

СПРАВКА

за научните и научно-приложни приноси на трудовете
на доц. д-р Атанас Неделчев Атанасов,
представени за участие в конкурс за академична длъжност „професор” по
професионалното направление 5.10. „Химични технологии”, научна специалност
02.10.25. „Технология на композитните материали” (ДВ, бр. 42/10.05.2013 г.) в
Университет „Проф. д-р Асен Златаров” Бургас

Представени са общо 32 публикации, 2 патента, 5 авторски свидетелства и 4 документа за внедряване на научни разработки от различни фирми, както и справка за цитирания на научните трудове на кандидата с 91 цитата.

Даден е списък, включващ 17 научноизследователски проекти на стойност 4 516 450 лв., от които на един кандидата е ръководител, и 14 производствени и консултантски договори на стойност 54 136 276 лв., в които той е участвал.

Приложени са документи за научно-преподавателската работа на кандидата в Университета: разработени 7 учебни програми и лекционни курсове, 4 учебни помагала и ръководство на 3 докторанти (един от тях е придобил образователната и научна степен „доктор” и в момента е гл. ас. д-р в катедра „Технология на материалите и материалознание”) и 13 дипломанти.

Научни приноси

1. Получаване и охарактеризиране на композитни материали на основа на свръхвисокомолекулен полиетен (СВМПЕ) с различни дисперсни и влакнести пълнители - мед, графит, бяла и черна пепел от оризови люспи, полианилин, нишковидни монокристали от калиев титанат, въглеродни и арамидни влакна и др. Изследвана е възможността за получаване на електропроводими композитни материали на основа СВМПЕ. Проведена е модификация на повърхността както на използваната матрица, така и на въглеродните влакна.
2. На базата на свеж и рециклиран полиетилентерефталат (ПЕТ) и техни смеси, чрез първоначално изтегляне, допълнително ориентационно изтегляне и термофиксация са получени и охарактеризирани влакна с характеристики

между тези на фино- и грубовлакнестите текстилни влакна. Установени са подходящите условия за получаване на влакната. Линеината плътност, относителната якост и удължение при опън на получените ПЕТ-влакна са близки до тези на индустриално получаваните влакна. С помощта на капиллярната вискозиметрия са определени основните реологични характеристики на свежия и рециклиран ПЕТ и смесите им в различни съотношения. Изследвано е влиянието на два типа съвместяващи добавки върху рециклирането и свойствата на двойни и тройни полимерни смеси на основа полипропилен, полиетилен висока плътност и ПЕТ.

3. Получени са нанокompозитни материали на основа винилиденфлуорид-хексафлуоропропен (ВДФ-ХФП) съполимер с различни по природа и съдържание наноглини чрез смесване от стопилка. Получените материали показват повишено съдържание на β - фаза, която е електроактивна и притежава спонтанна поляризация.
4. Изучени са кинетиката и механизма на термично разлагане на изходния СВМПЕ и композитните материали с немодифицирани и модифицирани въглеродни влакна, арамидни влакна и нишковидни монокристали. Това е направено и за свеж политетрафлуороетилен и съполимерите на тетрафлуороетилен (ТФЕ) с етилен (Е) или ХФП и композициите на тези съполимери с бяла и черна пепел от оризови люспи. Изчислени са съответните кинетични и термодинамични параметри. На флуорополимерните композитни материали са определени и деформационноякостните и други характеристики.

Получаването на композити на основата на СВМПЕ е затруднено. Проблемите са няколко: химичната и физикохимичната инертност на този типичен и същевременно уникален по размери парафинов хомолог, статичност на стопилката на полимера в процеса на формиране на композитите, практическа липса на дифузия на вторичната фаза в матрицата при получаването на композитите в стопилката поради високия ѝ вискозитет и др. Получени са поредица от нови материали с подобрени свойства – по-висока топлоустойчивост, повишена термостабилност и твърдост, намалено технологично свиване и т. н.

В публ. 1, 2, 4, 5, 10, 11, 13, 15 и 20 са получени и охарактеризирани композитни материали на основата на СВМПЕ с различни дисперсни и влакнести пълнители - мед, графит, бяла и черна оризова пепел, полианилин, стъклени, въглеродни или арамидни

влакна и нишковидни монокристали от калиев титанат. Подробно са изучени термичните и якостнодеформационните им свойства.

Чрез приложената повърхностна активация на първичната и вторична фаза (публ. 10, 11, 13 и 15) повърхностите могат до известна степен да се умокрят по-добре от високовискозната стопилка. Това позволява да се покрият определени гранични повърхности. Установено е, че модифицирането както на СВМПЕ чрез окисление с бихромна смес, така и на въглеродните влакна чрез термично окисление във въздушна среда, повишава устойчивостта на термоокислителна деструкция на композитите. Модифицираните въглеродни влакна нямат усилващ ефект по отношение на якостта при опън за материалите с немодифицирана матрица. Кратковременното окисление на СВМПЕ повишава якостта при опън на композитите, съдържащи както арамидни влакна, така и смес от арамидни и въглеродни влакна. При по-продължително окисление на матрицата това влияние е незначително. Установено е също чувствително усилване на якостта при опън на композитните материали на основа СВМПЕ при съдържание на 0.7 - 1.0 mass% нишковидни монокристали от калиев титанат, спрямо тази на изходната матрица.

Въвеждането в СВМПЕ само на 1.5 - 2.0 mass% полианилин (ПАНИ) във вид на емералдинова сол, в зависимост от метода на въвеждане на електропроводимия конституент (*in situ*, суха или мокра паста), довежда до повишаване на електропроводимостта до 10^{-3} - 10^{-7} S/cm (публ. 4 и 10). Това осигурява възможността за получаване и на антистатични композитни материали. Същият ефект се постига при значително по-високо съдържание (от 5 до 10 пъти) за композитите на основа типичните електропровеждащи пълнители – сажди, метални прахове, графит и др. С микроскопски изследвания е установено, че частиците на ПАНИ се разпределят много по-добре и образуват много по-малко агломерати от изброените дисперсни пълнители. Това е причината за по-голямата ефективност на материалите на основа ПАНИ.

В публ. 28 чрез възможностите на капилярната вискозиметрия са определени основните реологични характеристики на първичен и вторичен ПЕТ и техни смеси в различни съотношения, температури 543, 548 и 553 К и тангенциални напрежения от 6.2×10^3 до 14×10^3 Pa. При построяване на кривите на течене на стопилките от двата вида ПЕТ е установено, че те се подчиняват на степенния закон и при трите температури.

При този полимер е особено силно изразена чувствителността към деструктивни процеси в условията на преработка. В тази връзка, по-нататъшните изследвания

включват използване на два различни стабилизатора (Irganox 1076 и бутилхидрокситолуен БХТ). Изследвано е влиянието на тези добавки върху вискозитетните характеристики на стопилките от ПЕТ при избрана температура 553 К и тангенциално напрежение 14×10^3 Pa. Въпреки че се установи стабилизираща способност на БХТ (повишение на вискозитета), промените във външния вид на стопилката обаче (оцветяване, тъмни включения) наложиха елиминирането му в следващите експерименти. При същите условия Irganox 1076 предизвиква нарастване на вискозитета от 50 до 100 Pa.s, но без забележими външни промени на материала.

В публ. 25 са установени подходящите условия за получаване на текстилни влакна на основа рециклиран ПЕТ и негови смеси със свеж ПЕТ – първоначално изтегляне от филери 18000-33000 %, скорост на допълнително ориентационно изтегляне 3.5-6.5 пъти и температура на термофиксация 363-413 К. Получената линейна плътност (4–16 dtex), относителна якост (30–50 cN/tex) и удължение при опън (20–60 %) са близки до тези на индустриално получаваните влакна. Стойностите на средните диаметри на влакната, формовани и ориентирани в лабораторни условия, ги нареждат между фино- и грубовлакнестите текстилни влакна, което ги прави подходящи за текстилната индустрия.

Изследвано е също и влиянието на два типа съвместяващи добавки върху рециклирането и физикомеханичните свойства на двойни и тройни хетерогенни полимерни смеси на основа полипропилен, полиетилен висока плътност и ПЕТ (публ. 26). Установено е, че съдържанието на ПЕТ в двойните (ПП/ПЕТ, ПЕВП/ПЕТ, ПП/ПЕВП) и тройните (ПЕВП/ПП/ПЕТ) смеси не трябва да е над 35 mass% поради понижаване на якостнодеформационните характеристики на материалите и влошаване на преработваемостта на изходните смеси. Положителното влияние на добавките в получените хетерогенни смеси се проявява при съдържание на ПЕТ над 20 mass%. При това добавката "Lotader AX8860" е по-съвместима и по-подходяща, особено за якостта при удар.

На основата на ВДФ-ХФП съполимер (15 mol% ХФП) с хидрофилен (на бентонитова основа) или органично модифициран слоест силикат (на монтморилонитова основа) са получени нанокompозитни материали – публ. 23. Материалите са анализирани с помощта на XRD, DTA и DSC методи и са определени техните основни деформационноякостни и други свойства. За двата типа нанокompозитни материали се наблюдава добро разпределение на пълнителя в матрицата. Органично модифицираната наноглина индуцира забележимо повишаване

на β - фазата и по-голяма девиация на основните дифракционни отражения ($2\theta = 18.6^\circ$ и 20.1° при 10 mass % пълнител). Деформационноякостните свойства на материалите на основа ВДФ-ХФП съполимер с посочените наноглини показват, че по-добри резултати са получени при използването на модифициран нанопълнител.

В публ. 29 чрез смесване от стопилка при 200°C са получени нанокомпозитни материали, съдържащи от 0.5 до 6.0 mass% органично модифицирана наноглина Cloisite[®] 15 А. Като матрица е използван ВДФ-ХФП съполимер. Установено е, че изходният съполимер съдържа основно неполярната α - фаза. С добавяне на Cloisite[®] 15 А се олеснява трансформирането на полимерните кристали от α - в β - фаза. FT-IR анализът показва, че повишаването на съдържанието на нанопълнител води до увеличаване на съдържанието на β - фаза от 30% при изходия съполимер до 86% при материалите, съдържащи 3.0 mass% Cloisite[®] 15 А. Наблюдава се също увеличение на стойностите на якостта и относителното удължение при опън, както и на енергията за разрушаване на нанокомпозитите с 0.5–0.75 mass% Cloisite[®] 15 А, в сравнение с тези на изходния ВДФ-ХФП съполимер.

Получени са и нанокомпозитни материали на основа модифицирана наноглина Cloisite[®] 30 В (от 0 до 10.0 mass%) и споменатата по-горе матрица - публ. 32. Установено е, че при наноматериалите с 0.75, 1.5, 3.0 и 10.0 mass% пълнител се наблюдава смесена структура (интеркалирана/ексфолирана), докато при тези с 6.0 mass% Cloisite[®] 30 В - напълно ексфолирана. Съдържанието на β - фаза се повишава с увеличаване на органично модифицирания пълнител и достига до 68% от кристалната фаза на полимера при 10.0 mass% Cloisite[®] 30 В.

На наноматериалите на основа същия съполимер и пълнители Cloisite[®] 15 А и Cloisite[®] 30 В са изследвани диелектричните и пиезоелектрични свойства (публ. 30). Анализирайки електричните свойства, могат да се направят няколко заключения: 1) тези материали притежават отнасяния повече на полупроводници, отколкото на диелектрици; 2) промените в стойностите на диелектричната константа са значителни с добавянето на нанопълнители в изходния ВДФ-ХФП съполимер; 3) размерът на разрушената площ е приблизително 1×1 , 2×2 mm, което предполага, че механизма на разрушаване не е много рязък и има плавно увеличение на тока.

При използване на метода *Coats-Redfren* са изучени кинетиката и механизма на термично разлагане на изходния СВМПЕ и композитните материали с немодифицирани и модифицирани въглеродни влакна, арамидни влакна и нишковидни

монокристали. С този метод са определени кинетичните параметри и възможния механизъм на термична деструкция на СВМПЕ и композитите му с нишковидни монокристали (публ. 16) в статична среда (въздух) при три различни скорости на нагриване – 6, 10 и 16 K min⁻¹. Анализът на получените резултати показва, че процесът на термична деструкция на изходния СВМПЕ се описва най-добре с D₃ механизма (три-дименсионална дифузия; дифузионно контролиран), докато композитите му с нишковидни монокристали деструктират по два конкуриращи се механизма (дифузионен D₃ и A₁,F₁ механизъм).

В публ. 17 е изследвана термичната деструкция на три типа КМ на основа СВМПЕ с немодифицирани и модифицирани въглеродни или арамидни влакна при неизотермични условия и скорост на нагриване 10 K min⁻¹. Деструкцията на тези композити е определена по метода на *Coats-Redfern* и съответства на D₅ механизъм (дифузионно контролиран), описан с уравнението на *Zhuravlev-Lesokhin-Tempelmann*. Установено е, че композитите с немодифицирани въглеродни или арамидни влакна притежават най-висока термична стабилност при съдържание на 3 mass% пълнител. Изчислени са също и активиращата енергия, предекспоненциалния множител, промяната на ентропията, енталпията и енергията на Гибс на активния комплекс на композитите.

Чрез използване на изчислителната процедура на споменатия по-горе метод е изучена термоокислителната деструкция във въздушна среда на ТФЕ-Е съполимер и композитите на негова основа с 10 mass% черна и бяла оризова пепел или Aerosil A200 - публ. 22. Установено е, че процесът на термоокислителна деструкция на изследваните образци протича на два етапа и се описва най-добре с кинетични уравнения от n-ти порядък (F_n- механизъм). Съществува линейна зависимост между ln A и E за изследваните образци, известна също като кинетичен компенсационен ефект. При различни температури са изчислени „lifetime” стойностите (времето, за което 5% от реагента се превръща в продукт). Направено е заключението, че използването на черна оризова пепел като пълнител в ТФЕ-Е съполимер в най-голяма степен намалява този показател.

Наблюдавани са два стадия на термична деструкция на ТФЕ-ХФП съполимер и композитите му с 5 и 10 mass% черна оризова пепел публ. 24 – пиролиз и изгаряне. Тези стадии се характеризират с различни стойности на активиращата енергия и предекспоненциалния множител в уравнението на *Arrhenius*. Изходният ТФЕ-ХФП съполимер се разлага при температури по-високи от тези, характерни за композитите на

негова база. Кинетиката на термоокислителна деструкция на материалите най-добре се описва с кинетично уравнение от n -ти порядък (F_n -механизъм). За материалите с 10 mass% черна оризова пепел определените най-вероятни механизми са F_1 и $F_{2/3}$, съответно за първи и втори етап на термичната деструкция. Те са различават от тези, определени за термичната деструкция на изходния ТФЕ-ХФП съполимер и материалите с 5 mass% черна оризова пепел.

За изучаване на термоокислителната кинетика на деструкция на ПТФЕ във въздушна среда (публ. 21) при четири скорости на нагряване 6, 10, 12 и 15 K min⁻¹ са използвани шест изчислителни процедури, базирани на TG криви и изоконверсионния метод, както и 27 функции на механизми. На основата на тези изследвания е установено, че термоокислителната деструкция на ПТФЕ също протича на два стадия, както при деструкцията на ТФЕ-ХФП съполимер.

Използването на бяла и черна оризова пепел при получаване на материали на основа ТФЕ-Е съполимери силно влияе на реологичните характеристики на композициите (публ. 18). Температурата на начало на деструкция и тази при 10 mass% загуба на маса на получените материали е с 10 – 30 K по-ниска от тази на изходния съполимер. По-силно изразено е понижението на температурата на начало на деструкция при използване на немодифицирана или модифицирана с Ni²⁺ черна оризова пепел. Якостта и особено относителното удължение при опън на композитите силно се понижават с увеличаване на съдържанието на пълнител. По-добри резултати са получени при използване на черна пепел. Характерно за материалите, съдържащи черна оризова пепел, е това, че те са с най-ниска свиваемост, най-висока топлоустойчивост по *Vicat* и добра специфична електропроводимост. Получени и охарактеризирани са подобни материали на основа ТФЕ-ХФП съполимер с различно съдържание на черна оризова пепел - публ. 24.

Научно-приложни приноси

Основните научно-приложни приноси са:

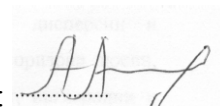
1. Получени са антистатични и електропроводими композитни материали (10^{-3} - 10^{-7} S/cm) на основа СВМПЕ и ниско съдържание на полианилин (1.5 - 2.0 mass%). При използването на типичните електропроводими пълнители (сажди, метални прахове, графит и др.) това може да се постигне със значително по-високо съдържание на пълнител – от 5 до 10 пъти.

2. Получени и охарактеризирани са влакна на основа рециклиран и свеж ПЕТ, подходящи за текстилната индустрия. Те са с характеристики, близки до тези на индустриално получаваните влакна - линейна плътност 4–16 dtex, относителна якост 30–50 cN/tex и удължение при опън 20–60%.
3. Установено е, че съдържанието на ПЕТ в двойните (ПП/ПЕТ, ПЕВП/ПЕТ, ПП/ПЕВП) и тройни (ПЕВП/ПП/ПЕТ) полимерни смеси не трябва да е над 35 mass% поради влошаване на преработваемостта на смесите и понижаване на якостнодеформационните характеристики на получените композитни материали. Добавката "Lotader AX8860" е по-съвместима и по-подходяща за тези композиции, особено за повишаване на якостта при удар.
4. Нанокompозитните материали на основа ВДФ-ХФП съполимер и наноглини, съдържащи полярна β - фаза, могат да намерят приложение в практиката за получаването и изготвянето на електронни прибори на база пиезоефект и пироефект: постоянни запаметяващи устройства – памети, трансдюсери, сензорни устройства, актуатори, инфрачервени датчици и др.
5. Разработен е композиционен състав за получаване на полипропиленови ленти за тъкани с различно предназначение (торби, контейнери и др.) - патент за изобретение на РБ, No 51520/12.08.1991. Изделията от тези ленти са с повишени физикомеханични показатели и понижена крехкост и линейна плътност. На основата на този патент с "Пластхим – Т" ООД, гр. Тервел за периода 1991 - 1996 г. са сключени общо 14 производствени и консултантски договори на обща стойност над 54 136 276 лв.

20.06. 2013 г.

гр. Бургас

Изготвил:



/доц. д-р Ат. Атанасов/