



СОФИЙСКИ УНИВЕРСИТЕТ "СВ. КЛИМЕНТ ОХРИДСКИ"  
ФИЗИЧЕСКИ ФАКУЛТЕТ – КАТЕДРА РАДИОФИЗИКА И ЕЛЕКТРОНИКА

---

**МАРИО ТАНЕВ ИЛИЕВ**

**ПОЛИПРОПИЛЕН – ВЪГЛЕРОДНИ КОМПОЗИТИ:  
ПОЛУЧАВАНЕ И ФИЗИКОМЕХАНИЧНИ СВОЙСТВА**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
на  
**ДИСЕРТАЦИЯ**

**На самостоятелна подготовка  
за присъждане на научна и образователна степен  
"доктор"**

**По научно направление 4.1. – Физични науки  
/Радиофизика и физическа електроника/**

**НАУЧЕН КОНСУЛТАНТ**  
**доц. д-р Г. Коцев**

**София**  
**2015**

## **Актуалност на проблема**

Модифицирането на полимерите е ефикасен начин за променяне на техните свойства. Повечето полимерни материали са изолатори. Чрез увеличаване на електрическата и термичната проводимост на тези материали, се отварят нови възможности за тяхната употреба.

Има много литературни източници, отнасящи се до прибавяне на проводящ пълнител към полимерна матрица, за да се произведе по-проводим в електрическо и термично отношение материал. Примери за това са керамични влакна/частици (алуминиев нитрит, алуминиев оксид, боров нитрит), метални влакна/частици (алуминий, стомана, желязо, мед, сребро) и Ni-покрити влакна от стъкло. Въглеродните пълнители могат също да се използват с такова приложение. Освен това те водят до по-ниска плътност на получените композити. Някои често използвани пълнители са въглеродни сажди, синтетичен графит и въглеродни влакна. Въглеродните пълнители с успех са били използвани за подобряване на електропроводимостта, но тези материали често имат относително ниска термична проводимост. Въглеродните влакна, от друга страна, подобряват и термичната и електрическата проводимости.

Предимствата на проводящите полимерни материали в сравнение с металите са тяхната подобрена устойчивост на корозия, по-малко тегло, и възможността да се приспособят свойствата им на проводимост, така че да подходат на приложенията. Например, термично проводящ полимерен композит подхожда идеално за приложения, в които се отдава топлина, като осветителни тела и трансформатори. Електропроводими полимерни композити се използват и в Електромагнитно – Интерференчни и Радио Честотно –

Интерференчни (EMI/RFI) защитни приложения, използвани в компютри, клетъчни телефони, взривоопасни среди и др.

През последните години към полимерните композити се проявява все по-голям интерес поради забележителните подобрения в свойствата им в сравнение със свойствата на изходните полимери. Известно е, че свойствата на полимерните композити силно зависят от морфологията на частиците, диспергирани в полимерната матрица. Много различни методи за диспергиране на пълнителите са били правени, но тяхното успешно диспергиране все още остава едно предизвикателство. Ефикасното диспергиране и разпределение на пълнителите в полимера са основна предпоставка за достигане на прага на перколация при ниски концентрации на напълване. От това произтича и актуалността на проблема.

### **Цели и задачи на дисертацията**

Целта на този дисертационен труд е да се усъвършенствува екструзионна технология за смесване на полипропилен и въглеродни пълнители и да се изследват свойствата на получените чрез нея композити.

Във връзка с постигането на тази цел, е необходимо да се анализират и решат следните задачи:

1. да се създаде ефективно съоръжение за смесване и диспергиране на въглеродните пълнители в PP матрица.
2. да се получат композити с въглеродни пълнители в полипропиленова матрица чрез осъвършенстваната екструзионна технология.

3. да се изследват структурата и свойствата на получените композити.

4. да се получат олекотени полипропилен въглеродни композити и да се моделират техните проводящи свойства.

### **Съдържание на дисертацията**

Дисертационната работа се състои от въведение, пет глави и заключение с основните изводи и приноси.

Глава 1, представлява литературен обзор на методите за получаване на полимерни композити. Направен е преглед на видовете смесване при преработката на полимери. Разгледани са методите за получаване на полимерни композити, основните свойства охарактеризиращи композитите, както и необходимостта от структурно разпенване и рециклиране.

В глава 2 са дефинирани целта и задачите на настоящата работа.

В глава 3 са описани видовете материали използвани в настоящата работа, а именно полимерни матрици, пълнители и разпенващ агент.

В глава 4 са описани експерименталните методи използвани при охарактеризирането на получените пробни тела от полимерни композити.

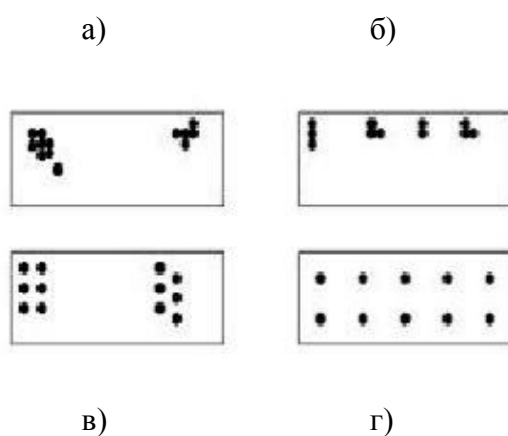
В глава 5 са представени резултатите от изследванията при охарактеризирането на получените пробни тела от

полимерни композити, както и е разработен физичен модел на електропроводимостта на разпенен композит.

### Кратко изложение на дисертацията

**В глава 1** са разгледани основните видове на смесване, а именно

- дистрибутивно (разпределено)
- дисперсивно (диспергирано - разпръснато)

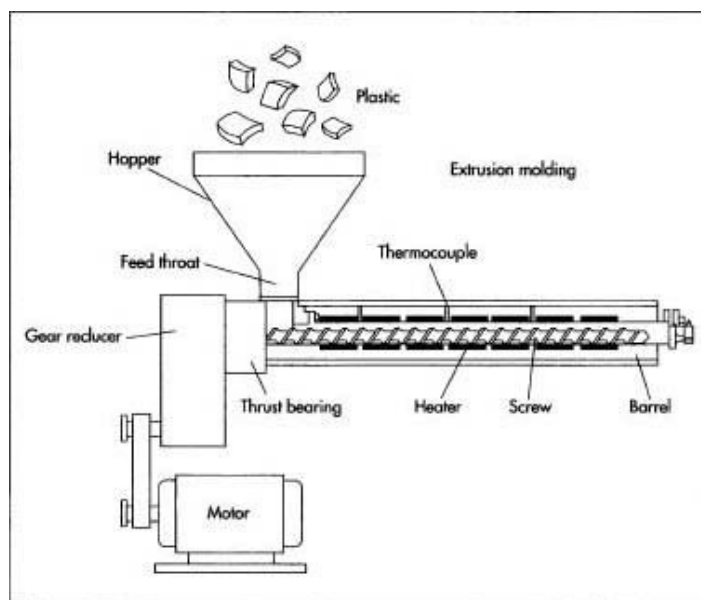


- а) лоша дисперсия и лошо разпределение,
- б) лоша дисперсия и добро разпределение
- в) добра дисперсия, но лошо разпределение
- г) добра дисперсия и добро разпределение.

Разгледани са методите за получаване на полимерни композити, а именно:

1. Полимеризация in-situ.
2. Твърдофазно разпрашаване.
3. Смесване в разтвор.
4. Смесване в стопилка.

Трябва да се подчертае, че методът смесване в стопилка е най-производителният и се използва при всички промишлени екструдери Фиг. 1.2.1. а).

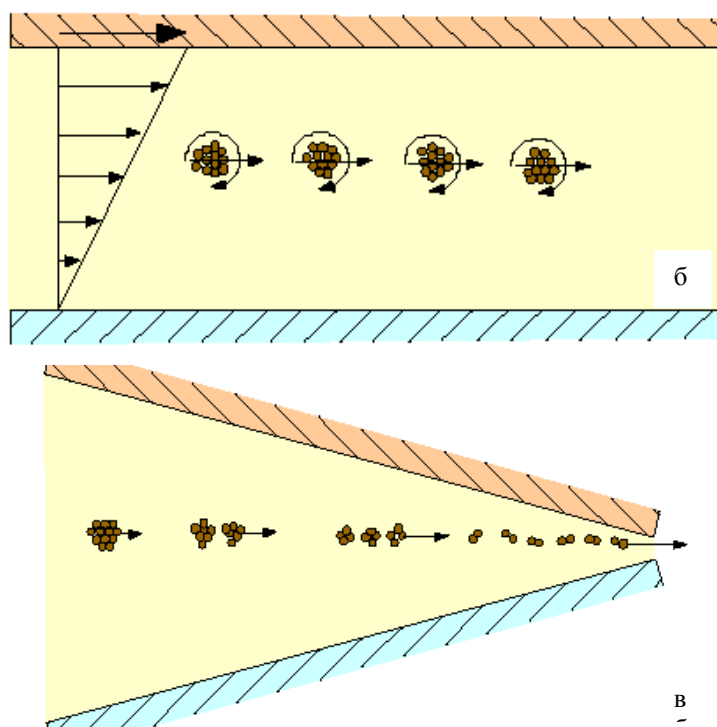


Фиг. 1.2.1. а) Екструдер

Разгледани са видовете деформации при екструзия и е отбелязано, че при наличие на екстензионно течение може да се подобри деагломерацията на пълнителя и смесването му в полимерната матрица. За да се подобри диспергирането, се прибегва до увеличаване на срязващите деформации в екструдерите чрез увеличаване скоростта на въртене на техните шнекове. Това обаче не може да става до безкрайност, тъй като при много високи срязващи напрежения деструкцията на полимерите силно нараства без да има подобряване на диспергирането, а в някои случаи то дори се влошава. Причината за това се вижда от Фигура 1.2.1.б. На нея е изобразен профила на скоростта по сечението на канал, в който тече полимерна стопилка с пълнител. Поради разлика в скоростите от двете страни на агломератите на пълнителя, те се привеждат във въртеливо движение, при което започва тяхното разпадане на по-малки частици. При достигане на някаква критична стойност на размера, колкото и да нарастват срязващите деформации, те

престават да действат диспергиращо върху агломератите на пълнителя, а ги привеждат само във въртеливо движение.

При наличие на екстензионно течение, което се осъществява при преминаване на флуид през малки сечения, въртенето на агломератите отсъства. При тези условия деформациите на стопилката се пренасят по-ефективно върху агломератите, при което последните се разпадат до по-малки размери (Фигура 1.2.1.в). Това е основната причина за многократно по-ефективното диспергиране в чисто екстензионни условия.



**Фигура 1.2.1.** Диспергиране на пълнители в полимерна стопилка при:

б) срязващи деформации; в) екстензионни деформации.

Отбелязана е и необходимостта от наблюдаване на някои от свойствата на РР/въглеродните композити, получени чрез смесване в стопилка, а именно промяната на

микроструктурата на PP/въглеродни композити при добавката на въглеродни пълнители и при многократното им нагриване и охлаждане /до температури на топене и встъкляване/.

Отбелязана е и необходимостта от произвеждането на структурни пени на базата на преработката на полимери, с цел получаването на материали с по-ниска плътност и в същото време по нищо не отстъпващи на неразпенените полимерни структури.

Разгледана е и необходимостта от рециклиране на полимерните отпадъци.

**В глава 2**, в контекста на литературния обзор са дефинирани целите и задачите на настоящата работа. А именно, целта на работата е: Да се усъвършенства екструзионна технология за смесване на полипропилен и въглеродни пълнители и да се изследват свойствата на получените чрез нея композити.

**В глава 3** са описани използваните материали за Полимерни матрици, Пълнители и Разпенващ агент

**В глава 4**, озаглавена **Експериментални методи**, са разгледани използваните в работата методи за охарактеризиране на получените композити, съответно:

За определяне степента на диспергиране:

- Оптична микроскопия.
- SEM /сканираща електронна микроскопия/

За определяне полиморфната структура

- WAXS /широкоъглово рентгеново разсейване/
- DSC /диференциална сканираща калориметрия/

За механични изпитания съгласно е EN ISO 527:



- Якост
- Модул на еластичност
- Деформация

За определяне на проводимостта:

- 4-точково измерване – Метод на Wan der Paw.
- Алтернативна полярност

**В глава 5, озаглавена Резултати и обсъждане, са изложени последователно описанието на конструктивната разработка, получаването на PP/въглеродни композити и на пробни тела за изпитване и резултатите от изследванията на изготвените образци чрез различните методи разгледани в глава 4.**

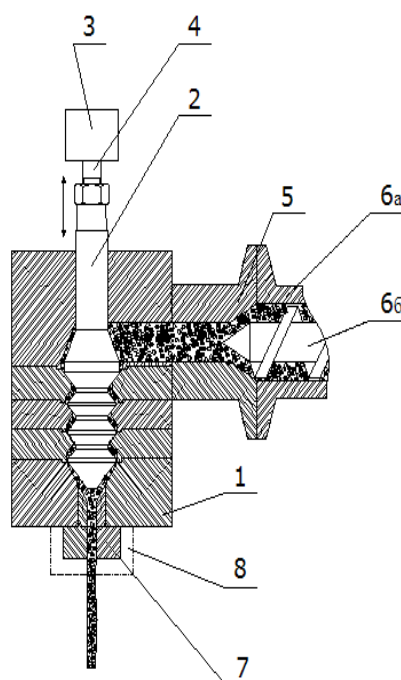
В тази глава е описан и разработеният Физичен модел на електропроводимост на получените разпенени полипропилен въглеродни композити.

### **5.1 Устройство за диспергиране и смесване на полимери и пълнители в стопилка**

Предварителните експерименти с използване на ултразвуково поле за диспергиране и смесване на PP с пълнители в стопилка не дадоха доказателства за ефективността на този метод. Освен това, както бе отбелязано по-горе в някои случаи ултразвукът променя свойствата на пълнителите. Затова въз основа на съществуващите в литературата данни, бе решено да бъде разработено устройство за смесване на полимерни стопилки с пълнители, което да се основава на следния основен принцип: в устройството да е неразделна част от съоръжение за непрекъснат технологичен процес и в него полимерната стопилка да е подложена на непрекъснато променящи се срязващи и екстензионни деформации. Това

може да се осъществи в канал, през който преминават полимерна стопилка и пълнител, като канала непрекъснато променя своята конфигурация.

Схема на вибрационното деагломериращо устройство е дадена на фиг. 5.1.1. То се състои от корпус 1 с осево разположен в него дорн 2, свързан с вибратор 3 с регулируема амплитуда и честота на неговите трептения посредством вибриращ елемент 4. В горния край на корпуса, перпендикулярно на неговата ос, е закрепен чрез адаптор 5 към изхода на източник на стопилка – екструдер 6, състоящ се от цилиндър 6а и шнек 6б, а в другия край на корпуса е закрепена дюза 7. Вътрешната повърхност на корпуса 1 и повърхността на дорна 2 имат подобни геометрични форми, чрез оформени по тях вдлъбнати и изпъкнали участъци. В зависимост от положението на дорна 2 спрямо корпуса 1 пространството (каналът) между тях може да придобива най-различни конфигурации. По този начин, ако дорнът се закрепя неподвижно спрямо корпуса, устройството се превръща в статичен смесител, чиито параметри могат да се задават с промяна на положението на двата елемента един спрямо друг.



Фигура 5.1.1.

Устройство, с принципна схема представена на Фигура 5.1.1., бе изработено и монтирано на промишлен екструдер ПШ45, а след това изпитано при температурни режими, които зависят от вида на полимера (Таблица 5.1.1.).

Таблица 5.1.1. Температурен режим на екстудирание на РР /въглеродните композити.

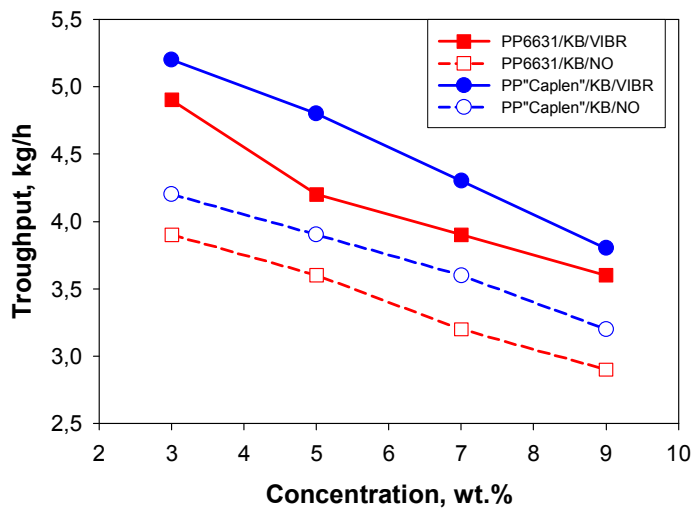
РР	Температура на екструдерния цилиндър, °С				Темп ература на устройството о, °С
	1 <sup>-ва</sup> зона	2 <sup>-ра</sup> зона	3 <sup>-та</sup> зона	4 <sup>-та</sup> зона	
РР6431	170	175	185	190	195
РР6631	170	180	190	200	205
РРСапле	160	170	180	185	190
n РР-Т	160	170	180	185	190

Първоначално бе изследвана производителността на екструзионната система с полипропилен Буспен 6431, напълнен с експандиран графит, а резултатите са представени в таблица 5.1.2. От нея се вижда значително по-високата производителност във вибрационен режим на устройството.

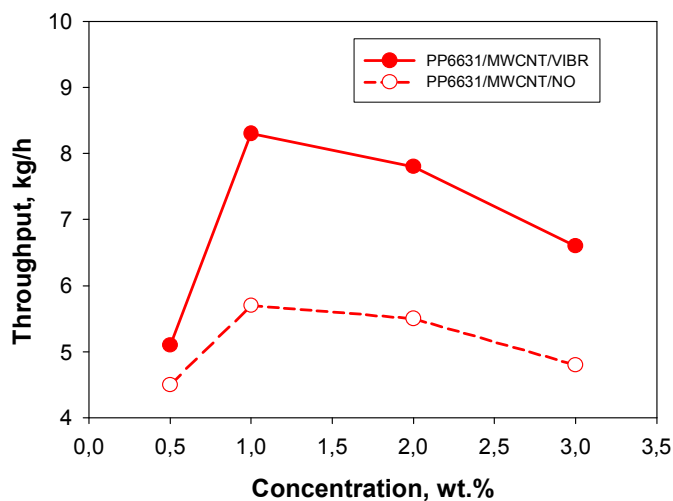
Таблица 5.1.2. Производителност на екструзионната система

РР6631	EG	Производителност, кг/час	
		без вибрации	с вибрации
98	2	3,9	5,2
95	5	3,7	5,4

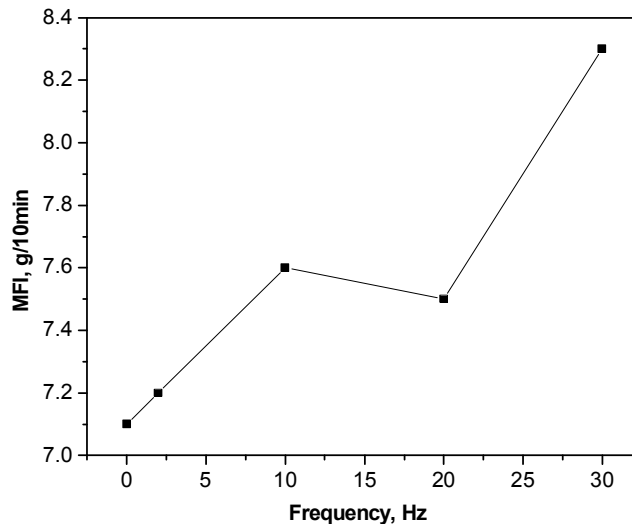
Подобни резултати бяха получени и при изработването на композити на други полипропилени (Буспен 6631 и Carlen) с различни концентрации на КВ и MWCNT, които са показани съответно на Фигури 5.1.2. и 5.1.3. По-високата производителност на композитите, получени във вибрационен режим, се дължи на намаляване на вискозитета на стопилката като това намаляване има две части. Първата от тях е временна и се появява вследствие на вибрациите (поради т. нар. shear thinning) и изчезва, когато вибрациите престанат [42]. Друга част се дължат на деструкционните процеси, инициирани от допълнителното механо-термично натоварване, причинявано от вибрациите. Деструкционните процеси, както се знае, понижават молекулната маса на използвания РР и това бе установено чрез определяне на индекса на стопилка на един от изследваните композити (PP6431/1КВ) при различни честоти на вибриране. От Фигура 5.1.4. се вижда, че с увеличаване на честотата се увеличава и индекс на стопилка, съответно молекулната маса на полипропилена намалява. Деструкционните процеси са застъпени при всички концентрации, но взаимодействието между полимерната матрица и пълнителя при високите концентрации затруднява определянето им чрез индекса на стопилка.



Фигура 5.1.2. Производителност на екструзионната система при получаване на полипропиленови композити с KB в режими: без вибрации (NO); при вибрации с амплитуда 0.3 mm и честота 10 Hz (VIBR).



Фигура 5.1.3. Производителност на екструзионната система при получаване на композити PP6631/MWCNT в режими: без вибрации (NO); при вибрации с амплитуда 0.3 mm и честота 10 Hz (VIBR).



Фигура 5.1.4. Зависимост на индекса на стопилка на композит PP6431/1KB от честотата на вибриране на дорна при амплитуда 0,3 mm.

Постигнатите добри резултати с иновативните елементи в устройството, бяха предпоставка да бъде направена и заявка за неговото патентоване /рег. № 110658/21.05.2010/.

На същата екструзионна система бяха получени композити на полипропилен Буспен 6631 с различни въглеродни пълнители. За целта предварително смесените в твърдо състояние PP и пълнител се подават в хранващия бункер на екструдера. Различните смеси бяха екструдирани при температурни режими, зависещи от марката на PP (Таблица 5.1.1.), и постоянни обороти на шнека 20 об/мин. На изхода на системата екструдатите бяха охладени и гранулирани на ножова мелница Веспа 16/22. Съставът на

получените композити и техните означения са дадени в таблица 5.1.3.

Таблица 5.1.3. Състав на изследваните композити.

Означение	Концентрация на пълнителя, тегл.		
	KB	MWC	EGr
PP6631/3KB	3		
PP6631/5KB	5		
PP6631/7KB	7		
PP6631/9KB	9		
PP6631/10KB	10		
PP6631/11KB	11		
PP6631/15KB	15		
PP6631/05MWC		0.5	
PP6631/1MWCN		1	
PP6631/2MWCN		2	
PP6631/3MWCN		3	
PP6631/5MWCN		5	
PP6631/2EG			2
PP6631/5EG			5
PP6631/7EG			7
PP6431/1KB	1		
PPCaplen/3KB	3		
PPCaplen/5KB	5		
PPCaplen/7KB	7		
PPCaplen/9KB	9		
PPCaplen/05MW		0.5	
PPCaplen/1MW		1	
PPCaplen/2MW		2	
PPCaplen/3MW		3	
PP-T/3KB	3		
PP-T/5KB	5		
PP-T/6KB	6		
PP-T/7KB	7		
PP-T/8KB	8		
PP-T/9KB	9		

В края на раздела 5.1 са описани и начините за получаване на пробните тела за съответните изпитания, а именно.

От различните гранулати чрез екструзия на двушнеков екструдер Brabender DSE 35/17D бяха екструдирани ленти с

дебелина  $1.6 \pm 0.05$  mm и широчина  $20 \pm 0.2$  mm. От лентите бяха щанцовани образците за якостни изпитвания.

За DSC измерванията от същите ленти бяха отделени проби от по 10 mg.

За WAXS от лентите бяха отрязани парченца с дължина 20 mm.

За SEM наблюденията, парченца от лентите с дължина около 100 mm, бяха счупени след охлаждане в течен азот в продължение на 1 мин.

За определяне на **електропроводимост бяха изработени два вида образци**. Неразпенени (плътни) образци от композитите бяха получени чрез конвенционално леене под налягане на машина KuASY 25/35L при следните условия: температура на стопилката  $250$  °C, температура на формата  $20$  °C, налягане на впръскване 15 MPa, време за задържане под налягане 5 s, време за охлаждане 30 s.

Образците от разпенени композити бяха получени по следния начин. Композити от 90 тегловни % PP Буспен 6531 и 10 тегловни % KB се смесват на сухо с 1 % азодикарбонамид. Сместа се подава в захранващия бункер на машината. Разпенените образци под форма на плочки с размери  $100 \times 80 \times 4$  mm, използвани за електрически и

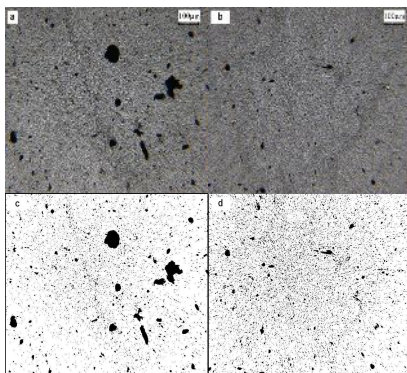


механични измервания, бяха изработени на машина за леене под налягане KuASY 25 × 32/1 чрез т. нар. метод леене под ниско налягане. Условието на процеса бяха следните: температура на стопилката в цилиндъра на машината – 250 °С, температура на матрицата, в която се впръсква стопилката – 20 °С, налягане при впръскване 15 МРа, време на задържане под налягане 5 s и време за охлаждане 30 s. Запълването на формата по време на шприцването под ниско налягане се осъществява на два етапа. През първия етап формата се запълва частично поради това, че впръсквания в нея материал, съдържащ газова фаза, е в по-малко количество от необходимото за пълно запълване (т. нар. Short-shot). През втория етап пълното запълване на матрицата се реализира от разпенването на впръсканата полимерната стопилка. Необходимият за разпенването газ се получава от разлагането на азодикарбонамида.

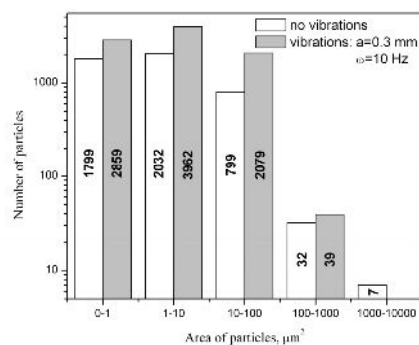
За **оптичните наблюдения** бяха използвани проби с диаметър 90 mm и дебелина 30µm от филм приготвен на хидравлична преса (083 EWR 005 Mini Test Hydraulic Press), чрез пресоване при температура от 180°C и налягане 18 Мра, за 2 минути.

## 5.2 Оптична микроскопия

Примери от анализите на изображенията, направени с увеличение 40 пъти, са показани на **Фигура 5.2.1**. Най-големите КВ агломерати в смесите, приготвени чрез вибрационно-асистираня процес, имат диаметри около 30  $\mu\text{m}$ , докато в смесите, получени без вибрации тези диаметри са около 100  $\mu\text{m}$ .



Фигура 5.2.1



фигура 5.2.2.

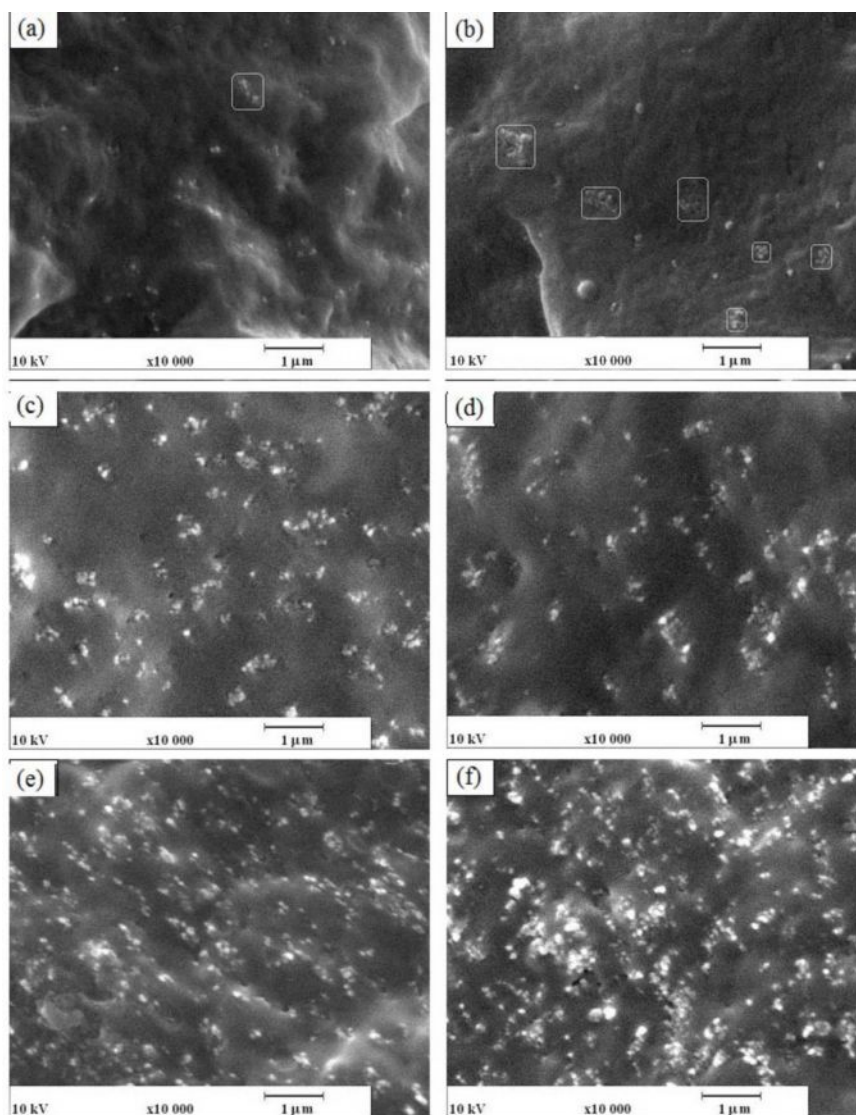
След получаване на цифровите изображения, беше използван софтуер за трансформирането им в черно-бяло изображение, като полимерът беше оцветен в бяло, а пълнителят в черно. Същият софтуер беше използван за обработка на черно-белите изображения и определяне на разпределението по размери на частиците на пълнителя. фигура 5.2.2.

Оптичните бинарни (черно-бели) изображения на PP/1КВ композити, приготвени чрез двата режима, са показани на Фигура 5.2.1. Агломерати с различни размери в зависимост от метода на обработване са почти хомогенно разпределени във PP матрица при всички изследвани проби. Максималният размер на агломератите в композитите, приготвени чрез процеса на вибрационна деагломерация е около 40  $\mu\text{m}$  , докато при композитите, получени без вибрации диаметрите на най-големите частици са около 80  $\mu\text{m}$ . Същевременно много частици с размери по-малки от 1  $\mu\text{m}$  могат да бъдат наблюдавани. Както се вижда на фигура 5.2.2. техният брой е много по-голям в случаите на прилагане на вибрации.

### **5.3 Сканираща електронна микроскопия**

Електронно-микроскопските снимки на SEM, показани на Фигура 5.3.1. a,b,c,d,e,f , потвърждават оптично-микроскопските наблюденията. Малки агломерати (до 2  $\mu\text{m}$ ) от частици на пълнителя в композити с 1 тегловен %, се виждат на микрофотографиите на фиг 5.3.1. a,b. С цел да се покаже по-ясно дисперсията на пълнителя, агломератите от КБ частиците са оградени с бяла линия. Наблюдавайки тези фигури без съмнение може да се каже, че дисперсията на пълнителя в композитите, получени чрез прилагане на вибрационна деагломерация, е по-добра. Когато

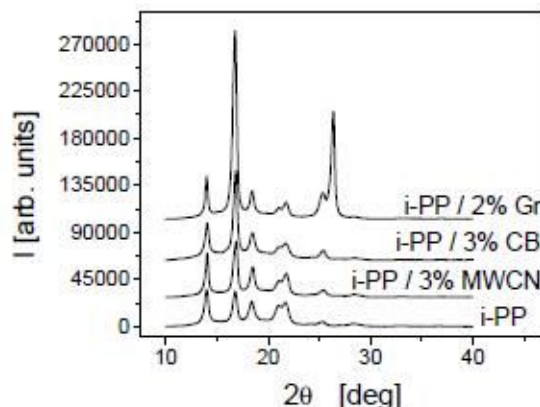
концентрацията на пълнителя нараства, дисперсията на КБ в РР матрици се влошава, но тенденцията за подобряване на дисперсията на пълнителя под вибрация остава валидна (фиг. 5.3.1. с,d), докато КБ концентрацията достигне 10 тегл. %, при която разликата на дисперсионното състояние при различно получените композити практически изчезва (фиг. 5.3.1. е,f).



Фигура 5.3.1. (a,b,c,d,e,f). SEM на композит РР/КВ, получен, при смесване в стопилка чрез приложена вибрационна деагломерация (лява колона) и при конвенционална екструзия (дясна колона): (a) и (b) РР/1#КВ; (c) и (d) РР/7#КВ; (e) и (f) РР/10#КВ

## 5.4 Широкоъглова рентгенова дифракция

Получените рентгенограми са показани на Фигура 5.4.1.



Фигура 5.4.1. Рентгенограми на различни композити на *i*-PP.

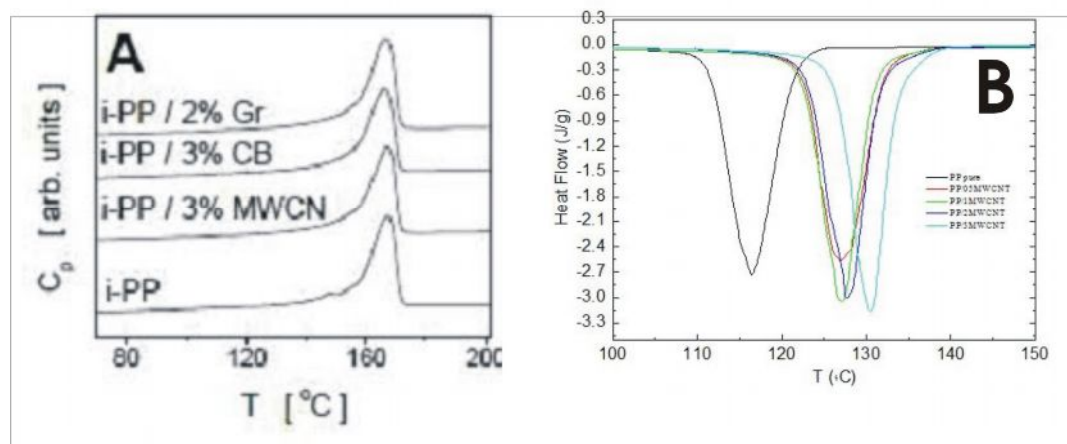
Резултатите от рентгенограмите за композитите показват, че съществена промяна на началната кристална структура на *i*-PP не се наблюдава. Най-съществена отлика в рентгенограмите е увеличаването интензитета на пика при  $2\theta = 16.77^\circ$  на композита PP/2%Gr. Това вероятно се дължи на епитаксиалното нарастване на PP кристалитите върху повърхността на графита.

Характерна особеност на композита с експандиран графит е наличието на много интензивен пик при  $2\theta = 26.38^\circ$ . При разглеждането на тази стойност обаче следва да се поясни, че този нов пик отговаря на четвърти порядък на дифракция на графита [93] и по-скоро показва наличието на агломерати от пълнителя, отколкото промяна в кристализацията на полипропилена.

## 5.5 Диференциална сканираща калориметрия

На Фигура 5.5.1.A са показани DSC ендотермите на нагряване на трите вида композити. Температурата на топене за всички композити е незначително по-ниска от

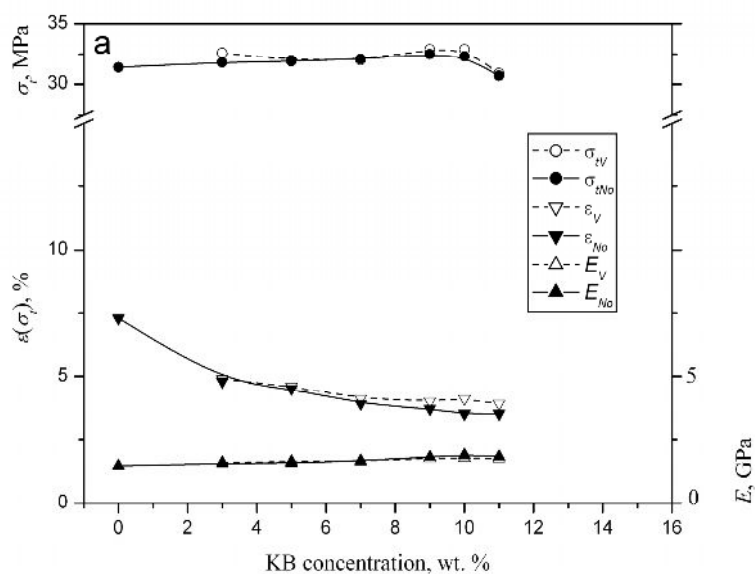
тази на чистия материал. Интересен резултат е показан на фиг. 5.5.1.В), където се вижда, че началото на интервала на кристализация за всички композити е отместен с около 10 °С по-високо от този на чистия полимер. Това показва, че пълнителите действат като зародишни ядра и улесняват кристализацията на полипропилена.



**Фигура 5.5.1.** Температурна зависимост на специфичния топлинен капацитет,  $C_p$ , при: А) начално топене за различни композити на i-PP; В) кристализация

## 5.6 Механични изпитания

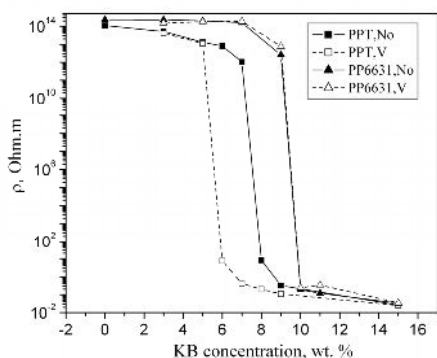
Свойствата на опън на изходния PP и неговите смеси са демонстрирани на **Фигура 5.6.1**. Както се очакваше поради усиливащото действие на КВ, модулите на Юнг и якостта на опън на композитите се увеличават постепенно с увеличаване на степента на напълване с пълнителя. **Якостта на опън** на композитите, произведени по двата метода, всъщност не зависи от концентрацията на пълнителя. Причината за това е противоположния ефект, който оказват върху якостта напълването, от една страна, и накъсването на PP молекулите, от друга.



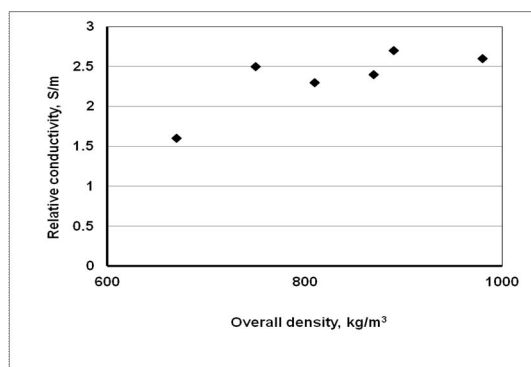
Фигура 5.6.1 Свойства на опън

## 5.7 Електропроводимост на композити на полипропилен и въглеродни сажди

На Фигура 5.7.1 са показани резултатите за обемното съпротивление на плътни композити от концентрация на КБ в тях. (Резултатите са предоставени на докторанта от доц. В. Вълчев). Както се вижда от фигурата, прагът на перколация зависи от индекса на стопилката на полимера: композитите на полимера с по-висок индекс на стопилка (по-нисък вискозитет) достигат перколационния праг при по-ниска концентрация на пълнителя. За PP6631 перколацията настъпва в интервала между 8 и 9 тегл. % КБ. За да се гарантира, че изследванията на проводимостта на разпенени композити ще продължат над перколационния праг, използваният за тяхното получаване изходен композит беше с концентрация на СБ от 10 тегловни %.



Фиг. 5.7.1



Фиг 5.7.2

На графиката на Фиг 5.7.2 са представени резултатите за проводимост от обемната плътност на разпенени проби, получени чрез леене под ниско налягане от PP/10КБ композит. Както се вижда от нея, колкото е по-ниска плътността, толкова по-ниска е проводимостта. Една възможна причина за това поведение може да бъде намаленото ефективно напречното сечение на разпенените проби.

## 5.8 Физичен модел на електропроводимост на разпенени полипропилен - въглеродни композити

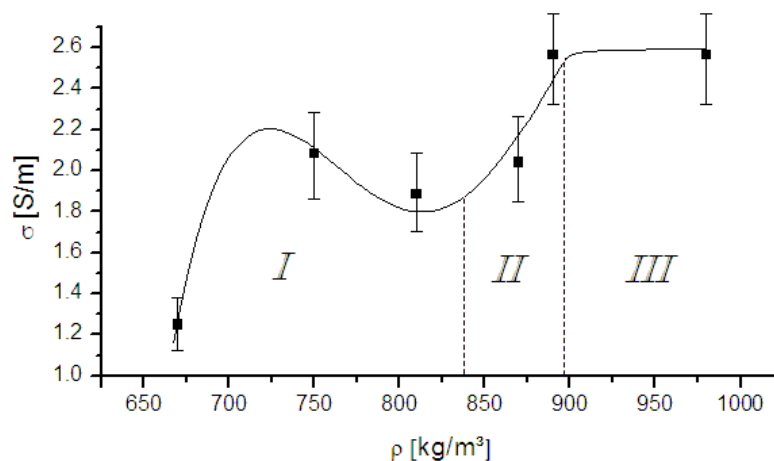
В раздела е предложен модел, описващ поведението на проводимостта на разпенени проби като следствие от пространствената структура на материала /промяна на ефективното, напречно на тока сечение/.

Ще разглеждаме поръозния материал като хомогенно разпределени в полимера мехурчета от азот с характерен размер (формата на мехурите не е от принципно значение, затова ще ги приемаме за сферични).



Влиянието на порите върху проводимостта описваме като намаляване на ефективното сечение (спрямо геометричното), през което преминават токовите линии в такъв образец. Може да се покаже, че това намаляване е почти колкото сумата от напречните сечения на всички мехурчета.

Експерименталните данни (плътните точки на фиг. 5.8.1) очертават три области с качествено различно поведение на зависимостта на проводимостта  $\sigma$  от масовата плътност  $\rho$ :



Фиг. 5.8.1. Измерената проводимост с точност 10% - плътните точки и интерполационния фит - непрекъснатата линия. Вижда се, че интерполационната крива е изцяло в интервала на грешката.

- при средни плътности –  $\rho$  м/у  $830 \text{ kg/m}^3$  и  $900 \text{ kg/m}^3$  (област II на фигурата) проводимостта расте с плътността, което е естествено да се очаква поради намаляване на броя на мехурите;

- при високи плътности –  $\rho$  над  $910 \text{ kg/m}^3$  (област III), се наблюдава насищане в проводимостта към стойността на проводимост на плътния композит. Това може да се обясни

с факта, че при толкова плътни образци мехурчетата са твърде малко и не образуват хомогенен порьозен материал, а се явяват като единични дефекти, които малко влияят на токовите линии /мехурите са “шунтирани” от обграждащия ги материал/;

- при малки  $\rho$  – м/у  $660 \text{ kg/m}^3$  и  $830 \text{ kg/m}^3$  (област I), интерес представлява покачването на проводимостта около плътност  $750 \text{ kg/m}^3$  спрямо по-големите стойности. Т.е. оказва се, че по-малко плътният материал е по-проводящ. Това може да е следствие от факта, че когато мехурите станат много на брой, част от тях влизат в допир и се сливат (коалисцират). Така от няколко мехура с характерния размер се образува един по-голям, чийто обем е сумата от обемите им. Тъй като връзката между напречното сечение  $S$  и обема  $V$  е

$$S \sim V^{2/3} \quad (5.8.1)$$

то сечението на големия мехур е по-малко от сумата от напречните сечения на образувалите го. Така големите мехури отнемат по-малко площ и остава повече такава за преминаване на тока. Това води до покачване на проводимостта.

За да проследим хода на експерименталните данни ги интерполираме с полином от 4-та чрез метода на Levenberg – Marquardt:

$$P = \sum_{i=0}^4 p_i \cdot (\rho - 650)^i \quad (5.8.2)$$

като за  $p_i$  получаваме

$p_0$	0.14
$p_1$	0.07
$p_2$	$-7.98 \cdot 10^{-4}$
$p_3$	$3.44 \cdot 10^{-6}$
$p_4$	$-4.83 \cdot 10^{-9}$

Интерполираме само областите I и II, тъй като областта на насищане III не представлява интерес като зависимост  $\sigma$  от  $\rho$ .

**Физичен модел, който да сравним с експерименталните данни,** най – напред ще направим за областта на средни плътности II, тъй като там материалът може да се разглежда като хомогенно разпенен от мехури със споменатия характерен размер. Тогава проводимостта  $\sigma$  може да се изрази като

$$\sigma = 2.5641 - K(910 - \rho)^{2/3} \quad (5.8.4)$$

където изразът в скобите е пропорционален на общия обем на мехурите, а 2.5641 Si/m е проводимостта на насищане, която се достига при плътност около  $910 \text{ kg/m}^3$ .

Определяме К от изискванията:

- изразът (5.8.4) да е равен на експерименталния фит в началото на II област (в края ѝ той е автоматично равен на проводимостта на насищане независимо от К),

- наклоните на (5.8.4) и (5.8.2)  $\frac{\partial \sigma}{\partial \rho}$  и  $\frac{\partial P}{\partial \rho}$  да са равни

за три точки от тази област – в началото средата и края:

$\rho=840, 860, 890 \text{ kg/m}^3$ .

$$\frac{2}{3}K.(910-\rho)^{-1/3} = 4.p_4(\rho-650)^3 + 3.p_3(\rho-650)^2 + 2.p_2(\rho-650) + p_1 \quad (5.8.5)$$

Тези условия дават приблизително една и съща стойност за К:

$K=4.10^{-2} \text{ Si.m.kg}^{-2/3}$ . Това е индикация, че описанието от вида (5.8.4) добре подхожда на измерените данни. Така окончателно получихме израз за проводимостта за образци с плътност между  $830 \text{ kg/m}^3$  и  $900 \text{ kg/m}^3$

$$\sigma = 2.5641 - 0.04(910 - \rho)^{2/3} \quad (5.8.6)$$

Такива плътности представляват и най-голям практически интерес, тъй като електрическите и механични свойства на материала там са оптимални.

Връзката на константата К с характерния размер на мехурчетата в материала дава възможност, чрез измерване на макроскопични величини /проводимост и плътност/, да се направи оценка за поръзността на композита, което е

несравнимо по-достъпно от електронно микроскопските методи.

### **Основни изводи в дисертацията**

1. Конструирано и изработено е съоръжение за смесване на полимери и пълнители.
2. На съоръжението са получени полипропилен въглеродни композити в широк концентрационен интервал на пълнителите.
3. Чрез оптична и електронна микроскопия е установено, че диспергирането на въглеродните пълнители в полипропиленовата стопилка при екструзия и допълнително приложени вибрации е по-добро от диспергирането чрез конвенционална екструзия, поради непрекъснато променящите се деформации на срязване и удължаване, както и поради намаляване на вискозитета на полимерната стопилка.
4. Независимо от по-високата степен на разрушение на полипропиленовата матрица, съпътстващо вибрациите, подобрата дисперсия на пълнителя в този случай компенсира влошаването на якостта на композитите. Поради тези причини, получените и по двата метода материали са с еднакви якостни показатели.
5. Разработен е физичен модел на електропроводимост на разпенени полипропилен - въглеродни композити.

### **Основни приноси в дисертацията**

1. Конструираното съоръжение осигурява по – добра производителност, поради намаляване на вискозитета на

стопилката, вследствие на SHEAR THINNING ефект, причинен от вибрациите.

2. Вибрационното устройство, чрез което се постига подобряване на смесването на полимер и пълнител, е заявено пред Българското патентно ведомство, за издаване на патент /рег. No: 110658/21.05.2010 /.

3. Разработен е физичен модел, който дава възможност, чрез измерване на макроскопични величини /проводимост и плътност/ на разпенения материал, да се направи оценка на параметрите на разпенената структура. Това е несравнимо по-лесно и достъпно, отколкото за това определяне да се използва скъпата и не достатъчно достъпна сканираща електронна микроскопия.

### **Списък на публикации включени в дисертацията**

#### *Публикации в реферирани списания*

- [1A] G. Kotzev, S. Djoumalijsky, M. Krasteva, M. Iliev, E. Perez, M. L. Cerrada, "Effect of Sample Configuration on the Morphology of Foamed LDPE/PP Blends Injection Molded by a Gas Counterpressure" - Macromolekular Materials and Engineering (2007), 292, 769-779.
- [2A] Irena Borovanska, Rumen Krastev, Rosario Benavente, Manuel Monleón Pradas, Ana Valle's Lluch, Vasil Samichkov and Mario Iliev, "Ageing effect on morphology, thermal and mechanical properties of impact modified LDPE/PP blends from virgin and recycled materials" – Journal of Elastomers & Plastics 2014, Vol. 46(5) 427–447

#### *Други Публикации*

1. Djoumalijsky S., Kotzev G., Krusteva E., Iliev M., Krasteva M., Preparation and rheological behaviour of PP/carbon black nanocomposites, Nanoscience & Nanotechnology, vol. 8, 101-104, (2008), ISBN: 978-954-322-286-5.
2. G. Kotzev, T. Dobreva, M. Natova, M. Iliev. Structure and morphology of foamed carbon filled polypropylene nanocomposites, Proceedings of 12th International Conference on Mechanics and Technology of Composite Materials, Varna, September 22-24, (2009), 331-335.
3. Licheva M., Iliev M., Exner G., Dimitrov E., Kotzev G., Effect of the nanofiller on the structure of i-PP based nanocomposites. Scientific Studies – Plovdiv University, Bulgaria, (2011), 36(4), 57 – 61.

4. Kotzev G., Vulchev V., Djoumaliski S., Natova M., Krastev R., Iliev M., Electroconductivity and mechanical properties of melt compounded PP/carbon black composites, *Nanoscience and Nanotechnology*, (2011), vol. 11, 217-220.

5. M. Iliev, G. Kotzev, S. Djoumaliski, G. Exner, M. Licheva, B. Antonova, D. Karashanova, CRYSTALLISATION, STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF ISOTACTICPOLY(PROPYLENE) / CARBON NANOPARTICLE COMPOSITES, *Nanoscience & Nanotechnology*, 14 eds. E. Balabanova, E. Mileva, Sofia, (2014), 117-119, ISSN: 1313-8995

6. G. Kotzev, S. Djoumaliski, V. Vulchev, M. Natova, M. Iliev, FROM ACADEMIC RESEARCH TO PATENT: AN EXPERIENCE IN POLYMER COMPOSITE TECHNOLOGY, 7th International Conference of Education, Research and Innovation Seville - 17th-19th November 2014, ICERI2014 Abstracts ISBN: 978-84-617-2485-7

7. Патент: Г. Коцев, С. Джумалийски, М. Попов, М. Илиев, М. Щефан, Устройство за непрекъснато смесване на полимерни стопилки с пълнители, заявка на патент за изобретение към Българското патентно ведомство, рег. No 110658/2010

## Литература

- [1] Utracki, L.A., "Commercial Polymer Blends", Chapman and Hall, London (1998).
- [2] Shi, Z.-H., Sammut, P., Bordereau, V., and Utracki, L.A., *SPEANTEC Techn. Pap.*, 38, 1818 (1992).
- [3] Huneault, M.A., Shi,Z.H., and Utracki, L.A., *Polym. Eng. Sci.*, 35, 115 (1995a).
- [4] Rauwendaal,C., *Polymer Extrusion*, Hanser Publications, Munich (1986).
- [5] Ottino, J. M., *The Kinematics of Mixing: Stretching, Chaos and Transport*, Cambridge University Press, Cambridge (1989).
- [6] Grace, H. P., Paper presented at the Third Engineering Foundation Research Conference on Mixing, Andover, NH, August 9-14 (1971); *Chem. Eng. Commu.*, 14, 225 (1982).
- [7] Tsebrenko, M. V., Jakob, M., Kuchinka, M. Y., Yudin, A. V., and Vinogradov, G. V., *Int. J. Polym. Mat.*, 3, 99 (1974). Tsebrenko, M. V., Yudin, A. V., Ablazova, T. I., and Vinogradov, G. V., *Polymer*, 17, 831 (1976).
- [8] Ablazova, T. I., Tsebrenko, M. B., Yudin, A. B., Vinogradov, G. V., and Yarlykov, B. V., *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 1781 (1975).
- [9] Krasnikova, N. P., Kotova, E. V., Vinogradov, G. V., and Pelzbauer, Z., *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 2081 (1978).
- [10] Vinogradov, G. V., Krasnikova, N. P., Dreval, V. E., Kotova, E. V., and Plotnikova, E. P., *Int. J. Polym. Mat.*, 9, 187 (1982).
- [11] Han, C. D., and Funatsu, K., *J. Rheol.*, 22, 113 (1978).
- [12] Chin, H. B. and Han, C. D., *J. Rheol.*, 23, 557 (1979); *J. Rheol.*, 24, 1 (1980).
- [13] Han, C. D., and Yu, T. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 1163(1981).

- [14] Han, C. D., *Multiphase Flow in Polymer Processing*, Academic Press, New York (1981).
- [15] Suzaka, Y., *U. S. Pat.*, 4,334,783, Jun. 15 (1982), Appl. 21 Dec. 1978, to Showa Denko, Kabushiki Kaisha, Oita, Japan.
- [16] Mighri, F., Aji, A., and Carreau, P. J., *J. Rheol.*, 41, 1183(1997).
- [17] Picot, J. J., private communication, 1997.
- [18] Bourry, D., Godbille, F., Khayat, R. E., Luciani, A., Picot, J., and Utracki, L. A., *Polym. Eng. Sci.*, 39, 1072 (1999).
- [19] Luciani, A., Khayat, R. E., and Utracki, L. A., "Influence of Shear and Elongation on Drop Deformation in Confined Flow; Part I. Newtonian Fluids" *Eng. Analysis with Boundary Elem.*, 19, 279 (1997).
- [20] Khayat, R. E., Luciani, A., and Utracki, L. A., *Boundary Elements*, 8, 515 (1996).
- [21] Nguyen, X. Q., and Utracki, L. A., *U. S. Pat.*, 5,451,106, 19 Sept. 1995, Appl. 08 Aug. 1984, to National Research Council of Canada, Ottawa, Canada.
- [22] Utracki, L. A., and Luciani, A., "Extensional flow mixer", *Canadian Patent application*, 1997; to National Research Council of Canada, Ottawa, Canada.
- [23] Bourry, D., Utracki, L. A., and Luciani, A., *Polyblends-'95*, NRCC/IMI Bi-annual symposium and SPE-RETEC on *Polymer Alloys and Blends*, Boucherville, QC, Canada, 1995.10.19-20.
- [24] Binding, D. M., *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 27, 173(1988).
- [25] Utracki, L. A., and Luciani, A., *Intl. Plast. Eng. Technol.*, 2, 37 (1996).
- [26] Luciani, A., and Utracki, L. A., *Intl. Polymer Process.*, 11, 299 (1996).
- [27] M. Wong, M. Paramsothy, X. J. Xu, Y. Ren, S. Li, K. Liao, *Polymer*, 2003, 44, 7757.
- [28] H. M. Kim, K. Kim, S. J. Lee, J. Joo, H. S. Yoon, S. J. Cho, S. C. Lyu, C. J. Lee, *Curr. Appl. Phys.* 2004, 4, 577.
- [29] J.-M. Benoit, B. Corraze, S. Lefrant, W. J. Blau, P. Bernier, O. Chauvet, *Synth. Met.* 2001, 121, 1215.
- [30] F. Du, J. E. Fischer, K. I. Winey, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2003, 41, 3333.
- [31] M. Moniruzzaman, K. I. Winey, *Macromolecules*, 2006, 39, 5194.
- [32] Z. Yang, B. Dong, Y. Huang, L. Liu, F.-Y. Yan, H.-L. Li, *Mater. Lett.*, 2005, 59, 2128.
- [33] Z. Yang, B. Dong, Y. Huang, L. Liu, F.-Y. Yan, H.-L. Li, *Mater. Chem. Phys.*, 2005, 94, 109.
- [34] Y. Wang, J. Deng, K. Wang, Q. Zhang, Q. Fu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, 104, 3695.
- [35] K. Wakabayashi, C. Pierre, D. A. Dikin, R. S. Ruoff, T. Ramanathan, L. C. Brinson, J. M. Torkelson, *Macromolecules*, 2008, 41, 1905.
- [36] B. P. Grady, *Macromol. Rapid Commun.*, 2010, 31, 247.
- [37] H. R. Dennis, D. L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J. L. White, J. W. Cho, D. R. Paul, *Polymer*, 2001, 42, 9513.
- [38] M. Tokihisa, K. Yakemoto, T. Sakai, L.A. Utracki, M. Sepihir, J. Li, Y. Simard, *Polymer Engineering and science*, 2006 46, 1040.



- [39] S.N. Bhattacharya, G.J. Field, „*Extensional Rheometry*”, in *Fundamentals and Measurements Rheology*, S.N. Bhattacharya, Ed., Royal Melbourne Institute of Technology, Melbourne, 135 (2000).
- [40] C. Rauwendaal, T. Osswald, P. Gramann, B. Davis, *International Polymer Processing*, 1999, 13, 28.
- [41] US Patent 6550956
- [42] US Patent 6210030
- [43] W. Luo, N. Zhou, Z. Zhang, H. Wu, *Polymer Testing* 2006, 25, 124.
- [44] Q. Xuemei, Q. Jinping, C. Xianwu, *Polymer Bulletin*, 2006, 56, 607.
- [45] J. G. Ryu, S. W. Park, H. Kim, J. W. Lee, *Materials Science and Engineering*, 2004 C 24 285.
- [46] J. Li, L. Zhao, S. Guo, *Polymer Bulletin*, 2005 55, 217.
- [47] A.I. Isayev, R. Kumar, T. M. Lewis, *Polymer*, 2009 50, 250.
- [48] J. Chen, Y. Chen, H. Li, S.-Y. Lai, J. Jow, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010 17, 66.
- [49] S. Bal, S. S. Samal, *Bull. Mater. Sci.*, 2007 30, 379.
- [50] H. Kim, J. W. Lee, *Polymer*, 2002 43, 2585.
- [51] S. Bose, R. A. Khare, P. Moldenaers, *Polymer*, 2010 51, 975.
- [52] C. McClory, S. J. Chin, T. McNally, *Aust. J. Chem.* 2009, 62, 762.
- [53] K.Saeed, C. Park, *J Appl Polym Sci*, 2007 104, 1957.
- [54] C. Yuen, C.-C. M. Ma, Y. Lin, H. Kuan, *Compos Sci Technol*, 2007 67, 2564.
- [55] Y. S. Song, *Polym Eng Sci*, 2006 46, 1350.
- [56] F. J. Owens, *Mater Lett*, 2005 59, 3720.
- [57] M.A. Lopez Manchado, L. Valentini, J. Biagiotti, J.M. Kenny, *Carbon*, 2005 43, 1499.
- [58] H. Zhang, Z. Zhang, *European Polymer Journal*, 2007 43, 3197.
- [59] G. Kotzev, S. Djoumalisky, M. Natova, T. Dobрева, R. Krastev, *Nanoscience & Nanotechnology*, 2009 9, 172.
- [60] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L. T. Drzal, *Composites: Part A*, 2007 38, 1675.
- [61] M.-K. Seo, S.-J Park, *Chemical Physics Letters*, 2004 395, 44.
- [62] S. H. Lee, M. W. Kim, S. H. Kim, J. R. Youn, *European Polymer Journal*, 2008 44, 1620
- [63] Ketjenblack EC, *Technical bulletin*, Akzo Nobel, 2004.
- [64] İ. Tavman, V. Çeçen, I. Özdemir A. Turgut, I. Krupa, M. Omastova, I. Novak, *Archives of Materials Science*, 2008 29, No. 1-2, 77.
- [65] K. Kalaitzidou, H. Fukushima, P. Askeland, L. T. Drzal, *J Mater Sci*, 2008 43, 2895.
- [66] L. E. Alexander, “*X-ray diffraction methods in polymer science*”, John Wiley&Sons, New York, (1969).
- [67] A. R. Bhattacharyya, T.V. Sreekumar, T. Liu, S. Kumar, L. M. Ericson, R. H. Hauge, R. E. Smalley, *Polymer* 2003 44 2373.
- [68] J. Sandler,<sup>1</sup> G. Broza,<sup>2</sup> M. Nolte,<sup>2</sup> K. Schulte,<sup>2</sup> Y.-M. Lam, M. S. P. Shaffer, *J. Macromol. Sci. Part B—Physics*. 2003 B42, 479.

- [69] V. Causin, C. Marega, A. Marigo, G. Ferrara, A. Ferraro, *European Polymer Journal: Macromolecular Nanotechnology*, 2006 42, 3153.
- [70] M. Razavi-Nouri, M. Ghorbanzadeh-Ahangari, A. Fereidoon, M. Jahanshahi, *Polymer Testing*, 2009 28, 46.
- [71] J. Chen, X. Li, C. Wu, *Polymer Journal*, 2007 39, 722.
- [72] L. Valentini, J. Biagiotti, M. A. Lopez Manchado, S. Santucci, J. M. Kenny, *Polym Eng Sci*, 2004 44, 303
- [73] E.J. Garboczi, K.A. Snyder, Douglas, M.F. Thorpe, *Physical Review*, 1995 52, 819.
- [74] R. Kotsilkova, (Ed.) *Thermosetting Nanocomposites for Engineering Applications*, Rapra Smiths Group, UK, 2007.
- [75] A.V. Shenoy, *Rheology of Filled Polymer Systems*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1999.
- [76] A. Shakeri, M. Karrabi, *Iranian Polym. J.*, 2006 15, 47.
- [77] Q.H. Zhang, S. Rastogi, D.J. Chen, D. Lippits, P.J. Lemstra, *Carbon*, 2006 44, 778.
- [78] G. J. Hu, , C.G. Zhao, S.M. Zhang, M.S. Yang, Z.G. Wang, *Polymer*, 2006 47, 480.
- [79] P. Pötschke, T.D. Forners, D.R. Paul, *Polymer*, 2002 43, 3247.
- [80] P. Pötschke, M. Abdel-Goad, I. Alig, S. Dudkin, D. Lellinger, *Polymer*, 2004 45, 8863.
- [81] T. Chatterjee, K. Yurekli, V. G.Hadjiev, R. Krishnamoorti, *Advanced Functional Materials*, 2005 15, 1832.
- [82] F. M. Du, R. C. Scogna, W. Zhou, S. Brand, J. E. Fischer, K. I. Winey, *Macromolecules*, 2004 37, 9048.
- [83] M. Abdel-Goad, P. Pötschke, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2005 128, 2.
- [84] M. K. Seo, S. J. Park, *Chemical Physics Letters*, 2004 395, 44.
- [85] M. Hemmati, G. H. Rahimi, A. B. Kagany, S. Sepehri, A. M. Rashidi, *J. Macromol. Sci., Part B*, 2008, 47, 1176.
- [86] T. Mutel, M.R. Kamal, in: L.A. Utracki (Ed.), *Rheological Properties of Fiber-reinforced Polymer Melts*, Carl Hanser, Munich, 1991 (Chapter 12).
- [87] L.A. Utracki, *Polym. Compos.*, 1986 7, 274.
- [88] S.J. Park, J.S. Kim, *J. Colloid Interface Sci.*, 2000 232, 311.
- [89] AVRAMI M. Granulation, phase change and microstructure: Kinetics of phase change (III) [J]. *J Chem Phys*, 1941, 9: 177–184.
- [90] G. Kotzev, S. Djoumalisky, M. Natova, R. Benavente, Abstract book, MACRO 2010, 43rd IUPAC World Polymer Congress, Glasgow, UK, D13\_P56.
- [91] US Patent 6210030.
- [92] Alemán J., Chadwick A. V., He J., Hess M., Horie K., Jones R. G., Kratochvíl P., Meisel I., Mita I., Moad G., Penczek S. and Stepto R. F. T., *Pure Appl. Chem.*, (2007), 79 (10), 1801
- [93] Vassiliou A., Bikiaris D., Chrissafis K., Paraskevopoulos K.M., Stavrev S.Y., Docoslis A., *Composites Science and Technology*, (2008), 68, 933
- [94] „Improving the Repeatability of Ultra-High Resistance and Resistivity Measurements. White Paper”, Keithley Instruments, Inc., 2001.
- [95] L.J. Van der Pauw, *Philips Res. Repts*, 1958 13, 1.

[96] Е. В. Кучис, Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования, М.: Радио и связь, 1990.