несъмнен принос представляват композитите получени на базата на модифицирани дървесни влакна и модифициран полистирол със сажди при

използването им като електромагнитна екранировка за защита от електромагнитни смущения при определена честота на вълната.

НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ

Sanchi K. Nenkova, Kiril Vl. Dimitrov, Petar N. Veleв, Martin Vitanov, Vladislav Vasilev, Ferrite wood fibrous composite materials for electromagnetic wave protection, 14th International Symposium MATERIALS, METHODS & TECHNOLOGIES (MMT), June 11 – 14, 2012, Sunny Beach, Bulgaria, Proceedings

Kiril V. Dimitrov, Michael Herzog, Sanchi Nenkova, Fe₃O₄ Modification of Microcrystalline Cellulose for Composite Materials, American Journal of Chemistry 2013, 3(5): 140-147

K. Dimitrov, T. Döhler, M. Herzog, S. Schrader, S. Nenkova, Wood Fiber Ferrite Micro- and Nano- Composite Materials for EMI-Shielding' Lecture Notes on Impedance Spectroscopy 2014, vol (4) Pages 117–125.