

УДК 678.046/.047

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ТЕРМОСТОЙКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛИМЕРМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ

Еремеева Н.М., Чадина В.В., Свешникова Е.С., Панова Л.Г.

Энгельсский технологический институт (филиал), ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», Энгельс, e-mail: natali.eremeeva90@gmail.com

Исследованы структура и свойства исходного сырья – возобновляемого вторичного целлюлозосодержащего продукта крупяного производства гречихи. Разработаны научные подходы к созданию термостойких углеродных наполнителей для полимерматричных композиционных материалов на основе пластифицированной эпоксидной смолы и возобновляемых вторичных целлюлозосодержащих продуктов крупяного производства гречихи – оболочки гречихи. Предложено сочетание методов химической и физической модификации с использованием соединений, структурирующих полимер и обеспечивающих повышение, приблизительно в 2–4 раза, выхода карбонизованных структур после термообработки с получением термостойких наполнителей для полимерматричных композитов. Установлена возможность направленного регулирования размеров пористой структуры при термообработке. Изучены скорость и механизм разложения оболочки гречихи при термоокислительной деструкции и влияние на них тетрафторбората аммония. Введение данного наполнителя в состав эпоксидной композиции способствует снижению пожарной опасности с переводом материала в класс трудносгораемых, повышает теплостойкость и сохраняет устойчивость композитов к изгибающим и ударным нагрузкам. Разработанные составы сохраняют диэлектрические свойства.

Ключевые слова: оболочка гречихи, модификация, структура, наполнители, полимерные композиты, снижение пожарной опасности, теплостойкость, диэлектрические свойства

INVESTIGATION OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF CELLULOSE-CONTAINING RAW MATERIAL AT GETTING HEAT-RESISTANT FILLER FOR POLYMER COMPOSITES

Eremeeva N.M., Chadina V.V., Sveshnikova E.S., Panova L.G.

Engels Technological Institute (branch) Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Engels, e-mail: natali.eremeeva90@gmail.com

The structure and properties of raw materials – a renewable recycled cellulose-containing product buckwheat groats production were investigated. The scientific approaches to the creation of heat-resistant carbon fillers for polymer composite materials based on plasticized epoxy resin and renewable secondary products of buckwheat groats production – buckwheat shell were developed. A combination of physical and chemical methods of modification with using of compounds structuring polymer and providing the increase approximately in 2–4 times of carbonized structures yield after heat treatment to obtain a heat-resistant fillers for polymer composites was proposed. The possibility of directional control of the porous structure size during heat treatment was found. The rate and mechanism of buckwheat shell decomposition during thermo-oxidative degradation and the influence of ammonium tetrafluoroborate to them were studied. Introduction of the filler in the epoxy composition helps to reduce fire hazard with a transfer in class of nonflammable material, increases heat resistance and maintains the stability of the composites to bending and impact loads. The compositions retain dielectric properties.

Keywords: buckwheat shell, modification, structure, fillers, polymer composites, fire hazard reduction, heat resistance, dielectric properties

Разработка инновационных технологий комплексной переработки растительных и минеральных ресурсов позволяет использовать исходное сырье для создания функциональных материалов [2].

На сегодняшний день самое широкое применение в различных областях промышленности находят углеродные материалы. Для их промышленного изготовления используются различные целлюлозосодержащие растительные отходы, ископаемые угли, торф и т.д. [1, 4–5].

Применение же в качестве сырья возобновляемых отходов сельскохозяйственного

производства связано с возможностью использования местного сырья, сокращающего затраты на его доставку; низкой стоимостью и доступностью и сохранением свойств сырья при хранении; отсутствием сточных вод и затрат на их утилизацию.

После определенной технологической подготовки такие целлюлозосодержащие отходы, в том числе оболочка гречихи, могут выступать в роли наполнителей полимерных матриц при разработке полимерных композиционных материалов (ПКМ).

Цель исследования: разработка научных подходов к созданию термостойких

углеродных наполнителей для полимерматричных композиционных материалов на основе пластифицированной эпоксидной смолы и возобновляемых вторичных целлюлозосодержащих продуктов крупяного производства гречихи – оболочки гречихи.

Материалы и методы исследования

В качестве объектов исследования при получении наполнителей использованы: оболочка, полученная при обмолоте гречихи (ОГ), тетрафторборат аммония (ТУ 6-09-1080-76), эпоксидная диановая смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-93), трикрезилфосфат (ГОСТ 5728-76), полиэтиленполиамин (ТУ 6-02-594-75).

Химический состав ОГ оценивали методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) на приборе «Nicolet 380» с приставкой «НПВО» и призмой ZnSe. Образцы готовили в виде таблеток, полученных прессованием при давлении 2 МПа из смеси, содержащей 4 мг образца и 200 мг бромистого калия, толщиной 1 мм. Исследования проводили в области длин волн 800–4000 см⁻¹.

Методом газовой хроматографии исследовали состав газов пиролиза. Сероводород и углеводороды (C₂–C₃) определялись на колонке, заполненной Рагорак Q; водород, метан, оксид углерода (II) и оксид углерода (IV) определялись на колонке, заполненной активированным углем с 25% йода.

Гранулометрический состав ОГ оценивали методом ситового анализа.

Совмещение компонентов осуществлялось на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т.

Термостабильность образцов определяли методом термогравиметрического анализа (ТГА) на дериватографе «TGA/DSC1» фирмы Mettler Toledo. Испытания проводили в среде воздуха, навеска – 100 мг, скорость нагрева 10°С/мин, интервал нагрева 20–1000°С.

Для определения насыпной плотности образец насыпали в предварительно взвешенный цилиндр емкостью 100 см³. Насыпная плотность ($\rho_{\text{насып}}$) определялась как отношение массы свободно засыпанного наполнителя ($m_{\text{нап}}$) к объему цилиндра ($V_{\text{цил}}$).

Исследование морфологии поверхности и структуры углеродных материалов проводили с использованием метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе ТМ 1000 фирмы Hitachi.

Результаты исследования и их обсуждение

Адсорбционные свойства углеродной поверхности являются основополагающими при производстве углепластиков, когда за счет сорбционных процессов осуществляется взаимодействие углеродного наполнителя и связующего. Способность целлюлозосодержащих материалов к адсорбции различных молекул определяется их природой, размерами и формой частиц, а также морфологией поверхности. В связи с чем были определены основные свойства ОГ: частицы имеют форму лепестков со средними размерами 3–4 мм, толщиной 0,1 мм, насыпной плотностью – 125 кг/м³. Анализ структуры исходной оболочки гречихи показал, что для нее характерны преимущественно ориенти-

рованные в одном направлении фибриллы, но имеются и структурные образования, расположенные в поперечном к этим фибриллам направлении (рис. 1). В целом формируется объемная сетчатая структура. Но при этом исходная оболочка плохо измельчается, имеет низкую насыпную плотность, что не дает возможности введения ее в состав полимерной матрицы в значительных (больше 6 масс. %) количествах.



Рис. 1. ОГ исходная (увеличение 500)

С целью изменения структуры ОГ проводилась ее физическая модификация, заключающаяся в термообработке материала в муфельной печи в диапазоне температур от 200 до 700°С. Согласно данным газовой хроматографии основными продуктами термолиза ОГ являются CO, CO₂, CH₄.

Установлено, что в процессе термообработки при температурах выше 200°С ОГ приобретает черный цвет и металлический блеск, характерный для карбонизованных структур, при этом частицы усаживаются, становятся более хрупкими, увеличивается насыпная плотность материала. Последующее измельчение термообработанного материала в планетарной мельнице при 50 об./мин в течение 150 минут способствовало уменьшению примерно в 6–8 раз геометрических размеров ОГ, что, в свою очередь, приводило к увеличению вдвое площади поверхности исследуемых образцов.

Вместе с тем термообработка способствует уменьшению выхода готового продукта, составляющему, в зависимости от температуры, от 40 до 4%, что экономически нецелесообразно. Повысить способность к карбонизации целлюлозосодержащих продуктов возможно с применением соединений, содержащих в своем составе элементы, способные их структурировать. В качестве такого соединения использовался тетрафторборат аммония (ТФБА). Перед термообработкой ОГ подвергалась

химической модификации, осуществляемой пропиткой ОГ 30%-ным водным раствором ТФБА, при модуле ванны – 2, с последующей сушкой до постоянной массы при температуре $80 \pm 5^\circ\text{C}$. Такая модификация привела к существенному увеличению (2–4 раза) выхода готового продукта после термообработки, объясняемому влиянием продуктов деструкции ТФБА на структурирование ОГ в процессе термоллиза.

ОГ, термообработанная при 350°C , достаточно хорошо измельчается, полученные частицы близки по размерам и имеют низкую склонность к агломерации (рис. 2, а).

Появление экстремума при температуре 400°C на кривой зависимости влияния температуры термообработки на насыпную плотность, видимо, связано с различиями в скоростях и механизме разложения ОГ при термоокислительной деструкции. При температуре 400°C , одновременно с выделением газообразных продуктов, происходит усадка оболочки, повышается истинная плотность, что способствует увеличению насыпной плотности. Кроме того, наличие различных по размерам частиц приводит к заполнению частицами меньших размеров промежутков между более крупнодисперс-

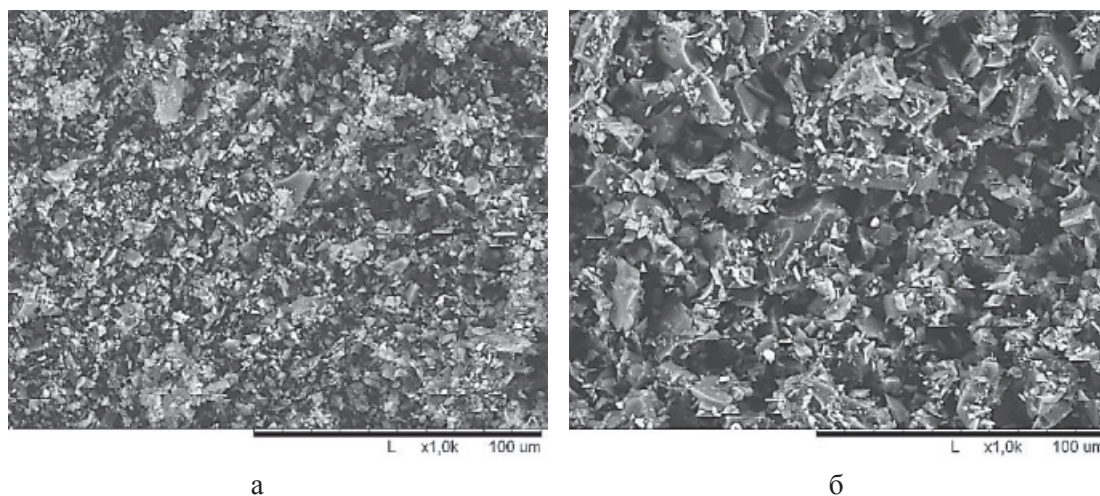


Рис. 2. ОГ, термообработанная в течение 1 мин при температурах: а – 350°C ; б – 400°C (увеличение 1000)

Повышение температуры термообработки до 400°C приводит к существенному изменению структуры и размеров частиц после измельчения, а также проявляется большая склонность к агломерации (рис. 2, б), увеличивается и насыпная плотность (рис. 3).

ными частицами. Термообработанные при температуре 450°C , частицы легче измельчаются, имеют меньшие размеры, результатом чего является большая склонность к агрегации и меньшая насыпная плотность (рис. 3).

Изменения в структуре после воздействия на нее повышенных температур,

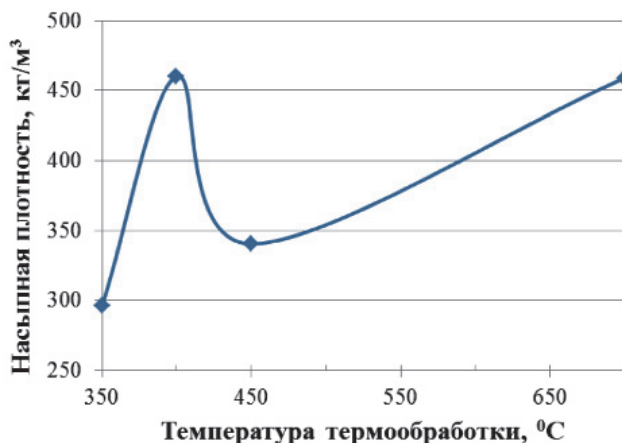


Рис. 3. Влияние измельчения на насыпную плотность материала

подтверждаются исследованием ОГ методом ТГА. Термообработанные при температуре 250°C отходы имеют параметры пиролиза, аналогичные исходным. Существенно более термостойкими является ОГ, обработанная при температуре 350°C и выше в течение 1 мин, имеющая более высокую начальную температуру разложения (400–685°C) и существенно меньшие потери массы: так, у термообработанных при температурах выше 500°C потери массы составляют от 12 до 2% в интервале температуры испытания до 1000°C.

При термообработке в материале происходит формирование пористой структуры. Отмечено увеличение размера пор в структуре ОГ с увеличением температуры термообработки до 500°C (рис. 4, а, б) и уменьшение их при дальнейшем повышении температуры.

При создании полимерных композиционных материалов (ПКМ) ОГ применялась в качестве наполнителя эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20, пластифицированной трикрезилфосфатом (ТКФ), выполняющим одновременно роль пластификатора и замедлителя горения. Степень наполнения ПКМ частицами ОГ составляла 30 масс. ч. Совмещение компонентов осуществлялось с использованием метода ультразвукового диспергирования при следующих параметрах:

22 кГц, 26 мА [3]. Применение ультразвукового воздействия приводит к изменению характеристик структуры, снижению вязкости, дегазации, приводящей к уменьшению воздушных включений, эпоксидной композиции, что в целом обеспечивает получение более монолитной структуры композита с повышенными физико-механическими свойствами (таблица).

Методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) оценено взаимодействие эпоксидного олигомера с ТКФ. В ИК спектрах составов, содержащих ТКФ, отмечено проявление при 1030 см⁻¹ пика связи Р–О–С, отсутствующего в немодифицированном эпоксидном полимере, что свидетельствует о наличии химического взаимодействия между компонентами. Также доказательством наличия химического взаимодействия служит высокая степень отверждения, составляющая для состава с ТКФ – 87%, при содержании ТКФ – 30 масс. ч., в сравнении с немодифицированными образцами 76%

У составов, отвержденных ПЭПА, при введении ТКФ возрастает устойчивость к изгибающим и ударным нагрузкам (таблица). Наличие в эпоксидном составе 30 масс. ч. повышает теплостойкость эпоксидного состава, не изменяя фактически остальных свойств композиции.

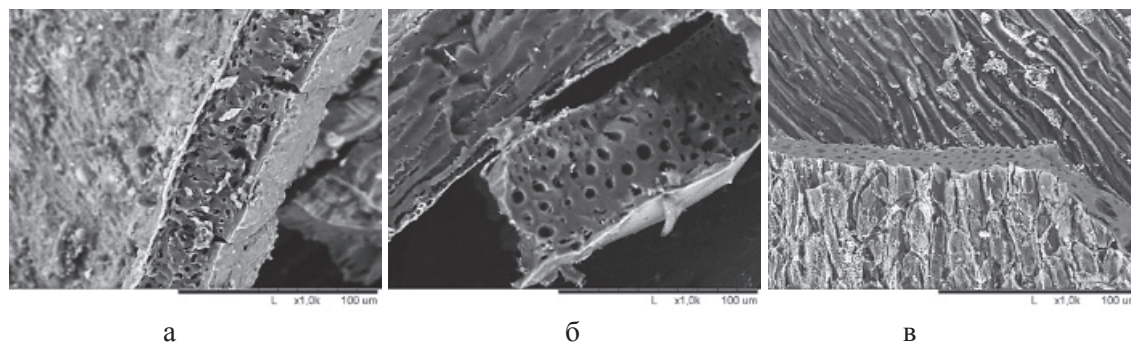


Рис. 4. СЭМ-изображение структуры ОГ, термообработанной в течение 1 мин при температурах, °С: а – 450; б – 500; в – 700 (увеличение 1000)

Физико-механические характеристики полученных эпоксидных ПКМ

Состав, масс. ч	Ударная вязкость, кДж/м ²	Разрушающее напряжение при изгибе, МПа	Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом*м	Теплостойкость по Вика, °С	КИ, % об.
70ЭД-20 + 15 ПЭПА	9	45	7·10 ¹²	86	19
70ЭД-20 + 30ТКФ + 15ПЭПА	14	98	–	124	27
70ЭД-20 + 30ТКФ + 30 ОГ(350°C) + 15ПЭПА	7	51	4,0·10 ¹⁰	181	30,5
70ЭД-20 + 30ТКФ + 30 ОГ(700°C) + 15ПЭПА	7	48	0,8·10 ⁹	184	32,5

Установлено, что использование наполнителя, термообработанного при более высоких температурах, повышает кислородный индекс (КИ) ПКМ, характеризующий горючесть материала, так как удаляется большое количество легковоспламеняемых летучих продуктов – CO, CH₄, увеличивается теплостойкость, по показателю КИ (от 27 до 32,5% об.) ПКМ относятся к классу трудногораемых, что существенно расширяет области использования эпоксидных композитов.

В связи с тем, что при термообработке в составе ОГ увеличивается количество углерода, оценивались диэлектрические свойства ПКМ. Установлено снижение показателей диэлектрических свойств. На величину данного показателя влияет как температура термообработки, так и количество наполнителя в составе эпоксидной матрицы, но показатель удельного объемного электрического сопротивления составляет от 10⁹ до 10¹¹ Ом·м, что позволяет отнести разработанные составы к диэлектрикам.

Выводы

Доказана возможность направленно-го регулирования структуры, свойств и способности к карбонизации ОГ при комплексном применении физических и химических методов модификации, что позволяет, изменяя структуру целлюлозосодержащего материала, формировать развитую поверхность и способствует увеличению выхода основного продукта при термообработке.

Доказана возможность использования оболочки гречихи в качестве наполнителя при создании эпоксидных композитов с пониженной пожарной опасностью.

Список литературы

1. Артемьев А.В., Пинкин А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтезагрязнений. Вода: химия и экология. – 2008. – № 1. – С. 19–25.

2. Онищенко Д. В., Рева В. П., Чаков В. В. Использование возобновляемого растительного сырья для формирования функциональных материалов // Экология и промышленность России. – 2013. – № 1. – С. 39–43.

3. Яковлев Е.А., Мостовой А.С., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. Исследование влияния физико-химических методов модификации наполненной клеевой эпоксидной композиции // Дизайн. Материалы. Технология. – 2013. – № 5 (30). – С. 149–152.

4. Dias J. M. [et al.] Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review // Journal of Environmental Management. – 2007. – № 85. – P. 833–846

5. Sreekanth M. S. [et al.] Effect of particle size and concentration of fly ash on properties of polyester thermoplastic elastomer composites // Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering. – 2009. – № 3. – P. 237–248.

References

1. Artem'ev A.V., Pinkin A.V. *Voda: himija i jekologija*, 2008, no. 1, pp. 19–25.

2. Onishhenko D.V., Reva V.P., Chakov V.V. *Jekologija i promyshlennost' Rossii*, 2013, no. 1, pp. 39–43.

3. Jakovlev E.A., Mostovoj A.S., Plakunova E.V., Panova L.G. *Dizajn. Materialy. Tehnologija – Design. Materials. Technology*, 2013, no. 5 (30), pp. 149–152.

4. Joana M. Dias, Maria C.M. Alvim-Ferraz, Manuel F. Almeida, José Rivera-Utrilla, Manuel Sánchez-Polo *Journal of Environmental Management*, 2007, no 85, pp. 833–846.

5. Sreekanth M.S., Bambole V.A., Mhaske S.T., Mahanwar P.A. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 2009, no. 3, pp. 237–248.

Рецензенты:

Федотова О.В., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой органической и биоорганической химии, директор Института химии, Саратовский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского, г. Саратов;

Яковлев А.В., д.т.н., заведующий кафедрой «Естественные и математические науки», первый заместитель директора Энгельского технологического института (филиал), ФГБОУ ВПО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс.