



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА ЦЕЛУЛОЗА, ХАРТИЯ И ПОЛИГРАФИЯ

Инж.Мирела Милкова Драгневска

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

**МОДИФИЦИРАНИ НАНОКОМПОЗИТНИ ПЛОЧИ ОТ
ДЪРВЕСНИ ВЛАКНА СЪС СПЕЦИФИЧНИ СВОЙСТВА**

**за придобиване на образователна и научна степен « доктор»
по научна специалност 5.10 Химични технологии (Технология, механизация и
автоматизация на лесохимичните производства)**

Научен ръководител: **Проф. дтн Санчи Ненкова**

Научно жури:

- 1. Доц.д-р Иво Вълчев - председател, рецензент**
- 2. Проф.дтн Санчи Ненкова**
- 3.Проф.дтн Николай Йосифов - рецензент**
- 4.Проф.д-р Панайот Панайотов**
- 5.Доц.д-р Ваня Лекова**

София 2013

Дисертационният труд е написан на 119 страници и съдържа 13 фигури и 15 таблици. Цитирани са 143 източника. Номерата на фигурите и таблиците в автореферата не съответстват на тези в дисертацията.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на катедрен съвет на научното звено на катедра „Целулоза, хартия и полиграфия”, състояло се на 16.01.2013г

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 29.04.2013 г. от 14 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.

ВЪВЕДЕНИЕ

В съвременния динамичен свят материалите и тяхното развитие придобиват фундаментално значение за обществото. В последните години се наблюдава увеличена употреба на дървесина и природни влакна от растителен произход за получаване на дървесно-полимерни композитни материали за използване в бита и промишлеността - в автомобилната индустрия, в жилищното строителство, в самолетостроенето и др. Това се дължи не само на факта, че дървесината и нейният основен компонент целулозата са възпроизводими в природата материали, но и поради непрекъснатото изчерпване на невъзобновяемите органични суровини като нефт, газ и други.

Значителен брой научни изследвания са свързани с полимерните композити, съставени от различни материали и синтетични полимери, както и тези с използването на различни свързващи вещества. Работено е с дървесни и растителни влакна, дървесно брашно и стърготини, като особен интерес представляват композитите на база дървесни продукти за получаване на материали със специфични свойства за различни приложения.

Нанонауката и технологията дават уникални възможности за създаване на революционно нови комбинации от материали със специфични свойства. Тези нови материали са със значителни предимства по отношение на качество и нови свойства пред класическите.

Задълбоченото изучаване на физикохимията на наноразмерното състояние на лигандните наночастици на металите и техните оксиди доведе до повишаване устойчивостта на нанокompозитите и контролирането на обратимите преходи в тези системи. В този аспект използването на полимери включително и природни има голямо значение за стабилизирането на наноразмерното състояние. Въпреки това синтезирането на металсъдържащите нанокompозити е сложен, многостъпален процес, който включва редуциране на преходни метали в разтворите на полимерите. Преодолявайки посочените проблеми, може да се каже, че металсъдържащите наноматериали и в частност полимерните нанокompозити понастоящем представляват голям интерес поради техните уникални физични и химични свойства и възможности за приложение.

Електропроводимите полимерни и влакнести материали с микровълнови абсорбционни свойства са особено интересни и полезни за практическо приложение. Чрез добавка на минерални пълнители, метали и влакна към полимери могат да се получат композити с подобрени показатели - здравина, термоустойчивост и други специфични свойства. В последните години е постигнат голям прогрес в това направление чрез създаване на нанокомпозитни материали, притежаващи силно развита вътрешна повърхност в сравнение с традиционните композити и съответно подобрени показатели при нисък процент пълнител. Значително предимство на нанокомпозитните материали е, че използваните технологии и техники за тяхното получаване не са сложни и са евтини. Голям брой изследвания се провеждат и в областта на хибридните органични / неорганични нанокомпозити за получаване на материали с нови свойства, различни от изходните материали. Следователно, нанокомпозитите дават големи възможности за нови приложения на олекотени компоненти за армиране, нелинейни оптични системи, катодни и анодни батерии, сенсори и други системи.

Трябва да се отбележи, че нанокомпозитите дават възможност за получаване на изделия със суперпроводими свойства. Изследванията в тази насока са много перспективни и могат да доведат до разработване на нови материали с уникални свойства.

Проведените проучвания и резултатите от тях показва актуалността, значимостта и необходимостта от провеждане на задълбочени изследвания относно създаване на нов тип металсъдържащи нанокомпозитни материали с висока електропроводимост за приложение в техниката и бита като изделия за електромагнитна вълнова защита.

Настоящата дисертационна работа е свързана с разработване на металсъдържащи нанокомпозити на базата на медсулфидни комплекси, координативно свързани с лигноцелулозната матрица на дървесни материали и на тяхна основа да се разработят модифицирани нанокомпозитни дървесно влакнести материали със специфични свойства като: електропроводимост, бактерицидност, микровълнова абсорбционна способност, с добри физико-механични показатели при високо съдържание на дървесна компонента за специални области на приложения в техниката и бита.

ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Целта на настоящата дисертационна работа е разработване на нанокomпозитни плочи от дървесни влакна със специфични свойства като антистатичност, микровълнова абсорбционна способност, бактерицидност с добри физико-механични показатели чрез получаване на модифицирани купро-сулфидни дървесно-влакнести материали.

В тази връзка бяха формулирани следните задачи за изпълнение:

1. Разработване на методи за получаване на лигноцелулозни нанокomпозитни материали, съдържащи Cu_2S .
2. Разработване на непрекъснат метод за получаване на медсулфидни нанокomпозитни дървесно-влакнести материали.
3. Разработване на математически модели и оптимизиране на метода за получаване на нанокomпозитни плочи от дървесни влакна с цел определяне на оптимални условия за различни приложения.
4. Уточняване на техническите и технологичните параметри за разработване на технология за производство на медсулфидно модифицирани нанокomпозитни плочи от дървесни влакна със специфични свойства.

МЕТОДИЧНА ЧАСТ

1. Материали и реактиви:

1.1 дървесно брашно от иглолистна дървесина, размер на частиците под $40\mu\text{m}$, специфичен обем $8\text{ dm}^3/\text{kg}$, влажност - под 5%.

1.2 къси целулозни влакна от хартиеното производство

1.3 дървесни влакна - получени чрез термо-механично развлакняване на широколистна дървесина във вид на технологични трески, степен на размилане 22 DS, концентрация на дървесно-влакнестата маса 3,75%.

1.4 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - марка чист за анализ, $M=249,68\text{ g/mol}$

- 1.5 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - марка чист за анализ, $M = 248,21 \text{ g/mol}$
- 1.6 глиоксал - $\text{O} = \text{CH} - \text{CH} = \text{O}$, $M = 58,04 \text{ g/mol}$
- 1.7 фенол-формалдехидна смола - доставка “Dynea” - Австрия, концентрация 46,0 - 47,0 %, вискозитет 300 - 450 mPa.s
- 1.8 карбамид-формалдехидна смола - доставка “Неохим” - Димитровград, водоразтворима, концентрация 64,0%, вискозитет 400 mPa.s, плътност $1,230 \text{ g/cm}^3$
- 1.9 парафин - доставка “Лукоил” - Русия, марка гач ГЗ, плътност $844,4 \text{ kg/m}^3$
- 1.10 емулгиращи вещества
 - амонячна вода - NH_4OH - 25%, $M = 35,04 \text{ g/mol}$, марка техническа
 - стеаринова киселина - тройно пресована, марка SA301, йодно число 0,29, киселинно число 209,59, число на осапунване 210,68, титър 55,0

2. Методи за получаване на купро-сулфидни нанокomпозитни дървесно-влакнести материали.

2.1. Метод за модифициране на лигноцелулозни материали с трикомпонентна система $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : (\text{CHO})_2$

Приготвя се воден разтвор на меден сулфат, натриев тиосулфат и глиоксал, които са в съотношение 1,6: 1,4 : 1. Лигноцелулозните материали се напояват с разтвора при $\text{XM} = 1:12$ и $\text{XM} = 1:6$, в количество на модифициращата смес от 15 до 45% спрямо абсолютно сухия материал. Модификацията се провежда при нормално налягане и температура от 90°C , в продължение на 30 минути.

2.2. Модификация на лигноцелулозен материал под формата на дървесни влакна с двукомпонентна система $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Модифициращите реагенти се използват в съотношение от 1:1 до 1:2. Количеството на модифициращата смес е от 15 до 45% спрямо абсолютно сухите влакна. Дървесните влакна се обработват с воден разтвор при $\text{XM} = 1:12$ и $\text{XM} = 1:6$ в термокамера с наситена водна пара при температура 110°C в продължение на 30 минути.

2.3. Метод за получаване на модифицирани нанокomпозитни плочи от дървесни влакна.

2.3.1. провеждане на модификацията на технологичен етап “

проклеиване на дървесно-влакнестата маса”

Модифициращите разтвори при съотношения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 1:1$ и $1:2$ и количество 40% спрямо абсолютно сухия лигноцелулозен материал са добавени към влакнеста суспензия с показатели - концентрация 3,75% , степен на размилане 22 DS, в присъствие на фенол-формалдехидна смола и парафинова емулсия в количества 1% спрямо влакната. Сместа е хомогенизирана добре и в лабораторни условия е получена отливка с размери 300x300mm, която е пресувана при температура 170-175°C в продължение на 10 минути.

2.3.2. провеждане на модификация на технологичен етап “ отливане и формиране на дървесен килим”

В лабораторни условия е получена отливка от високодобивен влакнест материал от основното производство на “Лесопласт “ АД със следните показатели - концентрация 3,75%, степен на смилане 22 DS. Добавени са проклеиващи вещества - ФФС с концентрация 15% или КФС с концентрация 15% и парафинова емулсия с концентрация 10% в количества 1% спрямо абсолютно сухите влакна. Отливката е с размери 30x30cm и на повърхността е нанесен разтворът на модифициращата смес в количества и съотношения в зависимост от плана на оптимизационния експеримент. Получената модифицирана отливка е пресована на лабораторна преса при температура 170-175°C в продължение на 5, 10 и 15 минути.

3. Охарактеризиране на модифицираните нанокompозитни дървесно-влакнести материали.

3.1. ИЧ- спектри на модифицирани и немодифицирани образци са снети на апарат FTIR-GX, Perkin Elmer, спектрален обхват $4000\text{-}350\text{ cm}^{-1}$, разделителна способност 4 cm^{-1} .

3.2. Трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ).

ТЕМ анализът бе проведен с цел изясняване разпределението и определяне размера на получените купросулфидни частици. Изследването е проведено на апарат ТЕМ JEOL 2100. Образците са препарирани в етанол при 6 минутно ултразвуково третиране. Суспензията е нанесена върху стандартна въглерод/ Си мрежа.

3.3. Електрофизични показатели

3.3.1. електропроводимост - определена е чрез измерване на специфичното съпротивление. Измерванията са направени в електродна клетка при постоянно налягане и количество на изследвания материал на апарат TERAOM II METER/ IEC 60093 Ed.2.0 b:1980. Специфичното обемно електрическо съпротивление на пробните образци от получените ПДВ със специфични свойства е определено на апарат DC-MILI-PICO-METER MV 40 на фирма VE KOMBIT PRACITRONIC, Dresden.

3.3.2. електромагнитна абсорбция, R (съпротивление), ϵ' (диелектрична проницаемост), ϵ'' (диелектрични загуби), μ' (магнитна проницаемост), μ'' (магнитни загуби) са определени на апарат “ Agilent E4991 ARF, Impedans/Material Analyzer” Германия.

3.4. Физични и физико-механични показатели на купро-сулфидните нанокompозитни плочи от дървесни влакна.

3.4.1. набуъването е определено чрез потапяне на пробните образци в съд с термостат осигуряващ постоянна температура $20 \pm 1^\circ\text{C}$ с чиста вода с $\text{pH } 7 \pm 1$ за 24 часа в съответствие със стандарт EN 317.

3.4.2. якостта на огъване е определена на машина за изпитване на материали ZWICK Z0,5 на фирма Zwick&Co GmbH, Германия в съответствие със стандарти EN 310, EN 622-1 и EN 622-2.

4. Методика за изследване на антибактериална активност на купро-сулфидните плочи от дървесни влакна чрез построяване на растежни криви.

Получените модифицирани плочи от дървесни влакна бяха тествани за антибактериална активност спрямо Γ^+ и Γ^- бактерии – *Bacillus subtilis* и *Escherichia coli* K12.

Получените образци, предварително претеглени и стерилизирани, се поставят 50 μl култура на *B. subtilis* или *E. coli* K12. Културата е приготвена съгласно методиката: Приготвя се култура в съотношение 1:10, като 10% представляват предкултура на еталонния щам, а останалите – течна LB-среда. Предкултурата е приготвена от еталонния щам и 50 ml течна хранителна LB-среда. Така приготвената култура се инкубира на клатачка при съответната температура за 12 часа.

В стерилни колби се изсипват 50 ml течна хранителна среда и се прибавят пробите и микроорганизми. В една от колбите се съдържа контролата, състояща се от 50 ml течна хранителна среда и немодифицирани плочи от дървесни влакна. Всички колби се инкубират на клатачка при 4°C за една нощ. На следващия ден се инкубират при 37°C, като през определен период от време в продължение на 24 часа се взема проба за измерване на оптичестката плътност при $\lambda = 610 \text{ nm}$. Въз основа на получените данни се построят растежни криви.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Експерименталната част на дисертационната работа, отнасяща се до получаване на медсулфидно модифицирани нанокомпозитни дървесновлакнести материали със специфични свойства като: антистатичност, бактерицидност, микровълнова абсорбционна способност с добри физикомеханични показатели при високо съдържание на дървесна компонента, включва проведените изследвания и получените резултати, оформени в два раздела:

1. Разработване на методи за получаване на медсулфидно модифицирани нанокомпозитни дървесновлакнести материали и композити;
2. Оптимизиране и математическо моделиране на разработените методи.

1. Получаване на лигноцелулозни нанокомпозитни дървесновлакнести материали

Теоретичната основа за разработване на методи за получаване на купросулфидни лигноцелулозни нанокомпозити се базира на факта, че купросулфид като добавка към полимери придава висока електропроводимост, която като косвен показател за съответни диелектрични загуби, води до създаване на нови материали с микровълнови абсорбционни свойства. Значително повишаване на ефекта

се постига, ако купросулфида е в наносъстояние и координационно отложен като мрежа в полимерната лигноцелулозна матрица. В този смисъл разработването на методите се основава на провеждане на химична модификация на различни видове лигноцелулозни материали с водни разтвори на медсъдържащо съединение и сяросъдържащ редутор в подходящи количества и съотношения при определени параметри на процеса, температура и продължителност. При такива условия се създава възможност за протичане на процес на редуциране на куприйоните до купро и следващо координативно отлагане в лигноцелулозната матрица.

1.1. Определяне на подходящи условия за модифициране на лигноцелулозните материали;

В настоящата работа са използвани следните лигноцелулозни материали:

- дървесно брашно (ДБ);
- дървесни влакна (ДВ) от “Лесопласт” АД, гр. Троян;
- отпадъчни целулозни влакна (ЦВ).

Основни варианти за провеждане на процеса на химична модификация на лигноцелулозните материали

С предварителни експерименти, варирайки вида и състава на отделните компоненти, е установено, че подходящи за експериментирание са два варианта:

- с трикомпонентна система (меден сулфат; натриев тиосулфат, глиоксал);
- с двукомпонентна система (меден сулфат; натриев тиосулфат).

За оптимизиране на методите е определено:

- количество на отпадните води;
- съдържание на мед и сяра в отпадните води;
- съдържание на мед и сяра в модифицираните лигноцелулозни образци.

Проведена е модификация на трите вида лигноцелулозни образци (ДБ, ДВ и ЦВ) с трикомпонентна редукиционна система, съгласно методиката описана в методичната част – точка 2.1. В Таблица 1 са представени данните от охарактеризирането на отпадните води и модифицираните образци.

От данните в таблица 1 могат да се направят следните констатации и изводи:

1. Модификацията с трикомпонентната система при трите вида

лигноцелулозни материала се характеризира с това, че :

- редукиционният процес е изразен в най-голяма степен при дървесните влакна (ДВ), което води до почти нулево съдържание на сяра в модифицирания материал;
- при отпадъчните целулозни влакна (ЦВ) купри йоните се редуцират до купро йони;
- модифицираното дървесното брашно (ДБ) съдържа освен купро сулфид и отчасти известно количество елементарни медни частици.

2. По отношение на съдържанието на мед и сяра в отпадните води определено предимство се наблюдава при ЦВ (най-ниско съдържание на мед и сяра), дължащо се на специфичния състав на използвания целулозен материал. По-ниско съдържание на мед и сяра в отпадните води се открива след модификация на дървесни влакна (ДВ) в сравнение с тази при дървесното брашно (ДБ).

3. Данните за специфичното електрическо съпротивление показват намаление около половин порядък и при трите вида дървесно целулозни материали.

Таблица 1. Медсъдържащи лигноцелулози, получени при модифициране с трикомпонентна система

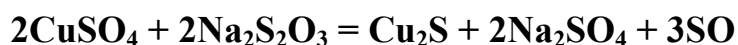
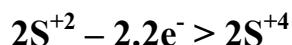
№	Условия за модифициране	Мед в образеца, %	Сяра в образеца, %	Мед във филтра, mg/l	Сяра във филтра, mg/l	Специфично електрично обемно съпротивление, $\Omega.m$
1	Немодифицирани дървесни влакна (ДВ)	0,0006	0.03	-	-	$8,25.10^8$
2	Немодифицирани отпадъчни целулозни влакна (ЦВ)	0,0007	0.025	-	-	$5,7.10^7$
3	Немодифицирано дървесно	0,0009	>0,05	-	-	$8,7.10^8$

	брашно (ДБ)					
4	Модифициран и дървесни влакна (ДВ)	3,786	>0,05	362	103	$1,65 \cdot 10^8$
5	Модифицирани отпадъчни целулозни влакна (ЦВ)	4,319	1,92	152	69	$1,11 \cdot 10^7$
6	Модифицирано дървесно брашно (ДБ)	5,058	1,79	980	116	$1,95 \cdot 10^8$

Проведените изследвания и получените данни от използването на трикомпонентна редукиционна система недвусмислено показват, че ако се използват дървесни влакна, специфични по състав и структура, могат да се получат купросулфид - съдържащи лигноцелулози само със сяросъдържащ редуктор и по този начин да се избегне използването на допълнително редукиционно средство (например глиоксал), което би било много изгодно от екологична гледна точка. Посочените данни определят и насоката на следващите ни изследвания, свързани с разработване и оптимизиране на метод за модификация с двукомпонентна редукиционна система $\text{CuSO}_4 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Механизъм и схеми на отлагане и свързване на купросулфида в полимерната лигноцелуозна матрица

Схемата на окислително-редукиционния процес е:

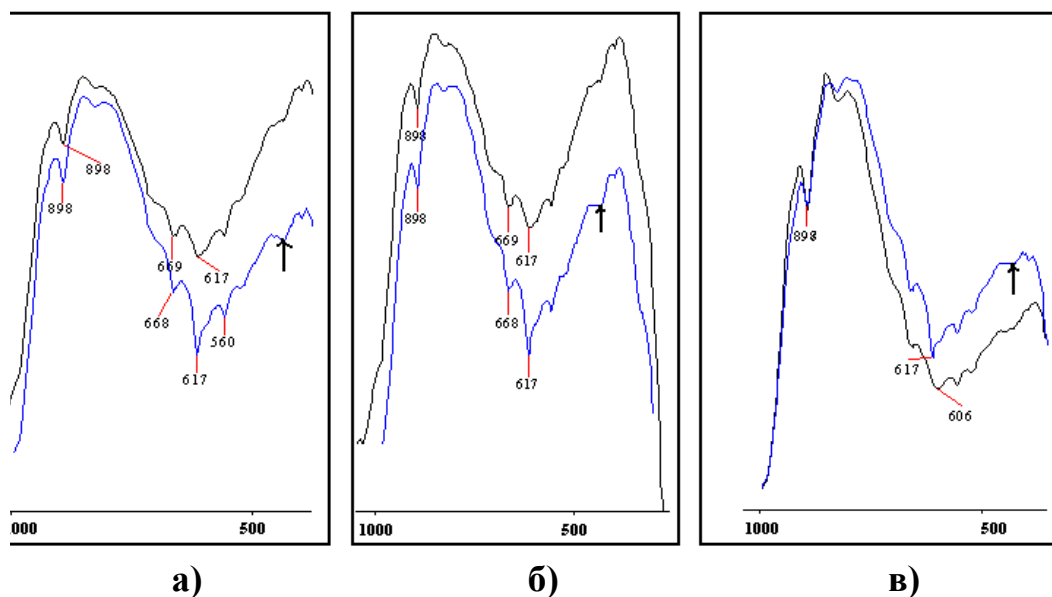


В ИЧ-спектрите на модифицираното дървесно брашно и модифицираните дървесни влакна се наблюдава пик при $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$, който е характерен за връзката метал-кислород.

Вероятно тази връзка е в резултат на координационно свързване на медните йони с кислородни атоми от ОН-групите на целулозата и ароматното ядро на лигниновата макромолекула.

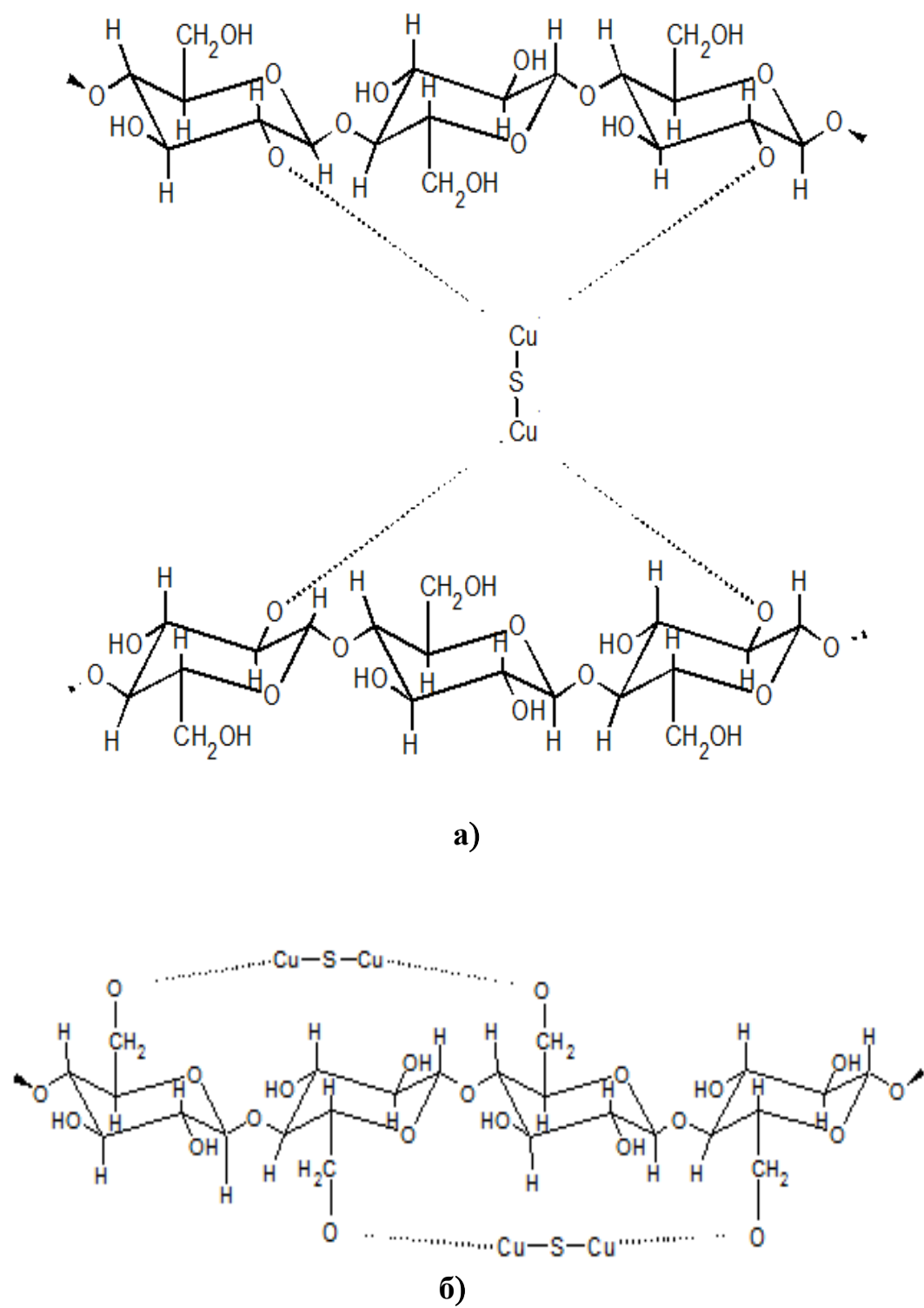
Такъв модел за Cu^{2+} комплекси с лигнин моделни съединения на ванилин се предполага и от Kozlevcar (Kozlevcar, 2005). Наблюдава се кординативното свързване на ванилина посредством кислородния метокси атом и депротонизирания хидроксилен кислороден атом в ароматните ядра. Посоченото потвърждава свързването на медните йони към лигнин (Zhang, 2000).

Възможно е лигноцелулозните материали да проявят и физическа адсорбция към медните йони.

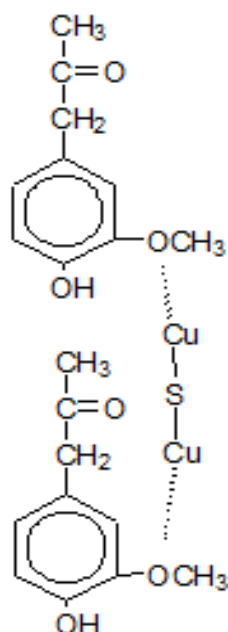


Фиг.1. ИЧ-спектри на: а) немодифицирано-1 и модифицирано-2 дървесно брашно с трикомпонентна система в количество 40% спрямо брашното; б) немодифицирани-1 и модифицирани-2 дървесни влакна с двукомпонентна система в количество 30% спрямо влакната; в) немодифицирани-1 и модифицирани-2 с двукомпонентна система дървесни влакна в количество 40% спрямо влакната

Координационното свързване на медните йони може да бъде представено по следната схема:

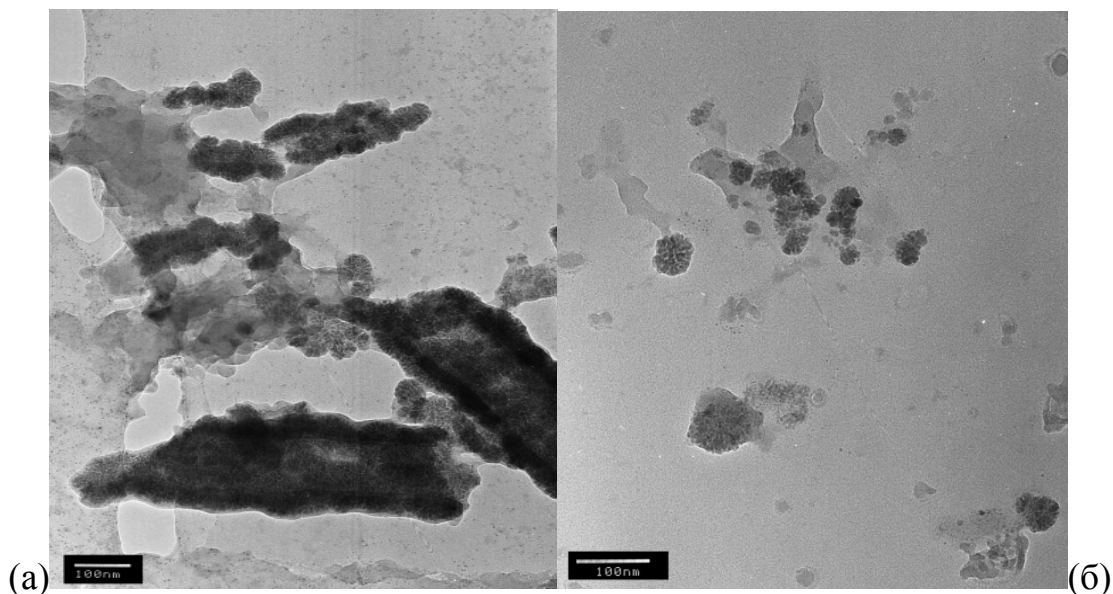


Фиг. 2. Мед-сулфидни целулозни нанокомпозити



Фиг. 3. Мед-сулфидни лигнинови нанокомпозити

С цел визуализиране на морфологията, определяне размера и формата на получените купро-сулфидни частици бе проведен ТЕМ анализ. На фиг.4 са представени ТЕМ изображения на модифицираните дървесни влакна, направени при различни увеличения. От тях се вижда, че влакната са покрити с клъстери от формиралите се купро-сулфидни наночастици. Допълнително бе направена и снимка на образувалите се клъстери (Фиг.4, б) като се забелязва, че са под 100 nm, а формата им варира от сферична до елипсовидна.



Фиг.4. TEM изображения на модифицирани дървесни влакна

Изводи

Обработването с трикомпонентна редукиционна система $\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 : (\text{CHO})_2$ по прекъснат метод при нормално налягане и температура 90°C е особено перспективна за модификацията на отпадъчни целулозни влакна и в по-ниска степен за лигноцелулозен материал под форма на дървесно брашно.

За дървесните влакна (ДВ) определено е за предпочитане метода на модификация с двукомпонентна редукиционна система $\text{CuSO}_4:\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Уточнени са оптималните параметри на процеса на модификация на дървесни влакна с двукомпонентна система в условията на наситена пара - 40 % от двукомпонентна система спрямо дървесния материал; модул 1:6 и съотношение на $\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 1:2$.

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

Получените модифицирани влакнести материали могат да бъдат използвани за направата на дървесно-полимерни композити със специфични свойства за електромагнитна вълнова защита.

ТЕМ анализът доказва, че отложените купро-сулфидни частици са с наноразмери.

2.Разработване на непрекъснат метод за получаване на медсулфидни нанокмполитни дървесно-влакнести материали

В настоящата работа са използвани дървесни влакна и технологичен дървесен килим от текущото производство на “Лесопласт” АД, гр. Троян.

2.1.Разработване на подходящ метод за модификация на дървесния влакнест материал за получаване на медсулфидни лигноцелулозни нанокомпози

Модифицирането на дървесния влакнест материал с трикомпонентната редукционна система беше проведена при следните предварително определените условия: съотношения на компонентите $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : (\text{CHO})_2 = 1,6:1,4:1$ в количество 40 % спрямо лигноцелулозния материал при модул 1:12, температура 90° С в продължение на 30 минути. Модифицирането на дървесния влакнест материал с двукомпонентната редукционна система първоначално беше проведена в термокамера с наситена пара при 110°С в продължение на 30 минути при съотношения на компонентите $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 1:1$ и $1:2$ в количество 20 % и 40 % спрямо лигноцелулозния материал при постоянен модул $M=1:12$. Получените резултати са задоволителни по отношение намаляване на специфичното електрическо съпротивление с около 2 порядъка, но при значително съдържание на мед и сяра в отпадните води. Поради това, процесът на модификация допълнително беше оптимизиран при по-нисък модул - $M=1:6$, съотношение на $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}=1:2$ и вариране на съдържанието на компонентите, спрямо дървесния влакнест материал, в граници от 20 % до 40 %.

Резултатите от измерванията (Таблица 2) показаха, че:

- Съдържанието на сяра в модифицираните дървесни влакна е почти нула при използване на трикомпонентна система, което говори за силно изразен редукционен процес.
- Отпадните води след обработване на дървесно-влакнест материал са с ниско съдържание на мед и сяра.
- При използване на дървесни влакна, характеризиращи се със специфична структура, могат да се получат купросулфид-съдържащи лигноцелулози само със сяросъдържащ редуктор, което би било изгодно от икономическа и екологична гледна точка.

Таблица 2. Медсъдържащи лигноцелулози, получени при модифициране на дървесен влакнест материал с три- и двукомпонентни системи

№	Условия за модифициране	Мед в образеца %	Сяра в образеца %	Мед във филтра та, mg/l	Сяра във филтра та, mg/l	Специфично електрично обемно съпротивление, $\Omega.m$
1	Немодифицирани дървесни влакна (ДВ)	0,0006	0.033	-	-	$8,25.10^8$
2	Модифициран и ДВ с трикомпонентна система 40% спрямо абс.с.влакна	3,786	>0,05	362	103	$1,65.10^8$
3	Модифициран и ДВ при модул 1:6, 1:2, 20%-двуком.с-ма	1,383	2,06	21,5	98	3.10^7
4	Модифициран и ДВ при модул 1:6, съотн.1:2, 30 %- двуком.с-ма	1,945	3,82	35.5	67	$1,28.10^7$
5	Модифициран и ДВ при модул 1:6, съотн.1:2, 40 %-двуком.с-ма	2,783	2,88	20,7	80	$1,65.10^7$

При нисък модул на модификация количеството на отпадните води е много ниско, без при това да се нарушава нормалния ход на модификационния процес. Данните в таблица 3 показват, че стойностите на електрическото съпротивление намаляват приблизително с около два порядъка при образците модифицирани с 20%, 30 % и 40 %, което значително подобрява електропроводимостта на обработения дървесен материал.

При 40% от двукомпонентната система спрямо дървесния материал е постигнато оптимално съотношение между модифициращите компоненти (мед: сяра) в сравнение с образците, получени при 20 % и 30 %.

2.2. Експерименти за уточняване на техноогичния етап и съответното оборудване за получаване на медсулфидни дървесно влакнести нанокмпозитни плоскостни материали

“Лесопласт” АД произвежда твърди дървесно влакнести плочи на оборудване от шведската фирма “Дефибратор” и е с годишен капацитет 42000 м³.

Твърдите плочи от дървесни влакна (ПДВ) се произвеждат от дървесината на широколистни и иглолистни дървесни видове при участието на специфични добавки осигуряващи определени физико-механични показатели на готовата продукция.

Основната суровина за производството на ПДВ са технологични трески от широколистни и иглолистни дървесни видове, както и тополови трески, които са технологичен отпадък от производството на шперплат. Получаването на технологични трески включва следните операции: подаване на суровината за насичане, насичане на дървесните материали и сортиране на треските и допълнително раздробяване на едрата фракция.

Производството на ПДВ включва следните операции:

1. Обработка в пропарваща камера .

Пропарването се осъществява с наситена водна пара с налягане 10-12 atm и температура 170 – 190° С и продължителност, определяща се от вида на дървесния материал, качеството и влажността на треските и параметрите на парата.

2. Дефибриране.

Под въздействие на налягането на парата, дървесните влакна се

изхвърлят в размилащата камера на рафинаторите като преминавайки през тръбопровода се разреждат с оборотна вода до концентрация 4–6%. Тази дървесно – влакнеста маса се отлива на ситото на отливна машина в плътен слой, бавно се отводнява и благодарение на добре разгънатата повърхност на влакната, плочите се получават с много добри якостни показатели.

3. Проклейване

Операцията се осъществява в басейни за маса, съоръжени с механизми за непрекъснато разбъркване. Целта на тази технологична операция е чрез добавяне на проклеиващи средства да се подобрят физико-механичните показатели на готовите плочи. Като хидрофобизиращо средство се използва парафинова емулсия с концентрация 10 – 12 %, а за повишаване на якостните показатели на плочите - фенол-формалдехидна смола с концентрация 10 – 15 %. С цел намаляване на загубите от проклеиващи вещества и влакна при отливането на дървесно-влакнестата маса и преминаването им в оборотната вода в схемата е включен флокулант – катионен полиакриламид. Той се подава чрез дозираща система по пътя на влакнестата маса към отливна машина.

4. Разреждане и отводняване

Дървесно-влакнестата маса се разрежда допълнително с оборотна вода до концентрация 1,3 – 1,8 % и постъпва на отливна машина. Технологичните процеси, протичащи при отводняването осигуряват формиране на дървесно – влакнест килим с определени свойства.

Формирането на килима от дървесни влакна се извършва върху синтетично сито. Отводняването включва: обезводняване чрез гравитация, отделяне на водата чрез вакуумсистема и пресоване.

След отводняването дървесния килим се обрязва странично и напречно с помощта на дюзи с водна струя на размери 5600x1740 mm и се транспортира до горещата преса.

5. Пресуване

Пресуването е важна технологична операция при производството на ПДВ, обезпечаваща качественото превръщане на дървесно-влакнестия килим в дървесно – влакнеста плоча. Режимът на пресоване може условно да се раздели на три части – “механично обезводняване”, “сушене” и “закаляване”, като параметрите определящи това разделяне са температура, налягане и време. В края на пресуването дървесно-влакнестите плочи са с влажност 1 –1,5%. Оптималната температура на

пресуване за различните дървесни видове е различна, но трябва да се поддържа не по-ниска от 185° С.

6. Окончателно обработване

След пресуването плочите се подават на разкройваща машина за форматно рязане на определени размери, следва окачествяване и складиране като готова продукция.

С цел уточняване на подходящ технологичен етап на оборудването бяха проведени предварителни експерименти за получаване на ПДВ в условия, имитиращи технологичните етапи (проклеиване, отводняване и пресуване). Получени са три проби, които са охарактеризирани според установената методика в методична част т. 3.3 и т.3.4.

Таблица 3. Предварителни експерименти за получаване на ПДВ – условия и показатели.

№	Условия	Дебелина, mm	Якост на огъване, N/mm²	Набъбване, %	Специфично обемно електрическо съпротивление^x Ω.m
1	4%ДВМ; етап проклеиване; съотношение 1:2; 40 %	3,3	33,45	26,7	4,32.10 ⁹
2	4%ДВМ; етап проклеиване; съотношение 1:2; 40 %	3,2	51,11	27,6	8,54.10 ⁹
3	12%ДВМ; етап отводняване; съотношение 1:2; 40 %; пресоване 170 ⁰ С, 10минути	3,1	60,78	32,6	7,54.10 ⁷

χ - $6,029 \cdot 10^9 \Omega \cdot m$ е специфичното обемно електрическо съпротивление на немодифицираните ПДВ.

В таблица 3 е представено обобщено описание на условията на експериментите и резултатите от охарактеризирането.

При проби 1 и 2 модифициращите разтвори са прибавени при 4 % ДВМ в басейните на технологичен етап „проклеиване”, а при проба 3 към дървесен килим с 12 % ДВМ преди етапите “отводняване и пресуване”. Данните от таблица 4 показват, че подходящ технологичен етап за провеждане на модификационния процес е този преди пресоването на дървесния килим, който етап е за предпочитане и от екологична гледна точка, поради минималното количество химикали, които трябва да бъдат регенерирани.

2.3. Оптимизиране на разработения метод по отношение на състави, съотношение на отделните компоненти и параметри за постигане на подобрена електропроводимост (съответна електромагнитна вълнова абсорбция) при запазване нивото на изходните стандартизирани показатели на ПДВ.

Лабораторните проби в този раздел са проведени с дървесно влакнест килим от отливната машина след дюзите за повърхностно нанасяне на парафиновата емулсия в количество 500g за всяка проба и размери 200x400 mm при сухо съдържание 27 %.

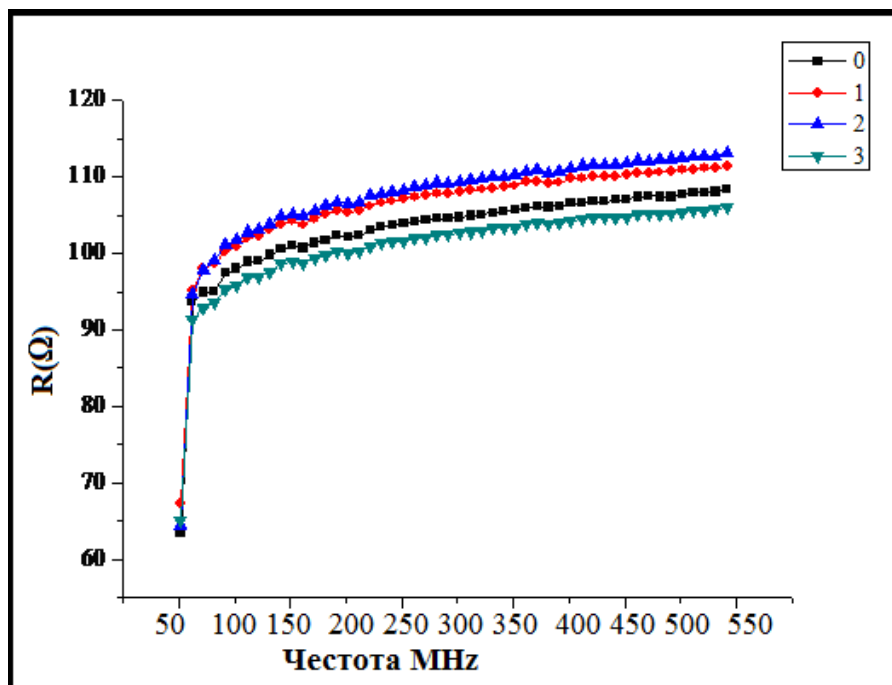
Съответните количества от модифициращите разтвори се нанасят върху повърхността на килима. Пресуването е проведено при постоянна температура на пресата - $170^{\circ} C$, продължителност на пресуване – 5,10 и 15 минути.

Получените проби са охарактеризирани по отношение на електропроводимост съгласно методична част т3.3 , както и физичните и физико-механични показатели съгласно методична част т.3.4.

Условията на експериментите и показателите от охарактеризирането са представени в Таблица 4 и фигури 5, 6 и 7.

Таблица 4. Получаване на ПДВ на етап отводняване и пресоване –
условия и показатели

№	Условия	Дебелина, mm	Якост на огъване, N/mm ²	Набъбване, %	Специфично обемно електрическо съпротивление Ω.m
0	Нулева проба	2,7	36,31	21,9	6,03.10 ⁹
1	15% реагенти спрямо ДВМ; съотношение 1:2; 170 ° С, 10 мин	2,6	34,18	22,7	4,42.10 ⁹
2	30% реагенти спрямо ДВМ; съотношение 1:2; 170 ° С, 10 мин	2,6	31,68	22,7	2,6.10 ⁹
3	45% реагенти спрямо ДВМ; съотношение 1:2; 170 ° С, 10 мин	2,6	25,25	20,9	2,11.10 ⁹
1'	30% реагенти спрямо ДВМ; съотношение 1:2; 170° С, 5 мин	2,8	24,51	34,0	6,53.10 ⁹
2'	45% реагенти спрямо ДВМ; съотношение 1:2; 170 ° С, 5 мин	2,6	27,46	34,0	3,21.10 ⁹
3'	30% реагенти спрямо ДВМ; съотношение 1:2; 170 ° С, 15 мин	2,6	19,57	23,4	8,01.10 ⁹
4'	45% реагенти спрямо ДВМ; съотношение 1:2; 170 ° С, 15 мин	2,5	23,57	23,4	5,23.10 ⁹



Фиг. 5. Зависимост на електрическото съпротивление в Ω от честотата в MHz

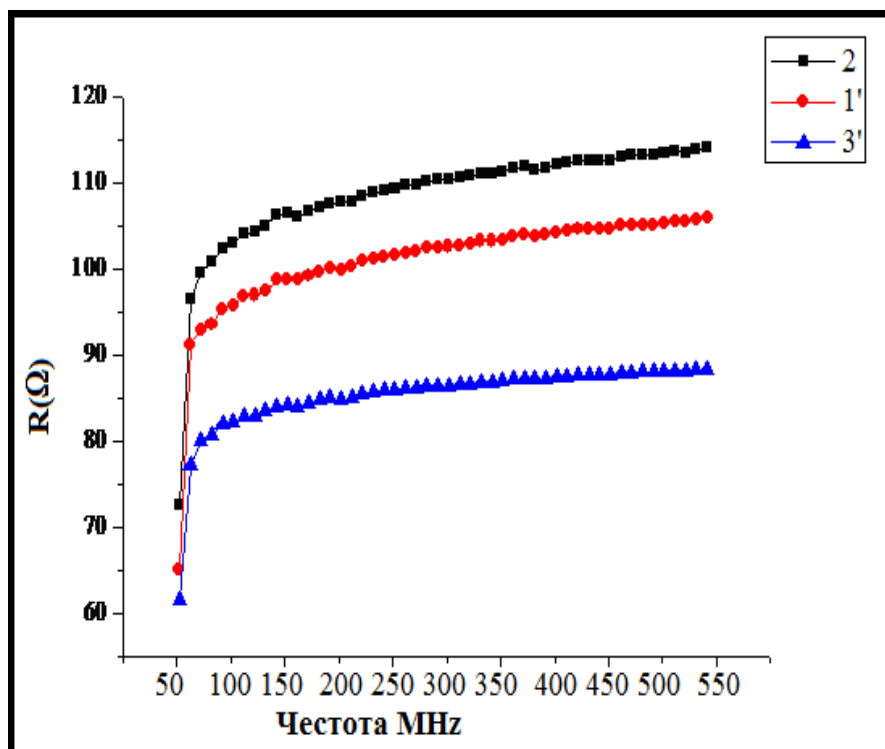
където

0 – нулева проба

1 – 15% реагенти спрямо ДВМ, съотношение 1:2 ,170°C, 10 min

2 - 30% реагенти спрямо ДВМ, съотношение 1:2 ,170°C, 10 min

3 - 45% реагенти спрямо ДВМ, съотношение 1:2 ,170°C, 10 min



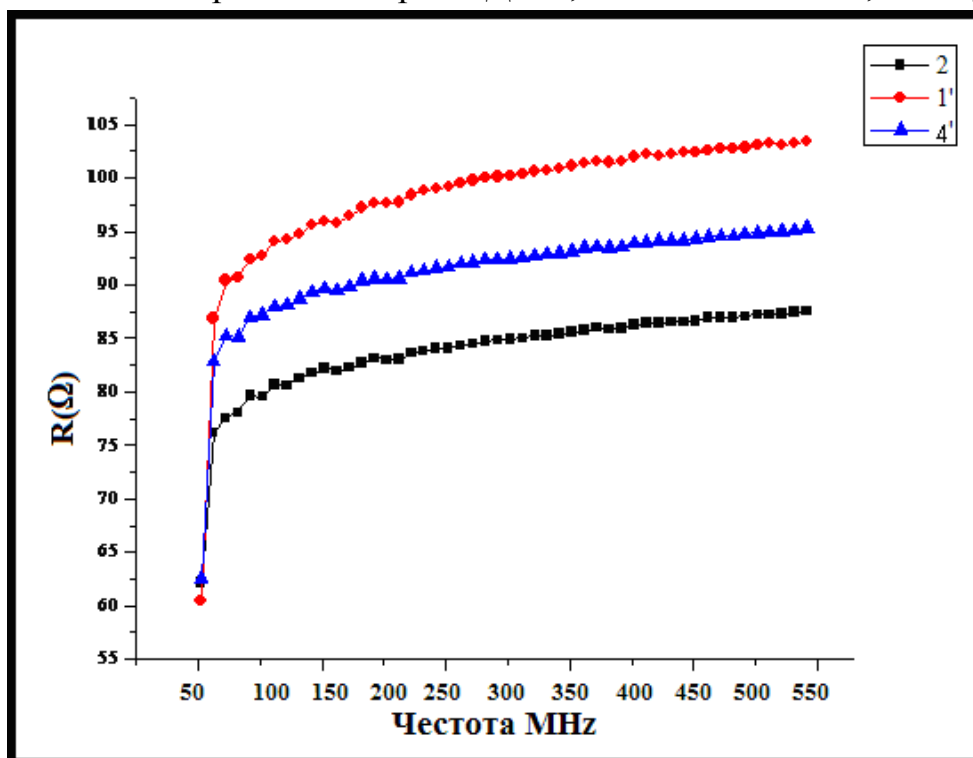
Фиг. 6. Зависимост на електрическото съпротивление в Ω от честотата в MHz,

където

2 - 30% реагенти спрямо ДВМ, съотношение 1:2 ,170°C, 10 min

1' - 30% реагенти спрямо ДВМ, съотношение 1:2 ,170°C, 5 min

3' - 30% реагенти спрямо ДВМ, съотношение 1:2 ,170°C, 15 min



Фиг.7. Зависимост на електрическото съпротивление в Ω от честотата в

MHz, където

2 - 30% реагенти спрямо ДВМ, съотношение 1:2 ,170°C, 10 min

1' - 30% реагенти спрямо ДВМ, съотношение 1:2 ,170°C,10 min

4' - 45% реагенти спрямо ДВМ, съотношение 1:2 ,170°C, 15 min

В таблица 5 са показани резултатите от охарактеризирането на получените пробни образци по отношение на електрофизични показатели.

Таблица 5. Електрофизични показатели на медсулфидните ДВМ

№	R(Ω)	Z(k Ω)	μ' (U)	μ'' (kU)	ϵ' (U)	ϵ'' (kU)
0	116,4735	980,41155	11,03488	192,78966	2,50482	0,08482
1	113,55754	976,79223	9,07789	184,97896	2,57171	0,08557
1'	105,0876	935,12588	7,83435	169,1668	2,7902	0,14003
1p	100,39958	870,95135	7,37398	175,20648	2,94728	0,12043
2	89,54957	844,78564	7,01115	155,18772	2,9421	0,23666
2'	93,86604	879,02901	5,92951	154,79232	2,73133	0,16472
2p	98,99114	899,93811	5,12354	167,48034	3,085	0,13727
3	90,21689	851,65834	5,75292	153,16644	2,90664	0,22488
3'	90,54716	884,1424	4,47015	163,2725	2,8809	0,22432
3p	105,74506	907,36129	6,74534	163,68742	3,1117	0,20619
4'	86,71413	832,21128	2,46318	150,78673	3,12323	0,26825

Анализ на резултатите

Физични и физикомеханични показатели

По отношение на показателя дебелина в mm не се наблюдават значими различия между отделните опитни образци и нулевата проба.

Стойностите на показателя набъбване (%) на пробите се доближават до тази на нулевата проба с изключение на образците, пресовани при ниска продължителност (5 минути).

При показателя якост на огъване се наблюдават следните

зависимости:

1. С увеличаване на количеството на модифициращата система от 15% до 45 % якостта на огъване намалява в сравнение тази при нулевата проба;

2. При модифицираща система от 30 % най-висока якост на огъване се постига при пресоване от 10 минути, а при 45 % при 5 минути;

3. При 5 и 15 минути пресоване по-голяма якост на огъване показват образците модифицирани с по-голямо количество от купро-сулфидната система.

Електропроводимост

Електропроводимостта на модифицираните образци, определена чрез измерване на специфичното обемно електрическо съпротивление (Таблица 4) не се различава съществено и закономерности в зависимост от условията на получаване не се наблюдават.

Интересни са зависимостите на електрическото съпротивление на образците при различна честота от параметрите на модификация при използване на уреда “Agilent E4991ARF, Ipedance/Material Analyzer” Германия (Фигури 5,6 и 7) и то както следва:

Увеличаване на електропроводимостта, т.е. намаляване на електрическото съпротивление се постига само при използване на 45 % от модифициращата система (Фиг. 5).

При 30 % количество от модифициращата система най-ниско електрическо съпротивление се получава при 15 минути пресоване (Фиг.6), а при 45 % - при 10 минути (Фиг.7).

Електромагнитна абсорбция

От електрофизичните показатели са изчислени диелектричните и магнитни загуби и съответно степента на затихване на електромагнитните вълни.

Видно е от данните, че най-висока електромагнитна вълнова защита може да се постигне с дървесно влакнест композит (проба 2), получена с 30 % модифицираща купро-сулфидна система и пресоване при 170 ° С в продължение на 10 минути и с проба 4' – 45 % модифицираща купро-сулфидна система и пресоване при 170 ° С в продължение на 15 минути.

Изводи

Разработен е оригинален метод за модификация на дървесни влакнести материали чрез двукомпонентна купри редукиционна система за получаване на медсулфидни лигноцелулозни нанокомпозити.

Уточнени са оптималните параметри на процеса: 30-45 % от двукомпонентна система спрямо дървесния материал; модул 1:6 и съотношение на меден сулфат:натриев тиосулфат = 1:2.

Уточнен е технологичния етап и съответното оборудване за получаване на медсулфидни дървесно влакнести нанокомпозитни плоскостни материали

Оптимизиран е разработения метод по отношение на състави, съотношение на отделните компоненти и параметри за постигане на подобрена електропроводимост (съответна електромагнитна вълнова абсорбция) при запазване нивото на изходните стандартизирани показатели на ПДВ.

3. Математическо моделиране и оптимизиране на непрекъснатия метод за получаване на медсулфидни дървесно-влакнести материали

Преди провеждането на математическото моделиране и оптимизиране на процеса на получаване на медсулфидномодифицирани дървесновлакнести нанокомпозитни материали, бяха проведени предварителни проби за уточняване на технологичния етап за извършване на модификацията.

- На етап пропарване на технологичните трески- в лабораторни условия беше имитиран процесът на пропарване на технологичните трески. В лабораторен автоклав бяха поставени 250g технологични трески и бяха обработени с разтворена модифицираща смес $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 1:2$ и модул 1:6. Автоклавът беше нагряван при температура 180°C за време от 20 мин като процесът беше наблюдаван на всеки 5 мин. Резултатите показаха, че поради нееднаквите и неравномерни размери на технологичните трески процесът на модификация не може да протече в дълбочина на дървесината, а остава само по повърхността или в разтвора. При следващата технологична операция разvlakняване това би довело до наличие на модифицирани и немодифицирани влакна в

структурата на килима и неравномерност при резултатите за електропроводимостта. Това показва, че етапът на пропарване на технологичните трески не е подходящ за провеждане на модификацията.

- На етап проклеиване на дървесно-влакнестата маса - процесът на модифициране беше извършван в обем от дървесно-влакнеста маса чрез хомогенизиране на разтвора от $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в съотношение 1:2 с суспензията от влакна. Получените в лабораторни условия отливки и след пресуване плочи не показаха задоволителен резултат по отношение на увеличаване на електропроводимостта. Този факт се обяснява със значителната загуба на модифициращите реагенти при отливането на дървесно-влакнестата маса и преминаването им в отпадните води. Това показва, че трябва да се търси вариант за извършване на модификацията при условия, в които реагентите да могат да останат в контакт с влакнестата маса без значителни загуби.

Посочените предварителни резултати показаха целесъобразността на провеждане на модификацията на дървесните влакна чрез повърхностно нанасяне на сместа от $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на етап отливане и формиране на дървесно-влакнестия килим, така че загубите от реагентите да бъдат минимални и същевременно да се даде възможност за пълно протичане на процеса. Във връзка с изложените факти беше направен план на експеримента при следните входящи параметри:

1. Количество на реакционната смес от $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ спрямо абсолютно сухата дървесно-влакнеста маса - 25%, 35%, 45% (стъпка 10) - x_1

2. Молно съотношение $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 1:1, 1:1,5, 1:2 (стъпка 0,5) - x_2

3. Продължителност на престой преди пресоване - 7, 12, 17 минути (стъпка 5) - x_3

4. Постоянни параметри за всички проби:

- температура на пресуване - 170 - 175°C
- време за пресуване - 10 минути

5. Пробите са проведени в съответствие с описаната методика в Методична част т.2.3.

Планът на експериментите е представен в таблица 6.

Таблица 6. План на експериментите

№ проба	X₂- кодиран	X₂- кодиран	X₃- кодиран	X₁- натура- лен	X₂- натура- лен	X₃- натура- лен
1	-1	-1	-1	25	1:1	7
2	1	-1	-1	45	1:1	7
3	-1	1	-1	25	1:2	7
4	1	1	-1	45	1:2	7
5	-1	-1	1	25	1:1	17
6	1	-1	1	45	1:1	17
7	-1	1	1	25	1:2	17
8	1	1	1	45	1:2	17
9	1	0	0	45	1:1,5	12
10	-1	0	0	25	1:1,5	12
11	0	1	0	35	1:2	12
12	0	-1	0	35	1:1	12
13	0	0	1	35	1:1,5	17
14	0	0	-1	35	1:1,5	7
15-1	0	0	0	35	1:1,5	12
15-2	0	0	0	35	1:1,5	12
15-3	0	0	0	35	1:1,5	12

3.1 Оптимизиране на процеса при използване на фенолформалдехидна смола (ФФС) като свързващо вещество

Резултатите от проведените проби и изпитания са представени в таблица 7

Таблица 7. Условия за модифициране на дървесните влакна (х) и показатели на получените пробни образци (у)

№	% спрямо абс.суха ДВмаса , x ₁	Съотно- шение CuSO ₄ : Na ₂ S ₂ O ₃ x ₂	Време- престо й, min x ₃	Якост на огъване , N/mm ² y ₁	Якост на огъване , N/mm ² y ₁	Якост на огъване, N/mm ² y ₁	Набъб- ване, % y ₂	Съпро- тивление, Ω y ₃
				лице	сито	средно		
1	25	1 : 1	7	36,93 26,73	18,55 21,24	25,86	26,92	6,59.10 ¹⁰
2	45	1 : 1	7	25,77 33,95	19,50 18,48	24,43	17,39	4,07.10 ¹⁰
3	25	1 : 2	7	46,76 53,27	39,91 41,19	45,28	32,00	5,61.10 ¹⁰
4	45	1 : 2	7	42,99 44,01	25,29 25,54	34,46	32,00	6,69.10 ⁹
5	25	1 : 1	17	47,63 36,99	17,28 29,00	32,72	22,22	5,47.10 ¹⁰
6	45	1 : 1	17	24,80 33,30	22,64 16,55	24,32	19,35	3,82.10 ¹⁰
7	25	1 : 2	17	50,35 49,26	49,92 47,15	49,17	36,66	5,41.10 ¹⁰
8	45	1 : 2	17	36,43 40,84	21,25 24,38	30,72	34,61	9,77.10 ⁹
9	45	1 : 1,5	12	38,90 41,62	19,60 21,07	30,30	25,92	2,98.10 ¹⁰
10	25	1 : 1,5	12	49,10 38,83	27,59 19,26	33,70	29,17	4,85.10 ¹⁰
11	35	1 : 2	12	40,49 44,93	29,73 39,40	38,64	30,77	2,45.10 ¹⁰
12	35	1 : 1	12	37,53 33,13	17,39 16,07	26,03	21,43	3,94.10 ¹⁰

13	35	1 : 1,5	17	45,02 38,79	15,94 14,07	28,46	25,93	$1,52 \cdot 10^{10}$
14	35	1 : 1,5	7	38,99 41,18	19,24 16,70	29,03	25,81	$3,57 \cdot 10^{10}$
15	35	1 : 1,5	12	40,47 47,00	23,46 21,16	33,02	29,63	$2,09 \cdot 10^{10}$
15	35	1 : 1,5	12	46,18 46,24	24,83 23,94	35,30	29,63	$1,89 \cdot 10^{10}$
15	35	1 : 1,5	12	60,36 58,10	31,15 28,18	44,45	26,67	$1,56 \cdot 10^{10}$
0 ф фс	-	-	-	41,64 49,78	45,39 45,41	45,55	34,48	$5,66 \cdot 10^{11}$
0/ кф с	-	-	-	31,77 36,64	34,66 31,28	33,59	66,67	$7,79 \cdot 10^{11}$

Решение на оптимизационната задача

В настоящата работа се изследват следните показатели при модифициране на дървесни нанокмозити:

- y_1 - якост на огъване на лице, $[N/mm^2]$;
- y_2 - якост на огъване на сито, $[N/mm^2]$;
- y_3 – набъбване, $[\%]$;
- y_4 – логаритъм от обемното съпротивление, $[\Omega]$.

Тези показатели зависят от влиянието на три фактора: x_1 - % на добавката спрямо абсолютно суха ДВ маса, $[\%]$; x_2 – отн. част на $Na_2S_2O_3$; x_3 – времепрестой $[min]$. Те се изменят в границите: $25 \leq x_1 \leq 45$, $1 \leq x_2 \leq 2$ и $7 \leq x_3 \leq 17$.

Уместно е уточнението, че задачата не трябва да се разглежда като три взаимнозависими променливи и една независима. При експеримента постоянно е теглото на абсолютно суха дървесно-влакнеста маса, а добавките са различен процент от него и общото количество на сместа не е постоянно.

Целта е да се намерят множество от подходящи комбинации на двете добавки (фактори x_1 и x_2), както и на времето (x_3) при които якостта на огъване (целева функция y_1 и y_2) е над $30 N/mm^2$, а набъбването под 37%.

За решаване на така формулираната (поставената) задача е избран подход, базиран на намирането на подходящ регресионен модел, описващ зависимостта на изходните величини $y_i, j=1,2,3,4$ от x_1, x_2 и x_3 . Тъй като в разглежданата област на изменение на факторите няма скокообразни изменения на изходните величини, математическият модел се търси в класа на полиномните модели от вида:

$$\hat{y}_{ju} = \sum_{i=1}^k b_i f_{iu}.$$

където $u = 1, 2, \dots, n$ е номера на опита. $i = 1, 2, \dots, k$ – броят на коефициентите в модела. $\mathbf{b} = [b_1 \ b_2 \ \dots \ b_k]^T$ – k -мерен вектор на оценките на регресионните коефициенти. f_{iu} – произволни, предварително зададени функции на факторите (x_1, x_2 и x_3), $\hat{y}_{ju}$ – предсказаната стойност на целевата функция, която се получава при заместване на стойностите на f_{iu} за даден опит.

За повишаване на ефективността на изследването от съществено значение е начинът, по който е организиран експеримента. В случая е проведен експеримент по оптимален композиционен план с 14 опита ($N=14$ експерименти).

За настоящата задача са разгледани модели от втора пълна степен (с 10 коефициенти), които са адекватни и за четирите целеви функции. След проверка за значимост на коефициентите на регресията посредством t – критерия на Стюдънт, за всички модели коефициентите пред x_3 и x_3^2 са незначими и са изключени от моделите. В табл. 8 са показани получените регресионни коефициенти. В Табл. 9 са обобщени получените резултати от статистическия анализ на моделите. С Q_{jr} е означена остатъчната сума на квадратите за съответния модел:

$$Q_{jr} = \sum_{u=1}^N (y_{ju} - \hat{y}_{ju})^2, \quad j = 1 \div 4$$

където $\hat{y}_{ju}$ – предсказаната по j -тия модел стойност в u -тия опит. Тя характеризира разсейването на експерименталните стойности на изходите y_{ju} около предсказаните по модела. То може да бъде породено от две причини:

- а) неадекватност на модела;
- б) влияние на случайната грешка.

Таблица 8. Регресионни коефициенти

Включена функция f_{iu}	Коефициенти в модела за y_1	Коефициенти в модела за y_2	Коефициенти в модела за y_3	Коефициенти в модела за y_4
Своб. член	41.2294	17.6177	29.4281	10.4293
x_1	-3.6620	-4.8395	-4.2500	-0.2240
x_2	5.6285	7.3530	6.4910	-0.1655
$x_1 * x_2$	-0.3069	-4.5506	-2.4300	-0.1631
$x_1 * x_3$	-1.9931	-1.6531	-1.8250	0.0288
$x_2 * x_3$	-1.8431	0.1919	-0.8250	0.0319
x_1^2	0.6487	3.1321	1.8888	0.0897
x_2^2	-2.4438	6.8996	2.2238	0.0021

Таблица 9. Резултати от статистическия анализ на моделите

модел	Q_r	ν_r	s_ε^2	ν_ε	F-изчислен	Fкр ($\alpha = 0.05$)
У1	27.74	6	9.15	3	1.97	4.76
У2	64.50	6	12.99	5	1.21	4.39
У3	15.74	6	2.92	2	1.11	5.14
У4	0.141	6	0.025	17	1.08	3.92

За да бъде моделът годен за използване (предсказване и оптимизация, например), влиянието на неадекватността трябва да бъде съизмеримо или по-малко от влиянието на случайната грешка. Това се проверява чрез сравняване на дисперсии. Изчислява се оценката на дисперсията, свързана с Q_{jr} :

$$s_{jr}^2 = Q_{jr} / \nu_{jr},$$

където $\nu_{jr} = N - k$ е броят на степените свобода. Тя се сравнява с оценката на дисперсията на случайната грешка $s_{j\varepsilon}^2$. За оценяване на адекватността на модела са проведени повторни опити n_j , $j=1,2,3,4$ при един и същи режим, в центъра на плана $x_1 = 35$, $x_2 = 1.5$ и $x_3 = 12$. По тях се определя дисперсията на случайната грешка $s_{j\varepsilon}^2$:

$$s_{j\varepsilon}^2 = \frac{1}{n_j - 1} \sum_{i=1}^{n_j} (y_{ji} - \bar{y}_j)^2, \quad j = 1 \div 4,$$

където n_j е броят на наблюденията, $\bar{y}_j$ - средноаритметичното им. Броят на степените свобода е $\nu_{j\varepsilon} = n_j - 1$. Сравнението се основава на проверка на нулевата хипотеза $H_0: s_r^2 = s_{\varepsilon}^2$, посредством F- критерия на Фишер. В Табл.9 α е нивото на значимост.

Търсенето на оптимални режими е осъществено с метода на сканиране, с постоянна стъпка, която представлява 5% от разглежданата област на изменение на всеки от факторите.

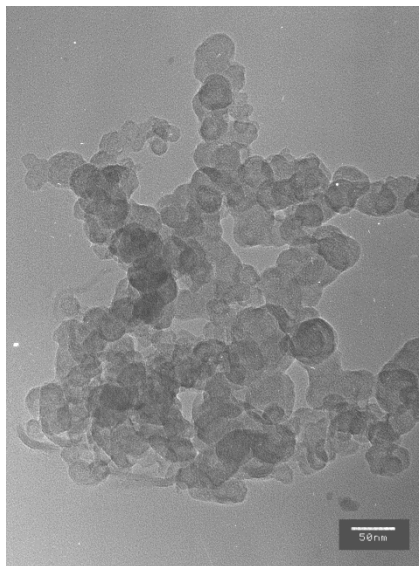
Определено е, че обемното електрическо съпротивление на изходните немодифицирани образци е в порядъка от $6,6429 \cdot 10^{11}$ – $8,9316 \cdot 10^{11}$, якостта на огъване е $45,55 \text{ N/mm}^2$, а набъбването - 34,48%.

Въз основа на получените резултати за оптималните режими са уточнени препоръчителните условия и параметри за достигане на максимални резултати

- За минимално набъбване – препоръчителни са : модифицираща добавка -29%, молно съотношение $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -1:2, времепрестой -7 min
- За максимална якост на огъване на лице – параметрите са съответно: 25%, 1:2, 17 min
- За максимална якост на огъване на сито - 25%, 1:2 ,9 min
- За висока средна якост на огъване - 25%, 1:2, 14 min
- За минимално съпротивление R - 45%, 1:2, 7 min

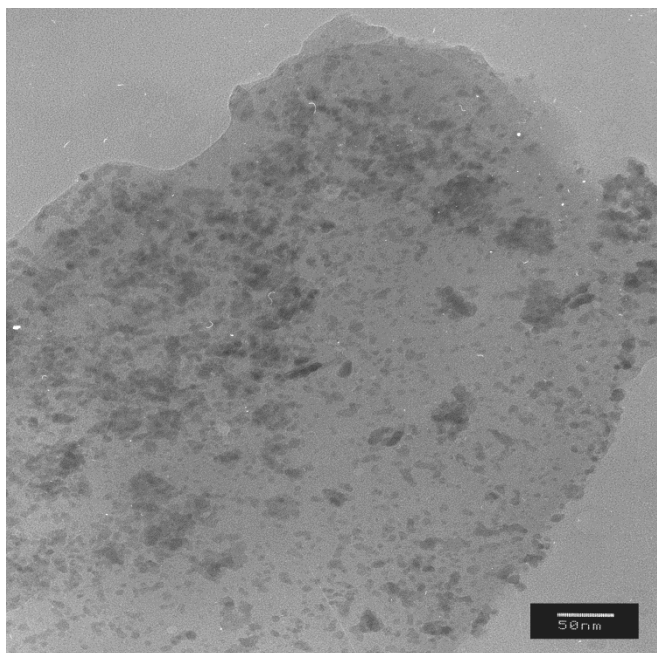
Пробните образци от модифицираните плочи от дървесни влакна също бяха изследвани с ТЕМ (Фиг.8 и 9). От микрографиите направени на плоча № 6, стрита на прах, се наблюдава образуването на купро-сулфидни

наночастици имащи предимно сферична форма и среден размер около 50 nm. Също така са наблюдава и съединяването им, при което се образува агрегат с неопределена форма.



Фиг.8. TEM изображение на плоча № 6 в прахообразен вид

Представеното на фиг.9 TEM изображение онагледява разположението на купросулфидните наночастици по повърхността на получената плоча. Забелязва се, че формиралите са агрегати са равномерно разпределени и имат различна форма и размер.



Фиг.9. ТЕМ изображения на повърхността на плоча № 6

Изводи

1. Оптимизирането на процеса по отделните изпитвани показатели дава възможност да се подберат такива съотношения на модифициращата смес и дървесните влакна и параметри, които да задоволяват конкретни изисквания към получените композити.

2. Установено е намаление на съпротивлението с около един порядък при увеличаване на процентното съотношение на купро-сулфидната система към дървесновлакнестата маса.

3. Наблюдава се намаляване на якостта на огъване на получените пробни образци при увеличаване на количеството на модифициращата смес от 25 до 45% , като намалението е по-силно изразено от страната, на която няма нанесен разтвор от $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

4. ТЕМ анализът доказва, че отложените купро-сулфидни частици са в наноразмерно състояние и са разпределени равномерно върху повърхността на плочата от дървесни влакна.

3.2. Оптимизиране на процеса при използване на карбамидформалдехидна смола (КФС) като свързващо вещество

Предварителни проучвания са показали положителното влияние на азот съдържащи свързващи вещества върху отлагането на медните йони върху матрицата на лигноцелулозни материали.

С цел да се провери влиянието на количеството на карбамид - формалдехидната смола върху съпротивлението на модифицираните нанокompозитни плочи от дървесни влакна бяха направени предварителни проби. Беше използвано различно процентно съотношение на КФС спрямо дървесните влакна и получените проби бяха изпитани по описаните методи в методична част - т.3.3 и т.3.4.

Описание на предварителните проби с КФС

1. Постоянни параметри на пробите

1.1 молно съотношение $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 1 : 1,75$

1.2 % -но съотношение към абсолютно сухата маса – 30%.
При 250g абсолютно суха отливка $\Rightarrow$ 75g смес $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. При молно съотношение 1: 1,75 $\Rightarrow$ 27,37g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и 47,63g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Сместа е разреждана в 250ml вода.

1.3 време за пресуване 10 min;

1.4 температура на пресуване - 178° C;

1.5 време на престой на обработената с модифицираща смес отливка преди пресуване – 10 min.

2. Проби

2.1 проба № 0 – само дървесновлакнеста маса пресувана при горните параметри

2.2 проба № 0' - само дървесно-влакнеста маса обработена повърхностно с модифициращата смес и пресувана при горните параметри

2.3 проба № 1 – дървесно-влакнеста маса с добавени 1% спрямо абсолютно сухата маса КФС и парафинова емулсия, обработена повърхностно с модифицираща смес и пресувана при горните условия

2.4 проба № 2 – дървесно-влакнеста маса с добавени 2% КФС и 1% парафинова емулсия спрямо абсолютно сухата маса, обработена повърхностно с модифицираща смес и пресувана при горните условия

2.5 проба № 3 – дървесно-влакнеста маса с добавени 3% КФС и 1%

парафинова емулсия спрямо абсолютно сухата маса, обработена повърхностно с модифицираща смес и пресувана при горните условия.

Таблица 10. Показатели на изследваните образци

№ на проба	Дебелина, mm	Якост на огъване, N/mm ²	Набъбване %	Обемно тегло, kg/m ³	Съпротивление, Ω
0	2,7	28,76	74,04	1012	$1,8142 \cdot 10^{11}$
0/	2,6	29,91	50,00	1004	$1,2141 \cdot 10^9$
1	2,7	28,79	48,15	1035	$6,5312 \cdot 10^9$
2	2,7	28,52	48,15	974	$2,1870 \cdot 10^9$
3	2,8	30,20	48,00	972	$2,7632 \cdot 10^9$

3. Резултати

Както се вижда от резултатите от изпитванията, показани на таблица 10, увеличаването на процентното участие на КФС не повлиява съществено върху съпротивлението, а така също и върху показателя якост на огъване на модифицираните образци, поради което следващите проби са проведени без използване на свързващо вещество като добавка към дървесно-влакнестата маса.

Във връзка с изложените факти се прие план на експеримента при следните условия и входящи параметри:

1. Количество на реакционната смес от $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ спрямо абсолютно сухата дървесно-влакнеста маса - 25%, 35%, 45% (стъпка 10) - x_1

2. Молно съотношение $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ - 1:1, 1:1,5, 1:2 (стъпка 0,5) - x_2

3. Продължителност на престой преди пресоване - 7, 12, 17 минути (стъпка 5) - x_3

4. Постоянни параметри за всички проби:

- температура на пресуване - $170 \div 175^\circ\text{C}$;
- време за пресуване - 10 минути;

5. Пробите са проведени в съответствие с описаната методика за модифициране в Методична част – т.2.3.

Съответните количества от модифициращите разтвори се нанасят

върху повърхността на килима. Пресуването е проведено при посочените по-горе постоянна температура на пресата - 170 °С и продължителност на пресуване – 10 минути.

Пробните образци са охарактеризирани по отношение на електропроводимост съгласно методична част т.3.3 и по отношение на физични и физико-механични показатели съгласно методична част т.3.4.

Таблица 11. Условия за модифициране на дървесните влакна (х) и показатели на получените пробни образци (у)

№	% спрямо абс.суха ДВмаса. х ₁	Съотно- шение CuSO ₄ : Na ₂ S ₂ O ₃ х ₂	Време- престой .min х ₃	Якост на огъване. N/mm ² у ₁	Якост на огъване. N/mm ² у ₁	Якост на огъва- не. N/mm ² у ₁	Набъбва- не, % у ₂	Съпро- тивление, Ω у ₃
				лице	сито	средно		
1	25	1 : 1	7	27.28 28.00	15.26 17.53	22.02	40.00	7,53.10 ¹⁰
2	45	1 : 1	7	21.32 22.37	14.87 15.72	18.57	34.61	6,69.10 ¹⁰
3	25	1 : 2	7	28.12 32.82	33.03 30.17	31.04	71.43	5,61.10 ¹⁰
4	45	1 : 2	7	30.50 27.56	25.49 18.32	25.47	44.83	1,78.10 ¹⁰
5	25	1 : 1	17	34.11 26.64	18.76 17.94	24.36	59.32	1,39.10 ¹¹
6	45	1 : 1	17	24.12 28.64	14.84 21.56	22.29	40.74	9,77.10 ¹⁰
7	25	1 : 2	17	35.18 22.83	25.42 20.24	25.92	77.36	2,12.10 ¹¹
8	45	1 : 2	17	34.79 31.31	22.86 27.98	29.23	82.76	1,20.10 ¹¹
9	45	1 : 1.5	12	25.82 31.21	14.34 16.32	21.92	56.67	4,02.10 ¹⁰
10	25	1 : 1.5	12	38.05 32.24	22.31 14.17	26.69	54.84	2,62.10 ¹⁰

11	35	1 : 2	12	37.45 33.83	25.57 20.94	29.46	76.67	$1,91 \cdot 10^{10}$
12	35	1 : 1	12	27.74 33.38	15.12 20.51	24.19	46.67	$1,10 \cdot 10^{11}$
13	35	1 : 1.5	17	34.12 33.21	18.23 18.48	26.01	45.83	$5,27 \cdot 10^{10}$
14	35	1 : 1.5	7	38.88 27.24	19.84 12.90	24.71	50.00	$2,87 \cdot 10^{10}$
15	35	1 : 1.5	12	37.55 36.33	19.70 20.07	28.41	50.00	$7,59 \cdot 10^{10}$
15	35	1 : 1.5	12	40.03 36.60	18.79 17.44	28.21	54.74	$3,63 \cdot 10^{10}$
15	35	1 : 1.5	12	38.05 37.27	17.32 21.52	26.04	50.00	$4,46 \cdot 10^{10}$

При решаването на оптимизационната задача беше използвана същата методика както и при пробите с ФФС.

За настоящата задача са разгледани модели от втора пълна степен (с 10 коефициенти), които са адекватни и за четирите целеви функции. В таблица 12 са показани получените регресионни коефициенти, а в таблица 13 са обобщени получените резултати от статистическия анализ на моделите В таблица 13 α е нивото на значимост.

Търсенето на оптимални режими е осъществено с метода на сканиране, с постоянна стъпка, която представлява 5% от разглежданата област на изменение на всеки от факторите.

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

Таблица 12. Регресионни коефициенти

Включена функция f_{iu}	Коефициенти в модела за y_1	Коефициенти в модела за y_2	Коефициенти в модела за y_3	Коефициенти в модела за y_4
Своб. член	34.9091	16.7166	25.8138	10.4291
x_1	-1.3815	-1.1265	-1.2550	-0.0766
x_2	2.0395	3.8955	2.9690	-0.1191
x_3	1.0430	0.1590	0.6000	0.2101
$x_1 * x_2$	1.5494	-0.7319	0.4075	-0.0674
$x_1 * x_3$	0.9106	1.6544	1.2825	0.0181
$x_2 * x_3$	-0.5894	-1.2644	-0.9275	0.1218
x_1^2	-3.0791	0.0684	-1.5087	0.0824
x_2^2	-1.8091	3.8184	1.0113	0.2329
x_3^2	-1.5466	0.6459	-0.4537	0.1613

Таблица.13. Обобщени резултати от статистическия анализ на моделите.

Модел	$Q_r(v_r=4)$	s_ε^2	v_ε	F-изчислен	Fкр ($\alpha = 0.05$)
У1	13.04	1.76	5	1.85	5.19
У2	21.52	6.97	5	1.29	6.26
У3	10.51	7.49	2	2.85	6.94
У4	0.273	0.402	17	1.70	2.96

Обемното електрическо съпротивление на изходните немодифицирани образци е в порядъка от $6,6429 \cdot 10^{11} - 8,9316 \cdot 10^{11}$, якостта на огъване е $33,59 \text{ N/mm}^2$, а набъбването - 66,67%.

Резултатите от оптимизацията по отделните параметри показва, че препоръчителни са следните условия за достигане на максимални показатели на композитите:

- За минимално набъбване – при наложени ограничения $y_1 > 30$; $y_2 > 25$; $y_3 < 30$ препоръчителни са - модифицираща добавка 25%, молно съотношение $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 1:2, времепрестой 10 min.
- За минимално набъбване - при наложени ограничения $y_1 > 30$; $y_2 > 15$; $y_3 < 23$ съответно -37%, 1: 1,3, 7 min.
- За достигане на максимална якост на лице - при наложени ограничения $y_1 > 35$; $y_2 > 22$; $y_3 < 37$ - 35%, 1:1,9 ,11min.
- За достигане на минимално съпротивление R – при наложени ограничения $y_1 > 30$; $y_2 > 20$; $y_3 < 37$ - 39%, 1:1,8 ,7 min.

Изводи

На основа на проведените изследвания, свързани с получаване и изследване на мед-сулфидно модифицирани дървесно-влакнести композитни материали за електромагнитна вълнова защита и проведеното математическо моделиране и оптимизация на процеса, могат да се направят следните изводи:

1. Установи се целесъобразността за провеждане на модификацията на дървесните влакна чрез повърхностно нанасяне на модифициращата смес от $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на етап отливане и формиране на дървесно-влакнестия килим;
2. Разработения метод за модификация минимизира загубите на реагентите и същевременно осигурява възможност за едно пълно протичане на модификационния процес;
3. Разработени са оптимални режими за модификация в зависимост от специфичните изисквания за различните приложения на новите медсулфидни дървесно влакнести композитни материали.

Получени са мед-сулфид модифицирани дървесно влакнести композитни материали с подобрена електропроводимост и съответно микровълнова абсорбционна способност при високо съдържание на дървесната компонента за специални приложения в техниката и бита.

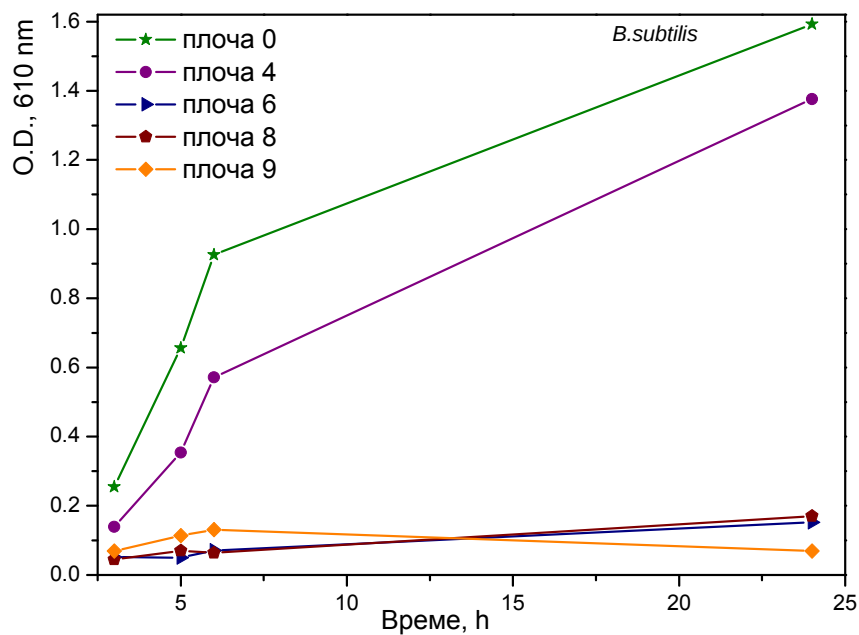
4. Антибактериални свойства на получените плочи от дървени влакна

Серия от експерименти за определяне на антибактериалната активност бяха направени за получените нанокомпозитни ПДВ, като са подбрани една немодифицирана плоча и 4 бр от модифицираните образци. За определяне на антибактериалните свойства са подбрани образци от тези получени при използване на ФФС като свързващо вещество и са показали най-ниски стойности на обемното електрическо съпротивление. Оценено е съдържанието на мед в тях и резултатите са посочени в таблица 14.

Таблица 14

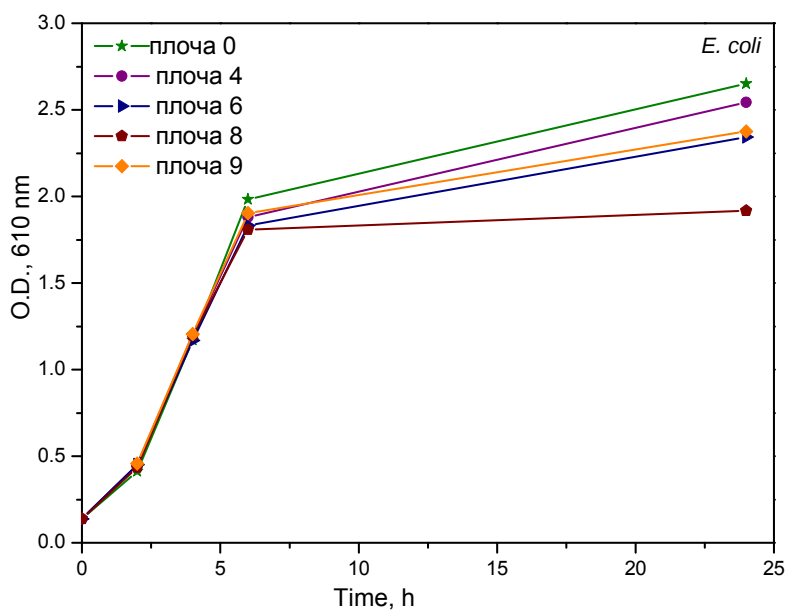
Образец	Съдържание на Cu, %
1.Изходен образец /немодифицирана ПДВ/	0,03
2.Модифициран образец /ПДВ 4/	0,36
3.Модифициран образец /ПДВ 6/	1,07
4. Модифициран образец /ПДВ 8/	0,40
5. Модифициран образец /ПДВ 9/	0,76

Кривите на кинетиката на клетъчния растеж за Г+ бактерии (*B. subtilis*) са представени на Фиг. 10. От тях се вижда, че плоча 0 (без присъствие на мед) има типичната крива на кинетика на клетъчен растеж с ясно изразени лаг- и експоненциална фази. Следващата плоча 4 също има типичните растежни фази и почти не се различава от тази на плоча 0. Това би могло да се обясни с наличието на по-малкото количество мед в образците. При останалите плочи антибактериалната активност е почти еднаква, въпреки различното съдържание на мед в образците. Това би могло да се обясни с различното разпределение на медта по повърхността на материалите, а от друга страна и с различната му достъпност.



Фигура 10. Кинетика на клетъчен растеж на *B.subtilis* в присъствие на ПДВ

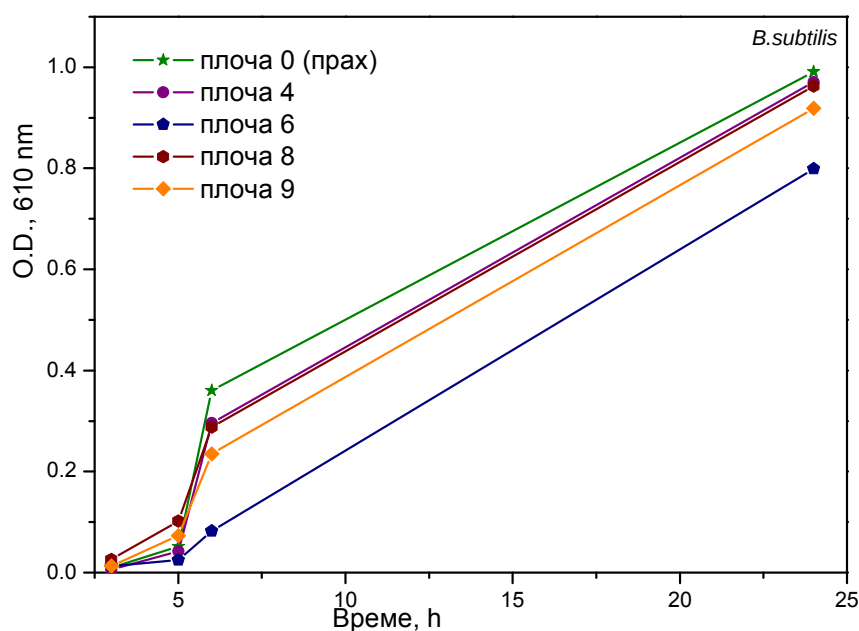
На Фиг. 11. са представени кривите на кинетиката на клетъчен растеж за Г- бактерии (*E. coli* K12). От тях се вижда, че всички плочи имат ясно изразени лаг- и експоненциална фази. От получените данни се вижда, че антибактериалните свойства към този щам са по-слабо изразени.



Фигура 11. Кинетика на клетъчен растеж на *E.coli* K12 в присъствие на ПДВ

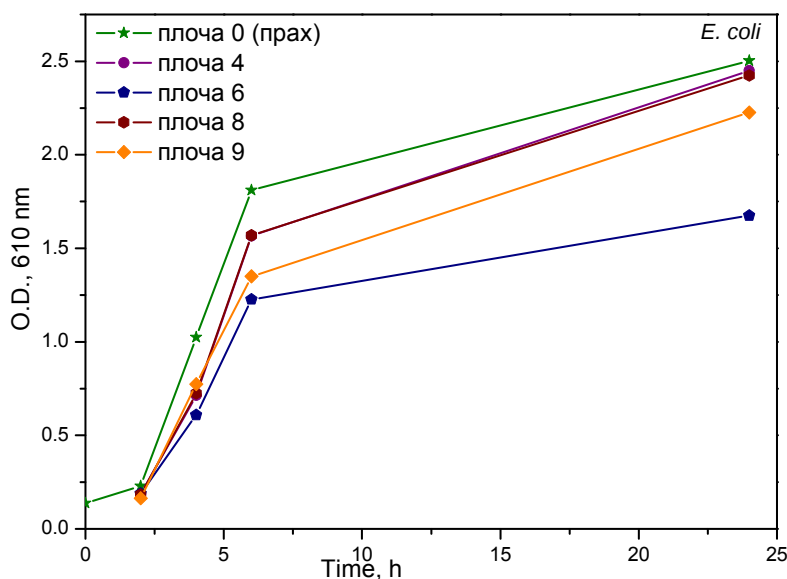
За определяне на антибактериалните свойства допълнително бяха направени и серия от експерименти с плочите от дървени влакна, които предварително бяха развлакнени.

От Фиг. 12 се вижда, че с най-силно изразена антибактериална активност към Г⁺ бактерии (*B. subtilis*) е прахообразна плоча 6, което е в съответствие със съдържанието на мед в образца.



Фигура 12. Кинетика на клетъчен растеж на *B.subtilis* в присъствие на развлакнени образци от ПДВ

От представените на Фиг. 13 растежни фази за Г⁻ бактерии (K12) се вижда, че плоча 6, отново инхибира в най-голяма степен растежа на този щам. Както при *B. subtilis* така и при *E. coli* това би могло да се обясни с равномерното разпределение и по-достъпните медни йони след проведеното развлакняване.



Фигура 13. Кинетика на клетъчен растеж на *E.coli* K12 в присъствие на разvlakнените образци от ПДВ

В заключение може да се каже, че растежът на *Bacillus subtilis* е по-бавен, т.е. медните йони инхибират в по-голяма степен Г+ бактериите в сравнение с този на *Escherichia coli* K12 (Г- бактериите). Получените резултати показват, че модифицираните купро-сулфидни плочи от дървесни влакна оказват по-силно антибактериално действие към Г+, в сравнение с Г- бактерии, което се дължи на различното устройство на бактериалната клетъчна стена.

5. Технология за получаване на купро-сулфидни нанокomпозитни плочи от дървесни влакна

Промисленото получаване на медсулфидни нанокomпозитни дървесно-влакнести плочи може да се базира на съществуващите технологични методи и схеми за производство на ПДВ.

Производството на плочи от дървесни влакна по мокър метод включва следните технологични операции: подготовка на суровината във вид на технологични трески, пропарване на треските в пропарваща камера при висока температура и налягане, размилане на пластифицираните лигноцелулозни материали на дискови мелници до получаване на влакнест материал и последващата му обработка с проклеиващи вещества (фенол-

формалдехидна смола за подобряване на якостните показатели и парафинова емулсия като хидрофобизираща добавка).

Следващият технологичен етап е формирането на дървесно-влакнест килим. На този етап е подходящо провеждането на модифициране на дървесно-влакнестата маса до получаване на купро-сулфидни нанокomпозитни плочи от дървесни влакна.

Разработването на технологията се основаваше на съществуващото оборудване и без промени в технологичните параметри. Модифицирането на лигноцелулозния материал се осъществява по следния начин.

От басейна за проклеиване чрез смесителна помпа, дървесно-влакнестата маса се разрежда допълнително с оборотна вода до концентрация 1,3 – 1,8% и постъпва на отводняваща машина. Технологичните процеси протичащи при отводняването осигуряват формиране на дървесно – влакнест килим с определени свойства. Получаването на килим представлява съвкупност от физико- механични процеси протичащи в определен ред , а именно:

- формиране структурата на килима
- филтрация на водата през порите на килима
- уплътняване структурата на килима

Повърхността на килима трябва да бъде равна, плътна, без издатини и вдлъбнатини, а мрежестата структура на влакната в него – плътна, с якост осигуряваща транспортирането на килима по технологичния поток и получаването на качествени плочи след горещото пресоване. Едно от основните условия за качествено отливане и формиране на килим от дървесни влакна е постоянното количество и концентрация на влакнестата маса постъпваща на отливна машина за единица време. Скоростта на изливане на масата върху ситото на машината трябва да бъде почти равна на скоростта на движение на ситото.

Формирането на килима от дървесни влакна се извършва върху синтетично сито. На регистровата част на отливната машина става отделяне на известна част от водата по гравитачен път. Чрез дозираща система, включваща резервоари за подготовка и съхранение на разтвора на $\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в определеното съотношение в зависимост от конкретните изисквания към специфичните свойства на плочите, помпа и дюзи повърхностно впръскване, модифициращата смес може да се нанесе върху дървесно-влакнестия килим. Точното място на за разполагане на дюзите за разпръскване е определено така, че да се осигурява възможност за

проникване на модифициращата смес в дълбочина на килима и създаване на връзки с лигноцелулозния материал без това да е свързано със загуба на реагенти. Температурата на дървесно-влакнестата маса (50-70°C) и времето за придвижване на килима до следващата технологична операция (горещо пресуване) - около 12 минути, благоприятстват протичането на модифициращия процес и получаване на ПДВ със специфични свойства. Скоростта на обезводняване зависи от степента на смилане и температурата на масата и намалява с увеличаване сухото съдържание на килима. След регистровата част отделянето на водата от килима става принудително посредством отводняваща система включваща вакуум помпи и пресова част. Вакуумът създаден от вакуум помпите и налягането на пресовата част трябва да бъдат така регулирани, че силата на отвеждане на водата да нараства постепенно, за да не се наруши целостта на килима.

Параметрите при формирането на дървесно –влакнестия килим са:

1. Степен на смилане – 22-24 DS
2. Концентрация на масата – 1,3 – 1,8 %
3. Температура на масата – 50 -70°C
4. Влажност на килима след:
 - регистрова част – 95-97%
 - вакуум помпи - 86- 91%
 - пресова част - 69 – 76%

Последната технологична операция е горещото пресуване, което довежда до превръщане на дървесно влакнестия килим в плоча от дървесни влакна.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основа на цялостната работа относно получаването на медсулфидно модифицирани нанокompозитни дървесно-влакнести материали със специфични свойства за специално приложение в техниката и бита и свързаните с това задачи като:

- разработване на методи за получаване на лигноцелулозни нанокompозитни материали съдържащи Cu_2S ;
- разработване на непрекъснат метод за получаване на медсулфидни нанокompозитни дървесно-влакнести материали;

- моделиране и оптимизиране на разработените методи и
- уточняване на техническите и технологичните параметри за разработване на лицензионна технология за производство на медсулфидно модифицирани нанокompозитни плочи от дървесни влакна със специфични свойства

Могат да се направят следните обобщения и изводи:

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

2. Разработен е оригинален непрекъснат метод за модифициране на високодобивен влакнест материал от производството на ПДВ с двукомпонентна система.

Уточнен е технологичният етап и съответното оборудване за получаване на медсулфидни нанокompозитни плочи от дървесни влакна.

Установи се, че е целесъобразно провеждане на модификацията на дървесните влакна чрез повърхностно нанасяне на двукомпонентната система $\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на етап отливане и формиране на дървесно - влакнестия килим. При този метод на модификация се минимизират загубите на реагентите и същевременно се осигурява възможност за пълно протичане на модификационния процес.

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

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

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

и дървесината;

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

- разработените оптимални режими за модификация по отделните показатели, дават възможност за получаване на медсулфидни дървесно - влакнести композити с различни свойства в зависимост от специфичните изисквания за тяхното приложение.

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

ТЕМ анализът доказва

- наноразмерното състояние на модифициращите купросулфидни частици, отложени върху дървесните влакна;

- при модифицираните плочи от дървесни влакна, купросулфидните частици са в наноразмерно състояние и са разпределени равномерно върху повърхността на плочата.

5. Установена е висока антибактериална активност на изследваните купросулфидни плочи от дървесни влакна въпреки ниското съдържание на медни йони, което потвърждава нанокompозитната структура на разработените нови дървесно полимерни материали.

Установена е антибактериална активност на модифицираните нанокompозитни образци от ПДВ над определено съдържание на мед, след което не се наблюдават значими различия.

6. Уточнени са техническите и технологичните параметри на технология за производство на медсулфидно модифицирани нанокompозитни плочи от дървесни влакна със специфични свойства за различни области на приложение в техниката и бита.

Списък на научните публикации по темата на дисертацията

1. S.Nenkova, P. Veleв, M. Dragnevска, D. Nikolova, K. Dimitrov, Lignocellulose nanocomposite containing copper sulfide, Bioresources, 6 (3), 2356-2365, 2011.
2. M.Dragnevска, P. Veleв S. Nenkova, R. Garvanska, Development of a continuous method for production of copper sulphide wood-polymer plate nanocomposite materials, Journal of University of Chemical Technology and Metallurgy, 46, 4, 349-356, 2011.
3. Sanchi K. Nenkova, Mirela M. Dragnevска, Svetla D. Lekova, Svetlin B. Parvanov, Temenuzhka Hr. Radoikova, Nanocomposite wood fibrous materials for electromagnetic wave protection. 14th International Symposium MATERIALS, METHODS & TECHNOLOGIES (MMT), June 11 – 15, 2012, Sunny Beach, Bulgaria, Proceeding.
4. Radka Iv. Garvanska, Petar N. Veleв Mirela M. Dragnevска2 Svetla D. Lekova, Svetlin B. Parvanov. Modified nanocomposite wood fibrous materials with electromagnetic wave protection, 14th International Symposium MATERIALS, METHODS & TECHNOLOGIES (MMT), June 11 – 15, 2012, Sunny Beach, Bulgaria, Proceeding.
5. Санчи Ненкова, Радка Гарванска, Петър Велев, Светлин Първанов, Мирела Драгневска, Мирослав Кулевски, Цветина Илиева, Gerhard Behrendt, Michael Herzog, Метод за получаване на електропроводими дървесно-полимерни композитни материали за електромагнитна вълнова защита – Патент, рег. № 110663/26.05.2010.