

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

На правах рукописи



НЦУМУ РЮТ ШЕЛЬТОН

**ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С СИНТЕТИЧЕСКИМ ДИОКСИДОМ И
НАПОЛНИТЕЛЯМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ НА ОСНОВЕ РИСОВОЙ И ГРЕЧНЕВОЙ
ШЕЛУХИ**

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров

и композитов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук,

профессор

Готлиб Елена Михайловна

Казань – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ	4
ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 НАПОЛНИТЕЛИ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ШЕЛУХИ РИСА И ГРЕЧИХИ И КАЛЬЦИЙ МАГНИЕВЫХ СИЛИКАТОВ.....	12
1.1 Свойства и применение в качестве наполнителей полимеров продуктов переработки отходов рисового и гречневого производства	12
1.1.1 Применение продуктов переработки рисовой шелухи и синтетического волластонита в качестве наполнителей линейных и сетчатых полимеров	13
1.1.2 Полимерные композиции, наполненные производными шелухи гречихи.....	19
1.2 Диопсид содержащие наполнители полимеров.....	25
1.3 Выводы по главе.....	31
ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ	33
2.1 Характеристика объектов исследования	33
2.2 Методы исследования	34
ГЛАВА 3 ЭПОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, НАПОЛНЕННЫЕ ПРОДУКТАМИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ РИСА И ГРЕЧНЕВОЙ КРУПЫ	39
3.1 Состав, свойства и применение в качестве наполнителей эпоксидных полимеров отходов рисового производства	39
3.1.1 Изучение свойств наполнителей, получаемых на основе отходов производства риса	39
3.1.2 Эпоксидные композиции, наполненные силикатами на основе рисовой шелухи.....	52
3.2 Зола гречневой шелухи как наполнитель эпоксидных полимеров	61
3.2.1 Изучение состава и свойств гречневой шелухи и ее золы	61
3.2.2 Эпоксидные композиции, наполненные золой гречневой шелухи	67
ГЛАВА 4 ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИОПСИДА, ПОЛУЧЕННОГО НА БАЗЕ ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ, В СРАВНЕНИИ С ПРИРОДНЫМ ДИОПСИДОМ СОДЕРЖАЩИМ НАПОЛНИТЕЛИ, И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ ИМИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ	71

4.1 Состав и свойства синтетического и природного диопсида содержащих наполнители.....	71
4.2 Эпоксидные материалы с диопсидом содержащими наполнители	78
ГЛАВА 5 УСТОЙЧИВОСТЬ НАПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ К ДЕЙСТВИЮ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР, АГРЕССИВНЫХ СРЕД, КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ И ПАТОГЕННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ ПОЧВЫ.....	84
5.1 Термостойкость наполнителей и модифицированных ими эпоксидных материалов.....	84
5.1.1 Термостойкость наполнителей на основе рисовой и гречневой шелухи и наполненных ими эпоксидных композиций.....	84
5.1.2 Термостойкость синтетического диопсида и наполненных им эпоксидных материалов.....	88
5.2 Химстойкость наполненных эпоксидных композиций	89
5.2.1 Устойчивость к агрессивным средам эпоксидных композиций, наполненных продуктами переработки отходов производства риса и гречихи	90
5.2.2 Химическое сопротивление эпоксидных материалов, наполненных диопсидом.....	98
5.3 Биодеструкция рисовой и гречневой шелухи и их золы, синтетического диопсида и наполненных ими эпоксидных материалов.....	102
5.3.1 Изучение биоразлагаемости производных отходов рисового и гречневого производства и наполненных ими эпоксидных композиций.....	102
5.3.2 Биодеструкция диопсида и наполненных им эпоксидных материалов ...	107
5.4 Изучение устойчивости наполненных эпоксидных композиций к действию климатических факторов в камере искусственной погоды	110
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	113
Перспективы дальнейшего развития темы.....	114
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	116
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	134
ПРИЛОЖЕНИЕ 2	135
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	136
ПРИЛОЖЕНИЕ 4.....	137

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

РШ – рисовая шелуха

РШК – рисовая шелуха из Конго

РШР – рисовая шелуха из России

ЗРШ – зола рисовой шелухи

РС – рисовая солома

ГШ – гречневая шелуха

ПД – природный диопсид

СД – синтетический диопсид

ПКМ – полимерные композиционные материалы

ПП – полипропилен

ПЭ – полиэтилен

ППУ – пенополиуретан

ПВХ – поливинилхлорид

ДК – диоксид кремния

ДКЩ – диоксид кремния, полученный методом щелочной варки

ДКС – диоксид кремния, полученный из рисовой шелухи

ДМА – динамический механический анализ

РКФА – рентгеноструктурный количественный фазовый анализ

РФА – рентгенофлуоресцентный анализ

ДТА – дифференциально-термический анализ

ИКС – ИК спектроскопия

ЗРШР₁ – зола, полученная сжиганием РШР при 350°C

ЗРШР₂ – зола, полученная сжиганием РШР при 500°C

ЗРШР₃ – зола, полученная сжиганием РШР при 800°C

ЗРШК₃ – зола, полученная сжиганием РШК при 800°C

АФ-2 – аминоалкилфенол

ВН – метод Баррета-Джойнера-Хайленды

ЗГШ₁ – зола, полученная сжиганием гречневой шелухи при 350°C

ЗГШ₂ – зола, полученная сжиганием ГШ при 500°C

ЗГШ₃ – зола, полученная сжиганием ГШ при 800°C

ЭД-20 – эпоксидная диановая смола

ПММА – полиметилметакрилат

ТГА – термогравиметрия

КУС – краевой угол смачивания

КМС-кальций магниевые силикаты

ЖИПК- жидкость, имитирующая плазму крови человека

МШ- металлургический шлак

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы и степень ее разработанности. Использование в рецептуре полимерных материалов наполнителей, получаемых путем переработки сельскохозяйственных отходов, представляет интерес, как с точки зрения «зеленой химии», так и экономики замкнутого цикла. В качестве сырья для получения наполнителей, перспективны отходы производства риса и гречневой крупы, поскольку наличие в их составе диоксида кремния и оксидов металлов позволяет предположить возможность улучшения эксплуатационных свойств наполненных ими эпоксидных полимеров, а содержание целлюлозы и лигнина в органической части - вероятность ускорения их биоразложения при захоронении в почву после окончания срока эксплуатации.

В области переработки и применения рисовой шелухи и ее золы известны работы Л. А. Земнуховой, В. И. Сергиенко, Л. А. Зенитовой, А. Р. Валеевой, Ти Ха Фьюнг, Arjmandi R и др.

В тоже время, данные сравнительных исследований фазового состава, структуры и свойств силикатов, которые получены по разным технологическим режимам из отходов рисового производства, на основе злака, произрастающего в разных климатических условиях и на различных типах почв, в литературе ограничены.

Анализ характера модифицирующего действия в эпоксидных материалах диоксида кремния, в зависимости от способа его получения из рисовой шелухи и соломы, практически отсутствует.

Работы, касающиеся изучения в качестве наполнителей эпоксидных полимеров продуктов переработки отходов получения гречневой крупы, крайне ограничены.

Только единичные научные исследования зарубежных авторов Srinath P. A. и др. посвящены получению на основе золы рисовой шелухи диоксид содержащих наполнителей, которые могут представлять большой интерес для эпоксидных материалов.

Это делает актуальными исследования влияния структуры и свойств наполнителей, полученных из рисовой шелухи и соломы, по различным технологическим режимам, и диопсид содержащих продуктов на их основе, а также золы гречневой шелухи, на модифицирующее действие в эпоксидных композициях.

Цель работы: разработка эпоксидных материалов с повышенной твердостью, адгезионной прочностью, износостойкостью и более низким коэффициентом трения, одновременно с способностью к ускоренной биодegradации под действием почвенных микроорганизмов, за счет наполнения продуктами переработки отходов рисовой шелухи и соломы, полученных различными способами, диопсид содержащими твердыми добавками и золой гречневой шелухи, полученной при различных температурах.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Определение оптимального способа получения, гранулометрического, элементного и фазового состава и пористости наполнителей на основе продуктов переработки отходов производства рисовой и гречневой крупы.
2. Изучение фазового и элементного состава, структуры и свойств диопсид содержащего наполнителя, синтезированного на основе термообработанной при 500°C золы рисовой шелухи и доломита.
3. Анализ физико-механических, адгезионных прочностных, антифрикционных и других характеристик эпоксидных материалов, модифицированных продуктами переработки отходов производства риса и гречихи и диопсид содержащими наполнителями.
4. Исследование устойчивости наполненных эпоксидных композиций к действию традиционных химических сред, повышенных температур, климатических факторов и патогенных микроорганизмов почвы.

Научная новизна работы.

Установлена и экспериментально подтверждена эффективность использования в качестве наполнителя эпоксидных полимеров синтезированного на основе золы рисовой шелухи диопсида, обусловленная высоким содержанием в его элементном составе магния, небольшим диаметром частиц и равномерным

распределением их по размерам, что увеличивает эффективность межфазного взаимодействия.

Выявлены закономерности влияния фазового и гранулометрического состава, общего объема и удельной поверхности пор продуктов переработки рисовой шелухи и соломы, в сравнении с аэросилом, на их модифицирующий эффект в эпоксидных материалах, заключающиеся в том, что более эффективным является использование силикатов, которые содержат как аморфную, так и кристаллическую фазы (в количествах 95% и 5%, соответственно), имеют оптимальный общий объем пор и размер частиц, а также более равномерное распределение их по размерам.

Производные гречневой шелухи обеспечивают меньший модифицирующий эффект в эпоксидных композициях, по сравнению с продуктами переработки отходов риса, вследствие их кристаллической структуры, относительно высокого содержания в элементном составе калия и меньшей концентрации кремния, большего размера частиц и более высокого количества остаточной органической фазы.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Установлена эффективность применения диоксид содержащего наполнителя, синтезированного твердофазным методом на основе золы рисовой шелухи и доломита, для модификации эпоксидных полимеров, позволяющая повысить их твердость до 30%, износостойкость до 40%, адгезионную прочность при отрыве от стали до 80%, прочность при изгибе до 20%, температуру 50% потери массы на 50°C и снизить коэффициент статического трения до 60%.

Показано, что зола, полученная при температуре сжигания 500°C рисовой и 800°C гречневой шелухи, повышает эксплуатационные характеристики эпоксидных материалов: износостойкость на 40% и 37%; адгезию к стали при отрыве на 50 и 20%; снижает коэффициент статического трения на 65% и 53%; соответственно. При этом зола рисовой шелухи является более перспективным наполнителем эпоксидных материалов, чем зола шелухи гречихи.

Самым эффективным из исследованных наполнителей является

синтетический диопсид, так как он обеспечивает большую термостойкость, твердость, устойчивость к действию химических агрессивных сред и прочность при изгибе наполненных эпоксидных материалов, по сравнению с продуктами переработки отходов производства риса и гречихи.

Методы и методология исследования.

Методология была основана на выборе, исходя из анализа литературных и патентных данных, перспективных видов отходов переработки зерна, как ежегодно возобновляемого кремний и кальций содержащего сырья, и золы рисовой шелухи, как источника аморфного диоксида кремния, для синтеза диопсида.

Структура и свойства наполнителей исследовались методами рентгенофлуоресцентного (РФА) и рентгенографического количественного (РКФА) анализа, ртутной порометрии и газопоглощения, лазерной дифракции, дифференциально-термического анализа, растровой электронной микроскопии, и др. Определялись износостойкость, твердость, прочность при изгибе, коэффициент статического трения, климатическая и химическая стойкость, биодоступность для почвенных микроорганизмов и устойчивость к воздействию культур плесневелых грибов наполненных эпоксидных материалов.

Положения, выносимые на защиту:

Результаты изучения фазового и элементного состава, структуры и свойств продуктов переработки отходов производства рисовой и гречневой крупы и синтетического диопсид содержащего наполнителя, полученного твердофазным методом на основе золы рисовой шелухи и доломита.

Рецептуры наполненных эпоксидных материалов с повышенной твердостью, износостойкостью и адгезионной прочностью, низким коэффициентом трения, и со способностью к ускоренной биodeградации под действием патогенных микроорганизмов почвы.

Степень достоверности результатов исследования обеспечивается воспроизводимостью экспериментальных данных, использованием комплекса высокоинформативных и взаимно дополняющих методов анализа, согласованностью полученных закономерностей с литературными данными.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на научных конференциях различного уровня: XXV Международной научной конференции «Современные проблемы экологии» (Тула 2020), V Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки» (Уфа 2020), шестом научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва 2020), научной конференции «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования» (Белгород 2020), XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск 2020), XV Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Кирпичниковские чтения. Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» (Казань 2021), Международной научно-технической конференции «Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы. (Казань 2022), IX международной конференции «Композит-2022» (Энгельс 2022), XXV International Scientific conference on Advance in Civil Engineering construction the formation of living environment (Moscow, 2022), III Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов ВУЗов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань 2023), Международной научной студенческой конференции «Неделя науки- 2023» (Чебоксары 2023).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 17 печатных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, 1 статья в изданиях, входящих в реферативную базу Scopus (Q2), 10 тезисов докладов в сборниках научных трудов и материалах российских и международных конференций.

Личный вклад автора заключается в получении наполнителей на основе рисовой и гречневой шелухи и наполненных ими и диоксидом эпоксидных материалов, изучении их эксплуатационных характеристик и химической стойкости, участии в постановке задач, обработке и анализе полученных данных, обсуждении, написании и оформлении публикаций. Работа выполнена на кафедре

технологии синтетического каучука ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы и приложения. Основное содержание изложено на 137 страницах машинописного текста, включающих 65 рисунков и 27 таблиц. Библиографический список включает 147 наименований цитируемых работ российских и зарубежных авторов.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов в пунктах 1, 6 области исследований.

Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»: научному руководителю д.т.н. профессору Е. М. Готлиб за ценные советы при планировании исследования и за участие в обсуждении результатов, доценту, к.т.н. Е. С. Ямалеевой за помощь в анализе полученных данных, к.т.н., доц. ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ» А. Р. Валеевой за проведение совместных экспериментальных исследований, младшему научному сотруднику комплексной лаборатории «НаноАналитика» И. Д. Твердову за предоставление серии образцов диоксид содержащего наполнителя и помощь в расшифровке рентгенограмм.

ГЛАВА 1 НАПОЛНИТЕЛИ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ШЕЛУХИ РИСА И ГРЕЧИХИ И КАЛЬЦИЙ МАГНИЕВЫХ СИЛИКАТОВ

1.1 Свойства и применение в качестве наполнителей полимеров продуктов переработки отходов рисового и гречневого производства

Утилизация крупнотоннажных отходов, в том числе сельскохозяйственных культур, находится в русле современных тенденций применения объектов «зеленой химии» и относится к внедрению «экономики замкнутого цикла», которая становится новой парадигмой развития. Использование таких методов снижает затраты на природоохранные мероприятия и улучшает экологическую ситуацию, одновременно с уменьшением стоимости получаемых материалов целевого назначения [1].

В частности, во всем мире в регионах, выращивающих гречиху и рис, ежегодно образуются миллионы тонн продуктов переработки зерна в крупу, являющихся дешёвым, возобновляемым, биodeградируемым сырьём, с химическим составом, относительно постоянным для данного региона и сорта растения [2].

Вопросы квалифицированного использования рисовой (РШ) и гречневой (ГШ) шелухи имеют важное практическое значение, так как при производстве рисовой крупы получается в среднем 20-25% РШ от объема целевого продукта [3], а при получении гречневой крупы на долю ее шелухи приходится от 14 до 30% от общей массы зерна [4].

Таким образом, в России ежегодно образуется в среднем 112 тыс. тонн шелухи гречихи и порядка 200 тыс. тонн рисовой шелухи.

РШ содержит примерно 10-20% минеральных компонентов, большая доля 80-95% [5] которых – это диоксид кремния (ДК). Органическая фаза РШ содержит 35-45% целлюлозы, 20-30% лигнина и 15-20% гемицеллюлозы. Шелуха гречихи состоит из целлюлозы и гемицеллюлозы (25-30%), пентозанов (около 20%), лигнина (31-35%), минеральной фазы, состоящей, в основном, из кремния и калий

содержащих компонентов (5%), белка (около 4%), а также небольшого количества крахмала (около 2%) [6].

Таким образом, состав отходов получения рисовой и гречневой крупы существенно отличается. В тоже время, как рисовая, так и гречневая шелуха представляют интерес для получения наполнителей полимерных материалов, поскольку содержат в своем составе оксиды металлов и диоксид кремния [7].

Известно, что силанольные группы аморфного ДК из РШ [8,9], могут способствовать высокой адгезии этого наполнителя на межфазной границе с полярной матрицей полимера [10] основном, из кремния и калий содержащих компонентов (5%), белка (около 4%), а также небольшого количества крахмала (около 2%) [6].

Таким образом, состав отходов получения рисовой и гречневой крупы существенно отличается. В тоже время, как рисовая, так и гречневая шелуха представляют интерес для получения наполнителей полимерных материалов, поскольку содержат в своем составе оксиды металлов и диоксид кремния [7].

Известно, что силанольные группы аморфного ДК из РШ [8,9], могут способствовать высокой адгезии этого- наполнителя на межфазной границе с полярной матрицей полимера [10].

1.1.1 Применение продуктов переработки рисовой шелухи и синтетического волластонита в качестве наполнителей линейных и сетчатых полимеров

В литературе [11,12] имеются также данные о достаточно успешном использовании продуктов переработки РШ и ГШ в качестве наполнителей полимерных композиционных материалов, улучшающих их механические, термические, химические и другие эксплуатационные характеристики.

Наполнение эпоксидных полимеров диоксидом кремния (ДК), полученным из рисовой шелухи, обеспечивает повышение теплостойкости, прочности на растяжение и модуля упругости отвержденных ангидридами материалов [13].

Диоксид кремния из рисовой шелухи увеличивает прочностные показатели

полиамида [14], при одновременном снижении его относительного удлинения при растяжении.

Этот наполнитель значительно повышает [15,16] твердость и долговечность композиций на основе полиэтилена (ПЭ). Индекс текучести расплава ПЭ, наполненного РШ, уменьшается с увеличением содержания наполнителя, а вязкость при этом увеличивается, независимо от размеров частиц рисовой шелухи [15].

Упрочняющее действие диоксид кремния из РШ оказывает и на полиуретановые материалы [17], увеличивая, кроме того, скорость их отверждения.

При относительно низких содержаниях золы рисовой шелухи (ЗРШ), приблизительно 20 мас.%, механические свойства наполненных ей вулканизатов на основе каучуков общего назначения [18] сопоставимы с характеристиками, обеспечиваемыми техническим углеродом.

Высокая пористость ЗРШ может влиять как положительно, так и отрицательно, на эксплуатационные свойства наполненных ей полимерных композитов [19], в частности, она может способствовать уменьшению модуля упругости материалов.

Реакционноспособные силанольные группы на поверхности ЗРШ обеспечивают рост твердости композиций на основе линейных полимеров, благодаря сшиванию их молекулярных цепей, что имеет место, в частности, для ПВХ [20].

Наблюдается также [21] повышение теплостойкости наполненных РШ ПВХ материалов, растет их динамический модуль упругости и прочность при растяжении.

Оптимальное содержание - 10 мас. %, РШ в наполненных ПВХ материалах обеспечивает их лучшие прочностные свойства и износостойкость [20].

В тоже время, сообщается [22], что при наполнении ПВХ рисовой шелухой прочностные свойства уменьшаются при воздействии агрессивных сред. Это связано с возникновением микротрещин на границе раздела фаз в наполненных композитах, и увеличением их количества при проникновении в структуру

материалов молекул воды и водных растворов кислот и щелочей. Авторы [23] установили, что РШ повышает диэлектрическую проницаемость ПВХ за счет ориентационной поляризации.

Шелуху риса эффективно использовать как наполнитель стеклообразных износостойких эпоксидных материалов [24] с повышенной прочностью на растяжение. Причиной улучшения эксплуатационных свойств эпоксидных композиций при наполнении РШ считают уменьшение скорости и изменение направления распространения трещин.

Рисовая шелуха обуславливает рост трибологических свойств эпоксидных материалов. Одновременно, по данным [25], в 1,5 раза повышается ударная прочность этих сетчатых полимеров, достигая максимального значения при содержании РШ порядка 40 мас. %.

Зола рисовой шелухи является эффективным наполнителем и для полиэфирных смол [26], обуславливающим рост их прочности на изгиб и ударной вязкости, при низком водопоглощении и величине модуля упругости на уровне не модифицированного полимера.

Улучшение эксплуатационных характеристик при модификации производными рисовой шелухи имеет место и для композиций на основе полипропилена [27].

Рисовую шелуху перспективно использовать также в рецептуре резин на основе натурального каучука [28]. Этот наполнитель снижает вязкость по Муни резиновых смесей и ускоряет процессы их вулканизации. Он увеличивает жесткость резин, но несколько уменьшает их прочность при растяжении и разрыве. Модуль Юнга и износостойкость, при этом остаются практически на уровне не наполненной резины.

Наполнители, полученные на основе РШ, имеют щелочной характер поверхности, что позволяет при изготовлении резиновых изделий использовать их с ускорителями вулканизации щелочного характера.

Имея средний показатель дисперсности и высокий показатель структурности, они могут легко диспергироваться в матрице каучука, облегчая смешение

компонентов и улучшая технологические свойства резиновых смесей [18].

Присутствие в составе РШ и ее золы аморфного диоксида кремния может улучшить адгезионные свойства резиновых смесей, повысить прочность связи их с металлами.

Таким образом, авторы работы [18] рекомендуют продукты термической обработки РШ для применения в рецептуре резиновых смесей при этом, даже частичная замена классических усиливающих наполнителей (технического углерода и белой сажи) ЗРШ обеспечивает улучшение экономических показателей из-за относительной дешевизны РШ и ее производных.

ЗРШ увеличивает сцепление на мокром и сухом асфальте шинных резин [29]. Это дает экономический эффект, уменьшает уровень шума и выбросы углекислого газа в атмосферу.

Таким образом, продукты переработки отходов рисового производства представляют интерес как наполнители резин [18,28] и полимеров, например, полиэтилена [15], полипропилена [27], эпоксидной и полиэфирной смол [24,25], ПВХ [20] и др.

Использование оптимальных количеств этих наполнителей, полученных на основе растительного сырья, обеспечивает повышение прочности, долговечности, износостойкости и других эксплуатационных свойств полимерных композиционных материалов и резин.

Зола рисовой шелухи, как источник диоксида кремния [30], может использоваться также для синтеза волластонит содержащих наполнителей [31,32]. Преимущество ЗРШ, относительно других видов кремнийсодержащего сырья, состоит в том, что ДК в ее составе имеет аморфную структуру.

В качестве второго компонента применяются минералы, содержащие оксид кальция, получаемый, например, путём прокаливания известняка [31].

Данные рентгеноструктурного количественного фазового анализа (РКФА) показали [32], что при соотношении ЗРШ: СаО, равном 1:1,2, получаемый продукт, в основном, содержит β -волластонит с игольчатой формой частиц, а второстепенная фаза состоит из кристобаллита. Причем, степень кристалличности

и размер частиц волластонита зависят от времени и температуры прокаливания смеси кальций- и кремний содержащих компонентов.

Авторы работы [33] считают, что наибольший выход β -волластонита достигается при относительно низких, около 900°C, температурах твердофазного синтеза.

Таким образом, ЗРШ может эффективно применяться для синтеза силиката кальция с высоким содержанием относительно высокопористого и мелкозернистого β -волластонита [31-33].

Пористость синтетического волластонита уменьшается при росте температуры его получения. Этот показатель ниже при применении для его синтеза оксида кальция, чем карбоната кальция [34]. Это связано с тем, что при разложении последнего выделяется углекислый газ.

Волластонит, синтезированный из ЗРШ, имеет выраженную щелочную природу поверхности, кислотно-основные характеристики которой мало зависят от температуры и времени спекания компонентов [35].

Таким образом, состав, структура и свойства синтетического силиката кальция определяются качеством, степенью дисперсности и соотношением исходных кальций- и кремнийсодержащих компонентов, температурой и временем изотермической выдержки их при их спекании [31-35].

При получении синтетического волластонита наиболее важными параметрами являются его фазовый состав, температурный режим получения, время твердофазной реакции, содержание вредных примесей [33].

Влияние на оптимизируемые параметры оказывают [32] иницирующие добавки и катализаторы, а также характер предварительной подготовки исходного сырья (время помола, увлажнённость, степень гомогенизации и др.).

К сожалению, в нашей стране, отсутствует промышленное производство синтетического волластонита, при достаточно высокой потребности разных отраслей народного хозяйства в этом силикате кальция.

Количество научных работ, посвященных наполнению полимеров синтетическим волластонитом, ограничено, особенно в отечественной литературе.

Данные дифференциально-сканирующей калориметрии, приведенные в работе [36], свидетельствуют о влиянии волластонит содержащего наполнителя на основе ЗРШ на формирование сетчатой структуры наполненных им эпоксидных смол [37].

Волластонит содержащие наполнители на основе ЗРШ повышают твердость эпоксидных композиций. Более высокий рост этого показателя имеет место при наполнении силикатом кальция с триклинной сингонией, что обеспечивает и повышение износостойкости эпоксидных покрытий [38], за счет анизодиаметричной формы частиц наполнителя.

Этот коротковолокнистый волластонит снижает одновременно коэффициент трения эпоксидных покрытий [38], причем, в большей степени при температурах получения силиката кальция 850-950 [39].

Синтетический волластонит, из ЗРШ, повышает термостабильность эпоксидных материалов и несколько снижает их устойчивость к действию агрессивных химических сред [38].

Наполнение им эпоксидных материалов обуславливает рост температуры их перехода из стеклообразного состояния в высокоэластический и динамический модуль [40].

В работах Садыковой Д.Р. с соавторами [41-43] изучено наполнение ПВХ композиций синтетическим волластонитом, полученным на основе золы рисовой шелухи. Установлено [41], что этот наполнитель повышает термостабильность ПВХ материалов. Термостабилизирующий эффект закономерно растет с увеличением температуры синтеза волластонита, что обусловлено уменьшением его пористости. Определенную роль играет дисперсность частиц этого наполнителя и кислотно-щелочные характеристики его поверхности [43].

Синтетический волластонит на основе золы рисовой шелухи уменьшает миграцию пластификатора из поливинилхлоридных материалов.

Это объясняется взаимодействием гидроксильных групп пластификатора ЭДОС с ПВХ с образованием между ними водородных связей [42].

ЭДОС также может задерживаться в порах синтетического силиката кальция,

так как в работе [44] расчетами показано, что размер молекулы самого большого компонента пластификатора соизмерим с размером пор наполнителя.

Прочность при растяжении и относительное удлинение ПВХ композиций растет при наполнении их синтетическим силикатом кальция так как он содержит волластонит с триклинной сингонией, концентрация которого определяет деформационно-прочностные свойства материалов [43].

Исследуемый авторами [43,44] наполнитель значительно повышают температуру стеклования наполненных ПВХ композиций. При этом, наполнители, которые имеют меньший общий объем пор и, следовательно, в них в меньшей степени задерживается пластификатор, меньше увеличивают описываемый параметр [44].

Проведенные в работе [43] исследования динамических механических свойств показали, что для ПВХ материалов как не наполненных, так и содержащих волластонит характерен один релаксационный процесс в области стеклования, который сдвигается в область более высоких температур при введении наполнителя. Это связано с образованием физических и водородных связей между макромолекулами полимера и силанольными группами на поверхности дисперсного наполнителя [43], что приводит к иммобилизации определенного объема ПВХ и образованию граничных слоев.

Таким образом, согласно литературным данным [38,44] ЗРШ. полученная при 500°C, и синтезированный при температуре 900°C с ее использованием волластонит оптимального состава являются эффективными модификаторами ПВХ и эпоксидных композиционных материалов.

1.1.2 Полимерные композиции, наполненные производными шелухи гречихи

Шелуха гречихи (ШГ) и ее производные также представляют интерес в качестве наполнителей полимерных материалов [45-52], хотя данных об их модифицирующем действии в литературе значительно меньше, чем работ, касающихся применения продуктов переработки рисовой шелухи.

Авторами работы [46] было установлено, что ШГ увеличивает прочностные показатели наполненных ей полиэтиленовых композиций.

Полученный материал является также достаточно водостойким. В связи с тем, что наполнитель на основе ШГ имеет удлиненную форму частиц, у него большая удельная поверхность, обеспечивающая высокую адгезию с полимерной матрицей [45].

Так, при применении золы гречневой шелухи (ЗГШ) наблюдается улучшение прочностных и теплофизических характеристик полиэтилена. Этот модифицирующий эффект связан с изменением структуры наполненного ПЭ, и, следовательно, характера разрушения материалов на его основе.

Так полиэтилен при растяжении образует «шейку», то есть, способен к развитию вынужденно-эластической деформации [46]. При наполнении ЗГШ этот полимер теряет вышеописанную способность, что приводит к снижению относительного удлинения [46].

Эксплуатационные характеристики наполненных материалов обычно уменьшаются [47], с ростом размера частиц золы гречневой шелухи. В тоже время, более крупные частицы ЗГШ имеют более низкую тенденцию к агрегации и обеспечивают больший объем концентрации напряжений, что позволяет увеличить прочностные показатели полимерных композиций.

Таким образом, необходим баланс между силами притяжения (взаимодействиями между частицами наполнителя друг с другом и с полимерной матрицей) и отталкивания (вязкостью и напряжениями сдвига во время гомогенизации наполненной композиции) [48].

Шелуха гречихи была успешно использована в качестве наполнителя полимерных пластиков, полученных литьем под давлением [49]. Ее использование для наполнения полиэтилена уменьшало продольную усадку, что стабилизировало размеры готовых литьевых образцов.

Изучение устойчивости к погодным воздействиям [49] ПЭ, наполненного ЗГШ, выявило, что он имеет достаточно высокий уровень эксплуатационных характеристик и атмосферной стойкости.

Однако этот наполнитель, в силу своих гидрофильных свойств, повышает водопоглощение полимерной композиции. В присутствии воды и в условиях повышенной влажности имеет место некоторое набухание и изменение размеров формованных образцов. Этот эффект проявляется в большей степени при применении наполнителя с более крупным размером частиц [50].

Использование шелухи гречихи повышает модуль Юнга полиэтиленовых композиций, одновременно снижая их прочность при растяжении. Этот эффект растет с увеличением содержания наполнителя.

Ухудшение механических свойств в процессе растяжения может быть связано с большими различиями в размерах отдельных частиц ШГ и, как следствие, неравномерности их распределения в полимерной матрице [51].

Авторами [47] исследованы физико-механические свойства наполненных композитов на основе вторичного полипропилена (ПП), представляющего собой дробленый материал из некондиционных изделий, производимых методом литья под давлением. В качестве наполнителя использовали ЗГШ, которую получали сушкой шелухи в термошкафу при 1000°C в течение 5 часов.

В качестве наполнителей также использовались дисперсные отходы переработки сельскохозяйственных растений - овсяная шелуха, хвоя и древесная мука. При введении не более, чем 5 - 10 мас.ч. этих наполнителей водопоглощение, истираемость, ударная вязкость и прочность на изгиб композиций остаются на уровне не наполненного полимера.

Таким образом, шелуха гречихи может в составе композитов на основе вторичного полипропилена [47] заменять традиционные древесные наполнители. При этом, для получения наполненных композитов с улучшенными физико-механическими характеристиками необходимо использовать ШГ с малой удельной поверхностью и низкой концентрацией поверхностных функциональных групп, а также кислотно-основными характеристиками поверхности, близкими к нейтральным. Эти условия обеспечивают формирование однородной структуры наполненного композита с меньшими внутренними напряжениями.

Следовательно, ЗГШ способна изменять молекулярную и надмолекулярную

структуру наполненного ПП. Изменяются также степень его кристалличности, размер, форма и распределение структурных единиц и т.д. Это, в свою очередь, может привести к изменению характера течения этого термопластичного полимера.

В связи с этим, авторы [52] считали важным изучение реологических свойств наполненной ЗГШ полимерной композиции с целью поиска оптимального, с точки зрения переработки, соотношения компонентов.

По характеру изменения вязкости и напряжения при изменении скорости сдвига было установлено, что исследованные композиции представляют собой типичные псевдопластичные жидкости. По мере увеличения содержания ЗГШ в композиции закономерно растет динамическая вязкость.

Зола шелухи гречихи не только повышает вязкость расплава ПП, но и в ряде случаев приводит к изменению характера течения. Так, введение этого наполнителя для ряда образцов полипропилена, приводит к аномальной зависимости напряжения от скорости сдвига, что говорит о появлении у расплава полимера упругих свойств. При этом, чем больше содержание ЗШГ в композиции, тем сильнее проявляется этот эффект [52].

Для наполненных небольшими количествами ЗГШ полипропиленовых композиций не выявлено увеличения упругих свойств расплава, а, следовательно, переработка их не будет сопровождаться ростом нагрузки на привод перерабатывающего оборудования (экструдера, литьевой машины и т.д.) [53].

Полученные авторами работы [46] результаты показали перспективность использования измельченной гречневой шелухи в качестве наполнителя термопластичных полиэфируретанов. Применение ШГ позволяет одновременно сохранить высокие значения прочности композитов на растяжение и относительного удлинения при разрыве. Это может быть результатом хорошего взаимодействия между полимерной матрицей и гречневой шелухой.

Авторами [54] получены материалы на основе линейного полиэтилена высокой плотности с измельченной шелухой гречихи в качестве наполнителя. Модуль упругости образцов ПЭ, наполненного ШГ с фракцией 160 мкм

закономерно увеличивался с ростом степени наполнения, В то же время предел прочности при растяжении полиэтилена с ростом концентрации шелухи гречки уменьшался.

Композиции, наполненные ШГ с фракцией 500 и 300 мкм, имели несколько более высокие значения предела прочности при растяжении, но меньшие значения модуля упругости.

Установлено, что при диспергировании частиц шелухи гречихи в расплаве ПЭ происходит миграция окрашивающих веществ из лигноцеллюлозной основы ШГ в полимерную матрицу, что приводит к равномерному окрашиванию наполненного материала. То есть, ШГ может выполнять функции одновременно модификатора и растительного красителя. Авторами [55] были получены экологически чистые композитные плиты, где матрицей выступил полиэтилен, а наполнителем – гречневая шелуха. Для их изготовления использовали такое же традиционное оборудование, что и для переработки термопластов.

По своим свойствам эти плиты аналогичны зарубежному аналогу – древесно-полимерным плитам, но их преимуществом является возможность вторичного использования. Кроме того, шелуха гречихи является натуральным красителем и придает плитам приятную текстуру и колорит, то есть высокие декоративные качества.

Механические свойства композитов на основе полипропилена, наполненного гречневой шелухой, аналогичны материалам, полученных с использованием древесной муки.

Принимая во внимание некоторые технологические проблемы, например, необходимость дробления фракции наполнителя или возможность агломерации его частиц, переработку отходов гречневой крупы для получения наполнителей полимерных материалов, можно рассматривать как относительно не сложный и достаточно эффективный процесс.

Замена древесных волокон шелухой гречихи представляет большой интерес, из-за необходимости сохранения лесов, а также систематического роста цен на древесные наполнители.

Наполнение шелухой гречихи позволило разработать [56] биоразлагаемый полимерный материал, для упаковки на основе сверхмолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), модифицированного вторичным полипропиленом. Применение этого ПП улучшает экономические показатели и совместимость компонентов, из-за большей гидрофильности поверхности, модификатора и более высокой адгезии на межфазной границе.

Разработанный материал отличается более высокими значениями модуля упругости, прочности и относительного удлинения при разрыве, а также большей скоростью биодеструкции после окончания эксплуатации.

Увеличение модуля упругости, наполненной ШГ полиэтиленовой композиции авторы связывают с изменением степени кристалличности и надмолекулярной структуры материала, что влияет на его физико- механические свойства [56].

Разработанный материал отличается более высокими значениями модуля упругости, прочности и относительного удлинения при разрыве, а также большей скоростью биодеструкции после окончания эксплуатации.

Увеличение модуля упругости, наполненной ШГ полиэтиленовой композиции авторы связывают с изменением степени кристалличности и надмолекулярной структуры материала, что влияет на его физико - механические свойства [56].

В работах [57,58] пропитанную 30% водным раствором тетрафторбората аммония шелуху гречихи применяли в качестве наполнителя эпоксидных материалов. При введении ее в количестве 0,1 мас.ч., ШГ является структурообразующим агентом, влияющим на процесс отверждения эпоксидных полимеров и уменьшающим время их гелеобразования.

Модифицированная шелуха гречихи, введенная в количестве 30 мас.ч., наоборот, увеличивает жизнеспособность эпоксидных композиций и способствует повышению температуры их отверждения, проявляя свойства активного наполнителя.

С увеличением содержания модифицированной ШГ и повышением

температуры получения ее золы, кислородный индекс наполненных эпоксидных материалов увеличивается, и они становятся трудностгораемыми. Это обусловлено тем, что при высокой температуре термообработки ШГ из нее удаляются легковоспламеняющиеся летучие продукты [59].

Наполненные шелухой гречихи эпоксидные материалы относятся к классу диэлектриков [59], вследствие высокоразвитой пористой поверхности применяемого наполнителя.

Получение материалов с более высоким комплексом электрофизических свойств, по данным [58], может быть достигнуто за счет ультразвуковой обработки смеси ШГ с эпоксидным олигомером.

Высокоэнергетическое кавитационное воздействие обеспечивает повышение равномерности распределения наполнителя в полимерной матрице, снижение его дисперсности и уменьшение электрического сопротивления наполненных материалов.

Разработанные составы относятся к классу антистатических полимеров. Кроме того, применение ультразвуковой обработки обеспечивает некоторое повышение эксплуатационных свойств эпоксидных композитов [58], в частности, имеет место увеличение их теплопроводности.

1.2 Диопсид содержащие наполнители полимеров

Определенный интерес в качестве наполнителя полимерных материалов представляет диопсид.

По химическому составу он является преимущественно кальций- магниевым силикатом с формулой $\text{CaMgSi}_2\text{O}_5$, но часть магния в его составе часто замещена некоторым количеством железа [62].

Цепочечная структура обуславливает призматический габитус кристаллов диопсида и его моноклинную сингонию [63]. В составе этого кальций магниевое силиката 26% оксида кальция, 18% оксида магния и 56% оксида кремния.

Минерал диопсид имеет высокие электрофизические и прочностные

свойства, устойчив к воздействию кислот, что обеспечивает его применение для производства керамики [64].

Кальций магниевые силикаты в ограниченных масштабах в нашей стране получают из пород Слюдянского месторождения (Иркутская область) [64].

Использование диопсида для производства строительной керамики позволяет получать отделочные материалы с высокими физико-механическими характеристиками. Диопсид в сочетании с легкоплавкими глинами выполняет как роль плавня, интенсифицирующего процесс спекания, так и роль активного наполнителя, увеличивающего прочность и снижающего усадку керамических плиток [65].

Считается, что имеют место процессы замедления диффузии кислорода к макромолекулам полимера, из-за роста плотности граничного слоя [7].

Диопсид также уменьшает температуру горения полиэфирных материалов, то есть в определенной степени выполняет функции антипирена. Этот кальций магниевый силикат повышает водостойкость полиэфирных композитов. Данный показатель растет, из-за повышения плотности граничных слоев, что уменьшает скорость диффузии агрессивных сред [72].

Диопсид, в определенном интервале соотношения компонентов, увеличивает прочностные свойства полиэфиров [71], так как его твердые частицы изменяют направление трещины, кроме того, в этом случае, взаимодействие наполнителя и полимера больше когезионной прочности полиэфирной смолы. При большей, чем оптимальная концентрации диопсида, прочность при растяжении полиэфирных материалов может уменьшаться [72].

Авторы [70] установили наличие взаимодействия гидроксильных групп диопсида с карбонильными группами полиэфира.

Литературные данные, таким образом, показывают эффективность применения диопсида, как наполнителя полиэфирных материалов, для роста их термостабильности, водостойкости и прочности с одновременным снижением горючести. Их можно использовать в качестве материалов матриц для форм акриловой сантехники.

Диопсид перспективен [73] также в качестве наполнителя огнезащитной краски для древесины на основе водной дисперсии поливинилацетата. Эта композиция предотвращает возгорание древесины и уменьшает распространение пламени.

Интересно отметить, что диопсид, благодаря отсутствию токсичности для живых клеток, биоразлагаемости и способности стимулировать остеогенез – образование костной ткани на своей поверхности, может быть использован в качестве наполнителя полиметилметакрилата (ПММА) [74], который применяется хирургами в качестве «костного цемента», благодаря его прочности и способности к самоотверждению.

В результате наполнения ПММА диопсидом обеспечивается надежная фиксация искусственных имплантатов, закрытие дефектов костей при различных травмах и т.д. Таким образом, диопсид, как материал из разряда силикатной биокерамики, обладает полезными для здоровья свойствами, такими как минерализация и рост костей, лечение остеопороза, и поэтому используется в составе материалов для костных трансплантатов.

Перспективно получение диопсид содержащих наполнителей на основе растительного сырья, в частности, с применением золы кукурузной шелухи [75]. Синтезированный на ее основе магний кальций силикат может быть использован для различных биомедицинских целей, так как является не токсичным продуктом.

Известна только одна публикация [76] иностранных исследователей, в которой описано получение диопсида из золы рисовой шелухи. Авторами этой работы синтез был проведен при относительно низкой температуре 800°C, с использованием золь-гелевого метода. Как источник оксида кальция применялась яичная скорлупа.

Результаты РКФА показали [76], что при стехиометрическом соотношении компонентов, получен моноклинный диопсид с четкими структурными параметрами кристаллической фазы.

Преимуществом использования в качестве сырья ЗРШ, является то, что полученный синтетический диопсид не содержит примесных фаз акерманита и

монтичеллита, которые обычно наблюдаются при синтезе этого продукта из других источников кремнезема.

Синтезированный диопсид имеет хорошие механические свойства, высокие значения прочности на сжатие и изгиб, вязкости разрушения и модуля упругости, он характеризуется также улучшенной механической стабильностью и медленной скоростью деградации. Прочностные показатели диопсида из ЗРШ имеют значения [76] в диапазоне величин, наблюдаемых для кортикальной кости человека.

Рентгенограмма диопсида, выдержанного в течение 3 дней в жидкости, имитирующей плазму крови человека (ЖИПК), свидетельствует о том, что кристаллические пики его становятся менее интенсивными с увеличением времени погружения. Это указывает на то, что сначала происходит растворение диопсида, что позволяет ему впоследствии выпадать в осадок из гидроксиапатита.

Интенсивность пиков, связанных с гидроксиапатитом, незначительно увеличивается в образцах, которые были выдержаны в описываемой жидкости 14 дней, однако фаза диопсида все еще преобладает.

При анализе поверхности этого наполнителя через 21 день погружения, пики, относящиеся к гидроксиапатиту, повышаются по интенсивности.

Результаты показывают, что синтетический диопсид, на начальных этапах замачивания в ЖИПК может образовывать гидроксиапатит. Морфологические параметры синтезированного диопсида анализировали до и после исследований биологической активности *in vitro*.

Электронно-микроскопический снимок поверхности гранул диопсида до погружения в исследуемую жидкость показывает, что он имеет пористую поверхность с агломерированными сферическими частицами диаметром около 0,3 - 0,44 мкм.

Появление пор на поверхности гранул диопсида может быть связано с выделением летучих веществ в процессе его синтеза, в результате прокаливании и спекания.

На совместимость биокерамических имплантатов на основе диопсида с тканями человеческого организма влияет пористость описываемого минерала.

Еще одним перспективным сырьем для получения диоксид содержащих наполнителей могут служить [77] металлургические шлаки (МШ), которые содержат диоксид кремния, а также оксиды и силикаты кальция и магния [78]. Чугунолитейный шлак имеет высокую удельную поверхность, что должно приводить к облегчению перерабатываемости наполненных им ПВХ- композиций. Он повышает показатель текучести расплава более, чем в 1,5 раза, по сравнению с не наполненным полимером [79].

Описываемый кальций магниевый силикат не оказывают заметного влияния на термостабильность ПВХ композиций, хотя может частично выполнять роль акцептора хлористого водорода. Этот эффект зависит от степени дисперсности частиц чугунолитейного шлака и содержания в нем окислов металлов, способных оказывать термостабилизирующий эффект [80]. Силикаты кальция в составе этого шлака являются механостабилизаторам ПВХ, повышающими устойчивость полимера к механическим воздействиям, что приводит к некоторому возрастанию прочности ПВХ композиций. Они оказывают также определенное экранирующее действие, увеличивая цветостойкость наполненных материалов [81].

Водопоглощение ПВХ при наполнении шлаками значительно ниже, по сравнению с использованием их традиционного наполнителя – мела.

Имеющий пористую структуру шлак при вальцевании в расплаве ПВХ разрушается, что сопровождается перераспределением его частиц по поверхности материала. Это определяет неоднородность их распределения в полимерной матрице и влияет на свойства наполненных ПВХ материалов [79].

При росте степени дисперсности кальций магниевых силикатов, растет толщина граничных слоев, и прочность поливинилхлорида из-за более быстрой релаксации приложенных напряжений в процессе деформации материалов.

Однако, самая высокая прочность поливинилхлоридных материалов достигается при образовании граничных слоев небольшой толщины, по размеру близких к частицам МШ. Вследствие этого снижаются внутренние напряжения ПВХ [80].

В работе [82] изучены свойства вторичного полиэтилена низкого давления, полученного методом прессования из расплава, и наполненного доменным шлаком. В результате радиационного контроля материалов, превышения норм безопасности не обнаружено.

Вторичный ПЭ, наполненный шлаком, имеет хорошие теплоизоляционные свойства, отличается высокой влаго- и химической стойкостью, характеризуется низкой плотностью.

Этот материал способен обеспечивать надежную вибро-, гидро- и звукоизоляцию элементов строительных конструкций.

Медный шлак, содержащий диоксид кремния и оксиды алюминия, железа, кальция и магния, был успешно применен [83] для изготовления композитов на основе полилактида по технологии одноступенчатого ротационного формования. Было обнаружено, что этот наполнитель обеспечивает хорошую адгезию к матрице из биополиэфира и создает однородную структуру композита при небольших концентрациях добавки.

Наполнение медным шлаком не оказывало существенного влияния на процесс плавления и кристаллическую структуру исследуемого материала, и не создавало каких-либо трудностей при его переработке.

Образцы, содержащие до 10 мас. % шлака имеют относительно высокую жесткость и твердость.

МШ, содержащий оксиды магния, кремния, кальция и меди [84] может эффективно применяться в качестве наполнителя эпоксидных композиционных материалов. Он способен вступать в физико-химические взаимодействия с компонентами эпоксидных композитов. Это обеспечивает формирование их упорядоченной структуры, и значительное улучшение адгезионных и физико-механических свойств материалов.

Таким образом, кальций магниевого силикаты на основе техногенного сырья представляют интерес как наполнители полимерных композиционных материалов [85], хотя литературные данные об их применении достаточно ограничены, несмотря на большой объем накопления этих сырьевых ресурсов.

1.3 Выводы по главе

Анализ литературных данных свидетельствует о перспективности применения в качестве наполнителей полимерных материалов продуктов переработки отходов производства риса и гречихи. Это обусловлено их высокими экономическими и экологическими показателями, анизодиаметричной формой частиц, а также возможностью ускорять биодеструкцию полимерных материалов, т.е способствовать их ускоренной утилизации после завершения эксплуатации.

Использование отходов переработки риса и гречихи в качестве наполнителей делает полимерные материалы более экономически конкурентоспособными и позволяет применять возобновляемое растительное сырье. Одновременно рисовая и гречневая шелуха и их зола способны улучшать целый ряд эксплуатационных и технологических характеристик полимеров и каучуков.

Закономерности влияния продуктов переработки рисовой и гречневой шелухи на их модифицирующий эффект в полимерах имеют много общих черт. Размер частиц и удельная поверхность этих наполнителей, их кислотно- основные характеристики, пористость и поверхностная энергия одновременно определяют адгезионные связи с полимерной матрицей.

Для роста совместимости золы зерновых культур с полимерами и высокой эффективности взаимодействия на межфазной границе, необходима оптимизации целого комплекса характеристик этих наполнителей (размера, формы, пористости и поверхностной энергии их частиц).

При этом, использование гречневой шелухи и продуктов ее переработки в рецептуре полимерных композиционных материалов ограничено, по сравнению с наполнителями, получаемыми на основе отходов производства риса.

Интересны также, как наполнители полимеров, кальций магниевые силикаты, однако работы, посвященные их использованию в составе полимерных композиций, носят единичный характер.

Мы не нашли литературных данных о модификации эпоксидных и других полимеров синтетическим диоксид содержащим наполнителем, однако природный

диопсид описан как перспективный наполнитель полиэфирных материалов, а также полиметилметакрилата.

Это делает актуальными исследования состава и свойств продуктов, получаемых различными методами из отходов рисового и гречневого производства, а также диопсид содержащих наполнителей на основе рисовой шелухи и изучение эффективности применения этих добавок в рецептуре эпоксидных композиций.

ГЛАВА 2 ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ И МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика объектов исследования

Эпоксидная диановая смола ЭД-20 ГОСТ 10587-84, эпоксидное число - 20,2 %; молекулярная масса - 470 г/моль; плотность – 1,19 г/см³.

В качестве отвердителя применялся аминоалкилфенол АФ-2, который представляет собой смесь продуктов взаимодействия фенола, формальдегида и этилендиамина (ТУ 2494-052-00205423-2004).

Отверждение ЭД-20 АФ-2 проводилось при комнатной температуре 23-25°C в течение 7 суток. Количество отвердителя определялось эквимольным соотношением [эпоксигруппы]: [амин].

В качестве наполнителей применялись:

- рисовая шелуха, полученная при переработке в крупу риса. произрастающего в Краснодарском крае, Россия (РШР), и республике Конго (РШК)
- зола рисовой (ЗРШК и ЗРШР) и гречневой шелухи (ЗГШ), полученная сжиганием их в муфельной печи SNOL 3/11 в лабораторных условиях в течение 3 часов при температурах 350°C (ЗРШР₁ и ЗГШ₁), 500°C (ЗРШР₂ и ЗГШ₂) и 800°C (ЗРШР₃, ЗРШК₃ и ЗГШ₃), соответственно;
- промышленный диоксид кремния Аэросил 300 производства АО «Реахим», ГОСТ 14922-77;
- диоксид кремния (ДКЩ), полученный на кафедре ТСК КНИТУ аспирантом Нгия Х.Н. методом щелочной варки [86], путем сжигания РШ при 550°C в течение 5 часов и обработки ее 25% раствором NaOH в соотношении 1:10 в течение 72 часов при комнатной температуре, получения фильтрата и обработки его 12% соляной кислотой для получения геля, обработкой его дистиллированной водой, затем сушкой при температуре 100°C и далее сжиганием при 575°C;
- диоксид кремния (ДКС), полученный на кафедре ТСК КНИТУ аспирантом Нгуен З.Х. [87] сжиганием предварительно экстрагированной

этанолом;

- рисовой соломы при температуре 500°C в течение 5 часов с последующей обработкой ее 18% раствором NaOH в соотношении 1:10 при температуре 60°C в течение 150 минут, и далее - 30% серной кислотой при 60°C до pH 11,5-11,6, а затем сушкой осадка при 100°C и сжиганием его при 575°C;
- диопсид, синтезированный И.Д. Твердовым – инженером 1 категории, Комплексной лаборатории «НаноАналитика» [88] на основе золы рисовой шелухи (ЗРШР₂) и доломита (ГОСТ 23672-2020). Для снижения температуры синтеза диопсида в качестве плавня [89,90] использована борная кислота (ГОСТ 18704-78) природный диопсид содержащий наполнитель, полученный из промежуточного слоя породы Бурутуйского месторождения [91].

2.2 Методы исследования

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) проводился на приборе Rigaku ZSX primus II (ГОСТ 55410-2013).

Рентгенографический количественный анализ (РКФА) проводился на многофункциональном дифрактометре Rigaku SmartLab при параметрах съёмки: угловой интервал 2θ от 3°C до 65°C с шагом сканирования 0,02, с экспозицией 1 секунда в точке. Пределы допускаемой относительной погрешности измерений $\pm 3\%$.

Определение массовой доли углерода, водорода, азота и серы в образцах ЗРШ проводилось с помощью элементного анализа CHNS по ГОСТ 32979-2014 (ISO 29541:2010) на анализаторе PE 2400-II. В основе метода лежит сжигание образца для превращения определяемых элементов в простые газы (CO₂, H₂O, N₂ и SO₂). Пределы допускаемой относительной погрешности измерений составляют $\pm 0,2\%$.

Содержание углерода в гречневой шелухе и ее золе определялось на изотопном масс-спектрометре Delta V Plus (Thermo Fisher Scientific, Германия).

Определение удельной площади поверхности пор наполнителей

проводилось по адсорбции газа с применением метода Брунауэра, Эммета и Теллера (BET – метод ISO 9277:2010) на приборе Quantachrome Nova 1200e. Дегазация необработанных ПАВ образцов наполнителей проводилась 3 часа, при температуре 150°C, при давлении в вакууме 2 Па, дегазация обработанных ПАВ образцов наполнителей проводилась 5 часов, при температуре 50°C, при давлении в вакууме 2 Па. Пределы допускаемой относительной погрешности измерений $\pm 5\%$.

Распределение пор по размерам и определение пористости наполнителей проводилось с применением ртутной порометрии и газопоглощения. Анализ мезопор и макропор методом газопоглощения (ISO 15901-2:2006) проводился на приборе Quantachrome Nova 1200e.

Определение маслостойкости наполнителей проводили в соответствии с ГОСТ 21119.8-75. За результат испытания принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных определений, расхождения между которыми не превышали 5%. Пределы допускаемой относительной погрешности измерений $\pm 0,01\%$.

Определение pH водных суспензий образцов наполнителей проводилось с помощью комбинированного измерителя SevenMulti по ГОСТ 21119.3-91, с точностью измерения $\pm 0,001 / \pm 0,1$.

Размер частиц наполнителей определялся методом лазерной дифракции в соответствии с ГОСТ Р 8.777-2011.

Удельная площадь поверхности наполнителей оценивалась по адсорбции газа, согласно ISO 9277:2010 методом Брунауэра – Эммета – Теллера.

Электронно-микроскопический анализ образцов наполнителей проводили на растровом микроскопе Jeol JSM7001F с использованием для определения элементного состава энергодисперсионного детектора Oxford INCA X-max 80.

Измерения **вязкости** проводились на Вискозиметре Brookfield DV-II $\pm$ со встроенным интерфейсом RS-232, с диапазоном значений вязкости 15 – 6 000 000 Па·с, со скоростью 0,01 – 200 об/мин, с точностью измерения: 1% полной шкалы, с воспроизводимостью результатов: $\pm 0,2\%$, с использованием шпинделя самого маленького размера sb4, из-за высокой вязкости образцов.

Время гелеобразования (жизнеспособность) эпоксидных композиций определяли по ТУ 2494-511-00203521-94.

Золь-гель анализ проводился методом экстракции кипящим ацетоном в аппарате Сокслета в течение 6 часов. Для определения изменения массы, образцы высушиваются до ее постоянного значения (ГОСТ 18694-80).

Определение стойкости к действию агрессивных сред эпоксидных материалов проводилось по ГОСТ 12020-2018. Температуры испытания $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Время выдержки образцов в испытательной жидкости составило: 3, 7, 21 и 30 суток.

Для каждого показателя вычисляли среднеарифметическое значение результатов трех испытаний образцов, взятых от одной и той же выборки

Определение износостойкости эпоксидных материалов проводилось на вертикальном оптиметре ИЗВ-1 с точностью $\pm 0,001$ мм. В качестве контртела использовали бруски из инструментальной стали ХВ, закаленной до твердости HRC 60-64. Были использованы следующие режимы испытания: удельное давление контртела на испытываемую поверхность образца $P=1$ МПа, скорость скольжения $V_{\text{ск}} = 1$ м/сек, без смазки.

Определение твердости проводилось на переносном твердометре по методу Шора, в диапазоне от 0 до 100 HSD, предназначенном для создания нормированного значения меры силы. Это применяется при проведении механических испытаний образцов на пластичное сопротивление, при внедрении твердосплавного стержня с углом 26° при вершине и минимальным диаметром 0,157 мм, в пределах 20-90 единиц по шкале «D» Шора с погрешностью измерений до второго знака после запятой (ГОСТ 24621-91, ISO 7619).

Определение коэффициента трения, характеризующего антифрикционные свойства материалов, проводилось на автоматизированной машине трения «Tribometer, CSM Instruments» (Швейцария), управляемой компьютером, по стандартной схеме испытания «шарик-диск» (ISO 20808). Линейная скорость при испытании составляла 8,94.

Проведение комплексного дифференциального термического анализа (ТГ-ДТГ, ДТА) осуществлялось на синхронном термоанализаторе STA 6000

PerkinElmer по ГОСТ 33403-2015 в интервале температур 30 – 600°C со скоростью нагрева 10 град/мин, в инертной среде азота. Пределы допускаемой относительной погрешности измерений $\pm 0,1\%$.

Определение адгезии методом отрыва к стали и алюминию и **прочности при изгибе** производилось в соответствии с ГОСТ 32299-2013 (ISO 4624:2002, MOD) и ГОСТ 4648-2014 (ISO 178:2010), соответственно, на приборе Shimadzu AG-50 kNX при использовании программного обеспечения Shimadzu Trapiziumx. Пределы допускаемой относительной погрешности измерений $\pm 0,1\%$.

Краевой угол смачивания (КУС) определялся методом «лежащей капли» в атмосферных условиях с использованием минерального масла марки GM Motor Oil Dexos2 SAE 5W-30.

Для оценки атмосферной стойкости наполненных эпоксидных материалов, в соответствии с требованиями ASTM G154, проводили испытания в камере искусственного климата с ультрафиолетовым облучением QUV 80-spray при выдержке образцов в течении 96 часов, при температуре 60°C мощности излучения 1,38 Вт/м² (двойной полдень).

Для анализа биодоступности для микроорганизмов почвы наполнителей и эпоксидных материалов, полученных с их применением, использовали модифицированный метод Штурма, (DIN EN 29439, OECD 301 B, ISO 14852), основанный на инкубировании почвенных образцов в закрытых сосудах в присутствии полимерных композитных образцов. Выделяющийся в процессе эксперимента углекислый газ адсорбируется щелочью и количественно определяется титрованием [92]. В контрольном опыте исследовали почвенную суспензию, не содержащую полимер. О биологической активности микробиоты почвы в присутствии образцов наполнителей и наполненных эпоксидных материалов судили по интенсивности выделения CO₂, которая определяет доступность материала для микробного сообщества, вызывающего его биодеструкцию.

В экспериментальных исследованиях использовали один из наиболее распространенных в республике Татарстан типов почв – серую лесную почву,

отобранную в Зеленодольском муниципальном районе РТ. Содержание фосфора в почве в перерасчете на P_2O_5 составляло в среднем 255 мг/кг почвы, содержание калия в пересчете на K_2O – 140 мг/кг почвы.

Схема постановки эксперимента включала увлажнение почвы до влажности 60% и выдерживание при комнатной температуре 24 часа. Затем в колбу вносили 20 см³ раствора NaOH и подвешивали мешочки с почвой и 1 г исследуемого образца, проводили инкубирование в течение 24 часов. После удаления образцов, в колбу добавляли 10% раствор $BaCl_2$ и индикатор фенолфталеин и проводили титрование раствором 0,1М раствором HCl. Эксперимент включал дополнительное определение сухой массы почвы в каждой опытной системе.

Мешочки высушивали до постоянной массы и определяли массу (S_{dw}). Количество выделившегося углекислого газа (мг CO_2 - С/г в час) рассчитывали по формуле 1:

$$\frac{M_c \cdot (V_b - V_s) \cdot 0.1 \cdot 100_0}{BASS_{dw} \cdot t \cdot 2} \quad (1)$$

где M_c – молярная масса углерода (12,01 г/моль);

V_b – количество раствора HCl, пошедшее на титрование контрольной пробы, мл;

V_s – количество HCl, пошедшее на титрование колбы с исследуемым образцом, мл;

S_{dw} – сухая масса почвы, г;

T – время инкубации, ч.

Определение устойчивости материалов к воздействию культур плесневелых грибов проводилось по ГОСТ 9.048-89, ISO 846 ASTM G21- 96 Применялись микроскопические грибы *Aspergillus niger* и *Trichoderma viride* Условия испытания: температура (29 ± 2) °С, относительная влажность воздуха внутри камеры с образцами (97 ± 2) %, в темноте.

Полимерные образцы заражали суспензией грибов в питательной среде и выдерживали в течение 28 дней в условиях, оптимальных для их развития.

ГЛАВА 3 ЭПОКСИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, НАПОЛНЕННЫЕ ПРОДУКТАМИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ РИСА И ГРЕЧНЕВОЙ КРУПЫ

3.1 Состав, свойства и применение в качестве наполнителей эпоксидных полимеров отходов рисового производства

3.1.1 Изучение свойств наполнителей, получаемых на основе отходов производства риса

Имеет место усвоение рисом кремния из почвы в процессе роста, которое возрастает с увеличением ее влажности. Некоторые выветренные кислые почвы содержат меньше доступного кремния. Поэтому, элементный состав рисовой шелухи и соломы зависит от климата и типа почвы производственного участка [93].

Наиболее благоприятна для риса слабокислая реакция почвенного раствора (рН 6,6-6,5) [94]. Оптимальная кислотность почвы стимулирует поглощение питательных веществ и усиливает развитие корней этого растения. На характеристики зерна риса, а, значит, и отходов производства из него крупы, влияют климат и тип почвы при выращивании, а также условия хранения и переработки. Это связано с тем, что рис это свето-, влаго- и теплолюбивое растение [95].

Определенную роль играет сорт риса. Сорта риса, которые выращивают в России, относятся преимущественно к разновидности Японика — круглому мягкому продукту. В Конго преобладает сорт риса *Oryza glaberrima*.

В связи с различными агроклиматическими условиями в России и Конго, представляло интерес провести сравнительный анализ свойств отходов производства риса, выращенного в этих странах.

Рисовая шелуха является перспективным сырьем для получения [95] аморфного диоксида кремния (ДК), из-за относительно высокого содержания его в составе минеральной части РШ.

Количество работ, посвященных получению ДК из рисовой шелухи в литературе, особенно, иностранной, довольно значительно [94, 96-98].

Известно, что предварительно, перед обжигом, обрабатывают РШ растворами соляной, серной или азотной кислот для удаления солей щелочных металлов и других примесей [94].

Сообщается [96], что получение аморфного ДК из РШ следует проводить при температурах ниже 850°C, для предотвращения процесса его кристаллизации.

Анализ литературы показывает практическое отсутствие систематических данных по оценке взаимосвязи свойств ДК и способа их получения из отходов рисового производства, на основе злака, произрастающего в разных климатических условиях и на различных типах почв.

Это и определило поставленные в работе задачи по сравнению шелухи риса, выращенного в Краснодарском крае России (РШР), и республике Конго (РШК). Эти регионы имеют различный состав почвы, разный климат в табл. 3.1 и в них преобладают разные сорта риса.

Таблица 3.1 – Сравнение агроклиматических условий выращивания риса в России и Конго

Страна	Почва	Климат	Средняя годовая температура, °C	Осадки, мм/год
Конго	Серо-коричневая	экваториальный	+26	1200-2000
Россия	лугово-черноземная	умеренно-континентальный	+10	400-600

Характеристики шелухи риса, выращенного в РФ и Конго представлены в табл. 3.2, заметно отличаются. РШК характеризуется в 2 раза более высокой пористостью, большими значениями маслосемкости и pH [99].

Таблица 3.2 – Кислотно-основные характеристики поверхности рисовой шелухи

п/п	Наполнитель	pH	Маслоемкость г\г	Общий объем пор по ВЖН, см ³ /г
1	РШК	9,64	341	0,004
2	РШР	6,99	297	0,002

Интересно отметить, что имеет место значительное различие фазового состава, приведенного в табл. 3.3 шелухи риса, произрастающего в РФ и Конго. Так, у РШР больше содержание рентгеноаморфной фазы. В ее составе, кроме аморфного диоксида кремния, и его кристаллических модификаций (тридимита и кристобалита) присутствует в микроколичествах карфолит — водный, кремнекислый глинозем. Для РШК характерно более высокое содержание кристаллических фаз диоксида кремния: кристобалита и кварца.

Таблица 3.3 – Фазовый состав рисовой шелухи

Тип наполнителя	Фазовый состав	Содержание, %масс.
РШК	Рентгеноаморфная фаза	50
	Кристобалит	20
	Кварц	30
РШР	Рентгеноаморфная фаза	85
	Тридимит	6
	Кристобалит	6
	Карфолит	3

Нами изучались также свойства наполнителей, получаемых различными способами из отходов рисовой крупы. Для сравнения промышленный синтетический аморфный ДК – аэросил также изучался.

Таблица 3.4 – Элементный состав минеральной части ЗРШР, полученной при различных температурах

ЗРШР	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe
ЗРШР ₁	0,14	0,70	0,28	76,27	2,61	1,04	1,35	11,95	4,66	0,49	0,51
ЗРШР ₂	0,14	0,64	0,48	78,96	2,31	0,92	0,74	11,83	4,38	0,31	0,4
ЗРШР ₃	0,12	0,63	0,41	76,78	2,35	1,04	0,75	11,02	3,67	0,55	0,68

В составе ЗРШР основными элементами являются кремний, кальций, фосфор и калий. Остальные элементы содержатся в следовых количествах, (менее 1%). При этом, у минеральной составляющей золы рисовой шелухи наибольшая концентрация кремния (табл. 3.4).

На основе данных РКФА показано, что содержание рентгеноаморфной фазы одинаково для ДК, полученного из РШР при температурах 350°C и 500°C. При увеличении температуры обжига шелухи риса от 500°C до 850°C, этот показатель уменьшается [99,100] в результате кристаллизации диоксида кремния, что отражается в росте концентрации кристобалита в табл. 3.5.

Таблица 3.5 – Фазовый состав ДК, полученных разными методами на основе РШ и РС

Наполнитель	Фазовый состав	Содержание, масс. %	Условия получения
ЗРШР ₁	Рентгеноаморфная фаза	97	Термообработка при 350°C
	Кальцит	2	
	Прочее	1	
ЗРШР ₂	Рентгеноаморфная фаза	97	Термообработка при 500°C
	Кристобалит	2	
	Кварц	1	

Продолжение таблицы 3.5

ЗРШР ₃	Рентгеноаморфная фаза	75	Термообработка при 800°C
	Кристобалит	23	
	Тридимит	1	
	Кварц	1	
ДКЩ	Рентгеноаморфная фаза	100	Щелочная варка РШ
ДКС	Рентгеноаморфная фаза	100	Этанольный метод из РС
ЗРШК ₃	Мусковит	52	Термообработка при 800°C
	Кварц	48	
Аэросил	Рентгеноаморфная фаза	100	Промышленный

В составе ЗРШК₃, по сравнению с ЗРШР₃, наблюдается значительный рост концентрации кварца, являющегося, полиморфной кристаллической модификацией ДК, имеющей тригональную сингонию.

Этот наполнитель содержит также мусковит, калиевую слюду с таблитчатыми кристаллами моноклинной системы.

Согласно нашим данным, ЗРШК, является полностью кристаллической, в отличие от ЗРШР₃, содержащей 75% рентгеноаморфной фазы.

В тоже время, полученные с применением химических веществ ДК являются полностью аморфными, аналогично аэросилу[100].

Полученные результаты свидетельствуют о снижении общего объема и удельной поверхности пор ЗРШ при повышении температуры отжига шелухи. При этом изменения диметра пор практически не наблюдается [101].

Таблица 3.6 – Характеристики пористости наполнителей, полученных на основе отходов переработки риса, в сравнении с аэросилом

Образец	Объем микропор по t-методу, см ³ /г	Площадь микропор по t-методу, м ² /г	Удельная Поверхность пор, м ² /г	Общий объем пор по ВЈН, см ³ /г	Средний диаметр пор по ВЈН, см ³ /г
ЗРШР ₁	0,003	5,7	48,9	0,15	3,96
ЗРШР ₂	0,002	3,4	27,9	0,08	4,03
ЗРШР ₃	0,001	0,1	10,3	0,02	3,94
ДКС	0,023	50,32	253,1	0,46	3,53
ДКЩ	0,020	42,6	250,2	0,79	4,52
Аэросил	0,021	44,4	225,9	0,25	3,31
ЗРШК ₃	0,003	3,7	22,9	0,04	3,29

Пористость ЗРШК₃ выше, чем у ЗРШР₃. Однако, средний размер пор продуктов переработки отходов риса практически одинаков для этой зерновой культуры разных сортов из Конго и России.

Объем пор РШ ниже, чем у золы, в пределах всех исследованных вариаций ее получения, и климата страны, где растет рис (табл. 3.6).

Пористость ДКЩ и ДКС существенно выше, чем у ЗРШ, не зависимо от температуры обжига шелухи риса, как больше и площадь микропор, и удельная поверхность мезопор (табл. 3.6). Кремнезем, полученный методом щелочной варки, имеет также больший средний диаметр мезопор.

Это можно объяснить использованием при получении ДКЩ и ДКС, кислот и щелочей [86,87].

У аэросила более высокая пористость, чем у золы РШ из России и Конго. (табл. 3.6). Однако, общий объем пор этого синтетического ДК значительно меньше, чем у ДКС и ДКЩ.

Средний размер пор аэросила и золы РШК и РШР примерно одинаковый

(табл. 3.6). Следовательно, диаметр пор меньше зависит от способа получения ДК на основе отходов переработки риса, его сорта, почвы и климата, в котором возделывается эта культура.

Кривые распределения пор по размерам (рис. 3.1-3.6) ЗРШР, полученной при отжиге шелухи при 350 и 500°C, имеют примерно одинаковую форму.

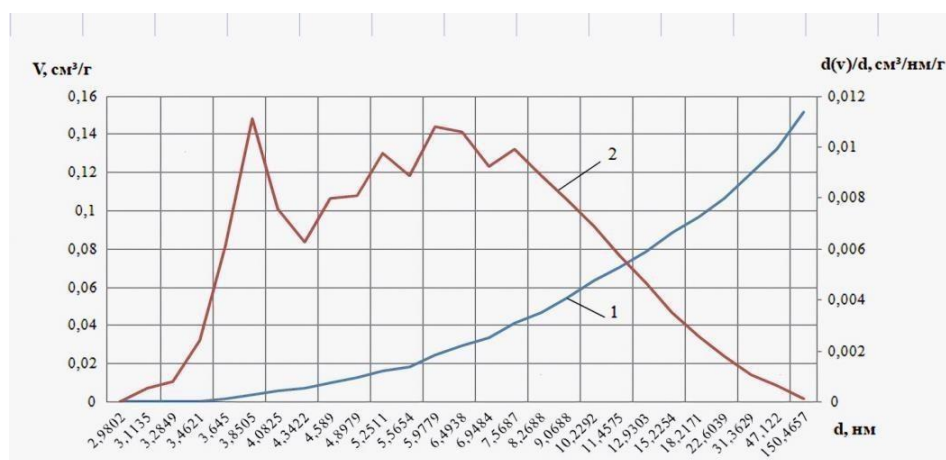


Рисунок 3.1 – Распределение пор по размерам по методу ВЈН у ЗРШР, полученной при температуре 350°C : 1 - Кумулятивный объем пор (V), см³/г; 2 - Дифференциальное распределение объема пор по размерам ($d(v)/d$), см³/нм/г

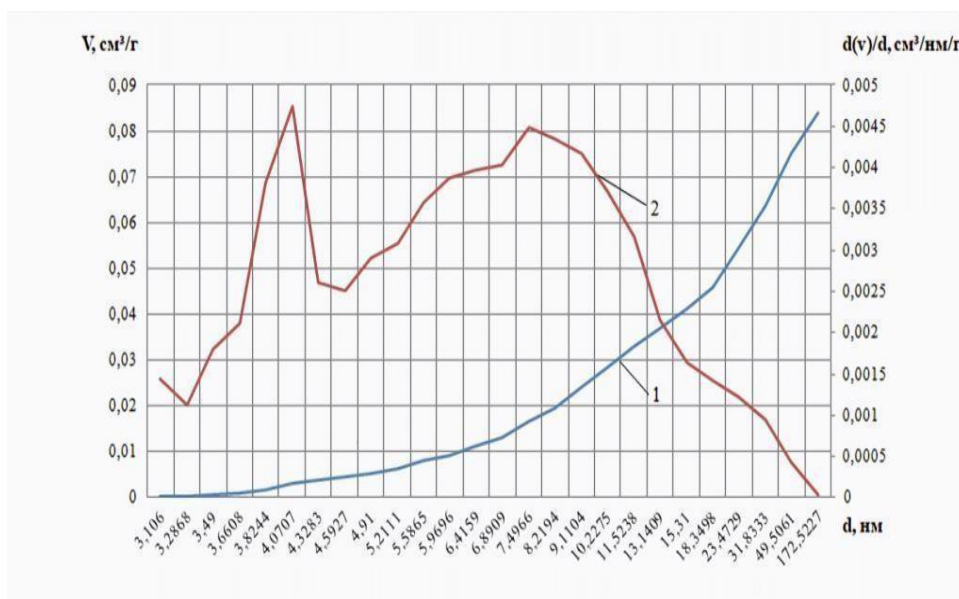


Рисунок 3.2 – Распределение пор по размерам по методу ВЈН у ЗРШР, полученной при температуре 500°C

В тоже время, у ЗРШР₃ вид описываемых кривых заметно отличается (рис.3.3). У этого кремнезема есть поры, в отличие от других исследованных нами наполнителей, с диаметрами более 40 нм, и распределение их по размерам имеет полимодальный характер, причем больший по интенсивности максимум фиксируется для пор диаметром 3,3 нм.

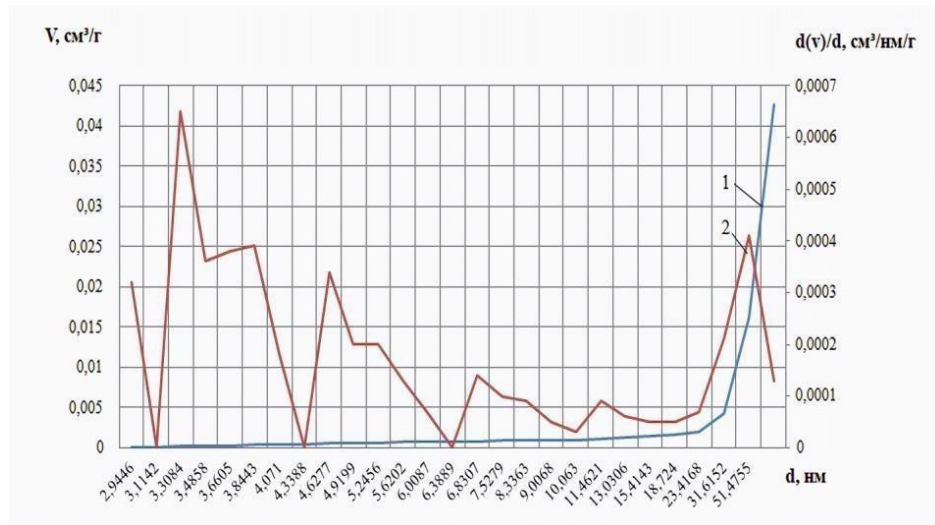


Рисунок 3.3 – Распределение пор по размерам по методу ВЖН, у ЗРШР, полученной при температуре 800°C

Поры ЗРШР₁ и ЗРШР₂ имеют, в основном, размер от 4 до 10 нм. Эти ДК имеют также поры меньшего размера 3-3,5 нм.

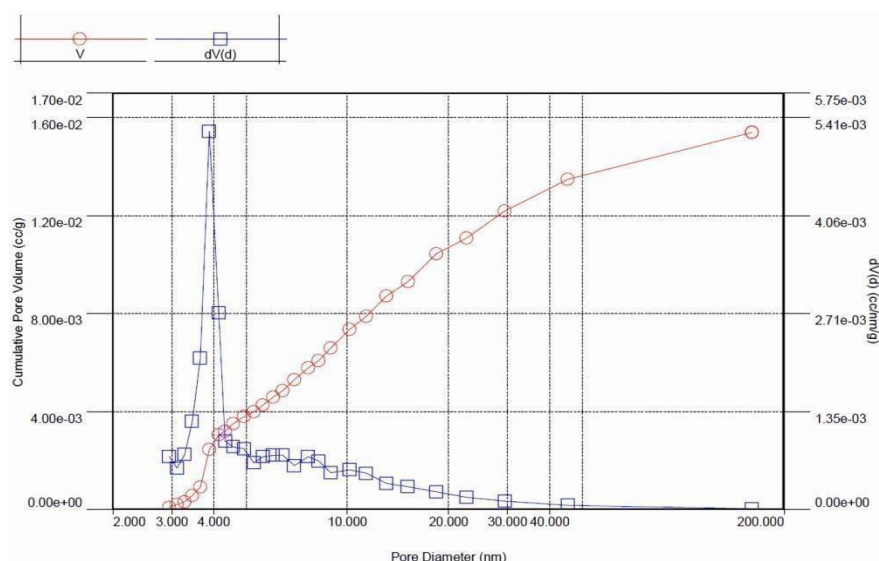


Рисунок 3.4 – Распределение пор по размерам по методу ВЖН, ЗРШК, полученной при температуре 800°C

Распределение пор по размерам ЗРШК, (рис. 3.4) резко отличается от ЗРШР₃, так как оно унимодальное, узкое с максимальным количеством пор с размером 4 нм.

Таким образом, ЗРШР₃ имеет неравномерную пористую структуру с большим разбросом в размере пор, а ЗРШК₃, наоборот - равномерную с микропорами примерно одного размера.

Распределение пор по размерам ДКЦ также имеет один максимум (рис. 3.5), но он значительно шире, чем у ЗРШК₃. Большинство пор этого ДК имеет размер от 10 до 40 нм, и у него нет пор диаметром менее 5 нм.

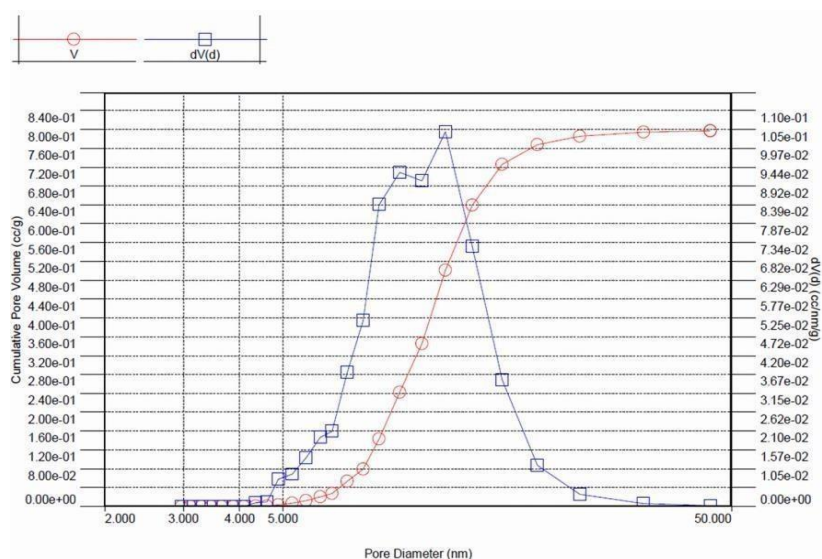


Рисунок 3.5– Распределение пор по методу ВЖН ДКЦ

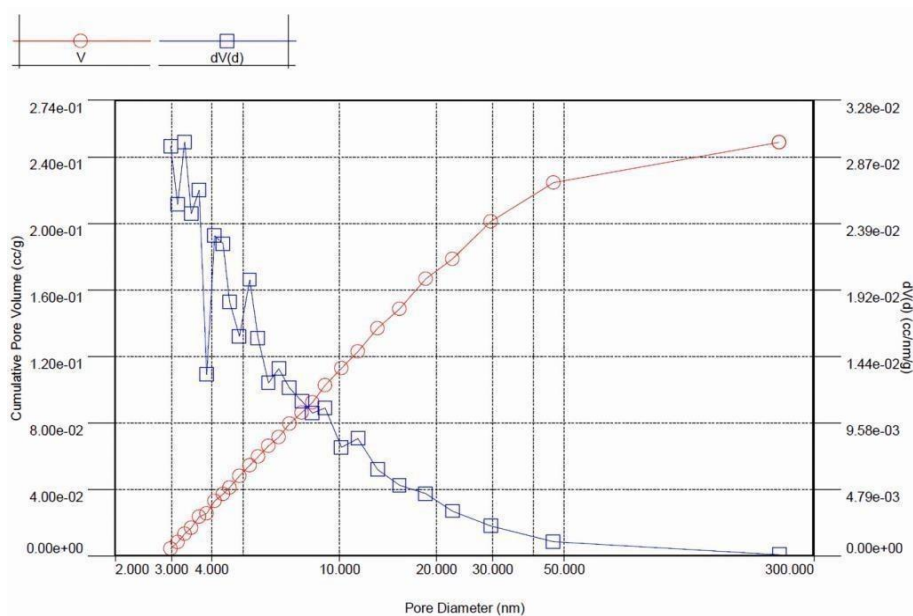


Рисунок 3.6– Распределение пор по размерам по методу ВЖН Аэросил

Таким образом, пористость диоксида кремния из РС и РШ существенно зависит от способа получения наполнителя.

Аэросил характеризуется полимодальным распределением пор по размерам, диаметр которых, в основном, менее 5 нм и небольшая доля пор достигает размера 20 нм.

Дифференциальный термический анализ РШР (рис. 3.7) показал наличие дуплетного экзотермического эффекта с максимумами при 321°C и при 433°C, за которые ответственна деструкция целлюлозы и лигнина, соответственно [102].

Согласно ТГА, потеря массы РШР при температуре до 200°C составила примерно 7%, что можно связать с удалением влаги из шелухи (рис. 3.7). В температурном интервале 200-500°C наблюдается наибольшая потеря массы, она достигает 81%.

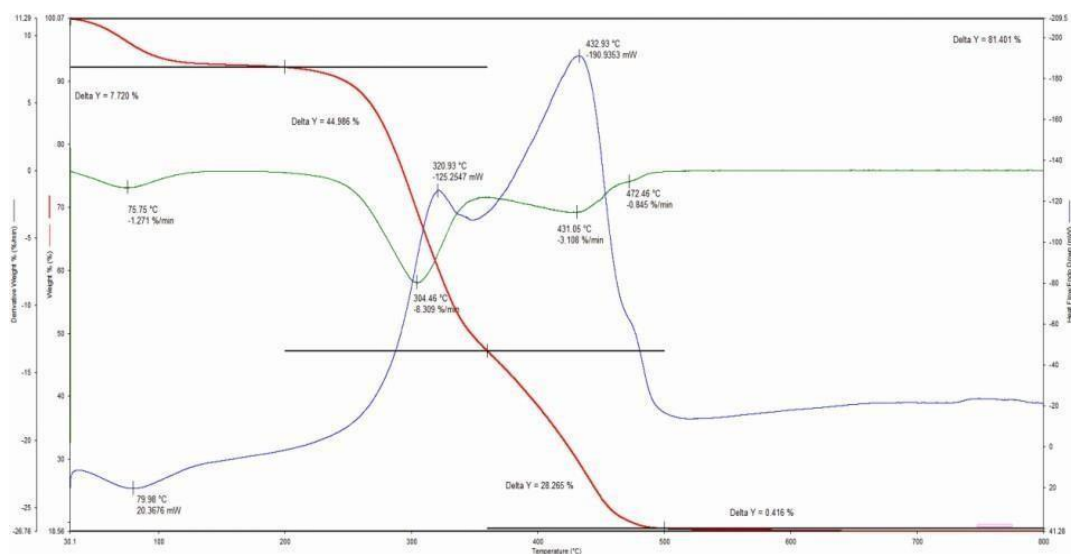


Рисунок 3.7 – Термоаналитические кривые ТГ-ДТГ, ДТА для РШР (красная – ТГ, зеленая – ДТГ, синяя – ДТА)

Она связана с выжиганием основной части органической фазы, на что указывает значительное снижение содержания углерода в ЗРШ при росте температуры ее получения (рис. 3.8). Причем, наибольшее снижение этого показателя имеет место в температурном интервале до 500°C.

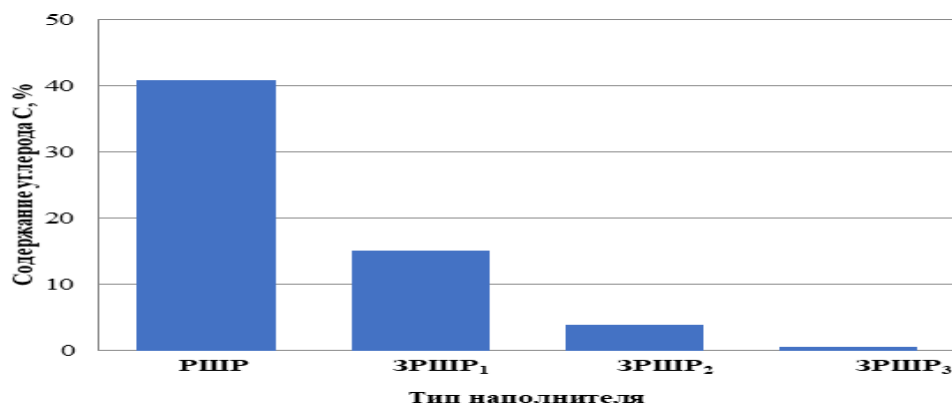


Рисунок 3.8 – Содержание углерода в составе ЗРШР

Это обуславливает закономерное уменьшение при этом маслосемкости ЗРШР, аналогично снижению общего объема пор (табл. 3.7).

Таблица 3.7 – Маслосемкость и pH водной вытяжки исследуемых образцов силикатных наполнителей

п/п	Наполнитель	pH	Маслосемкость г\г
1	Аэросил	3,9	429
2	ДКЩ	7,93	297
3	ДКС	6,87	198
4	ЗРШР ₁	10,31	146
5	ЗРШР ₂	8,92	126
6	ЗРШР ₃	8,92	110
7	ЗРШК ₃	9,02	37

Интересно отметить, что маслосемкость золы, полученной из шелухи риса из Конго, в несколько раз меньше, чем ЗРШР₃ на основе отходов Российского риса (табл. 3.7). Это имеет место, несмотря на большую пористость ЗРШК₃, по сравнению с ЗРШР₃ (табл. 3.6).

Этот эффект обусловлен, вероятно, значительно меньшим размером пор ЗРШК₃ (рис.3.4) и наличием мезопор больших размеров у ЗРШР₃ (рис. 3.3).

На основании этих результатов можно высказать мнение, что маслосемкость силикатов определяется преимущественно диаметром их пор. Этот показатель у ДКЩ и ДКС больше, чем у ДК, полученных без использования кислот и щелочей (табл. 3.6).

Значения рН водной вытяжки изученных нами продуктов обжига РШ (табл.3.7) указывают на щелочной характер поверхности этих силикатов, при этом рН шелухи существенно ниже, чем ее золы. (табл. 3.2) ЗРШР имеет несколько более низкие значения рН, чем ЗРШК. Можно предположить, что это обусловлено большим влажным климатом в Конго (табл. 3.1).

Щелочной РН золы шелухи риса обусловлен примесями (табл. 3.5) щелочных и щелочноземельных металлов в составе этого наполнителя.[104] У ДКЩ и ДКС более низкие, чем у золы шелухи риса из России и Конго, значения рН, которые близки к нейтральным (табл. 3.7). Это, мы считаем, связано с применением для их получения минеральных кислот. Так, у ДКС более низкая величина этого показателя, так как при синтезе его использована была более концентрированная кислота [86,87].

Таким образом, вероятно, рН изучаемых силикатов определяется степенью их влагопоглощения и концентрацией калия и натрия, образующих щелочи при взаимодействии с водой. Так, у ЗРШК₂ - более низкое содержание щелочных металлов и, соответственно, меньшее значение рН.

У аэросила, в отличие от всех продуктов переработки РШ и РС, выраженный кислотный характер поверхности (табл. 3.8).

Мы определяли также гранулометрический состав диоксидов кремния, влияющий на распределение их частиц в эпоксидной матрице и величину межфазных взаимодействий [103].

Кривые распределения по размерам (рис. 3.9) частиц золы имеют одинаковую форму с одним максимумом, не зависимо от температурных режимов отжига шелухи риса.

Однако, у ЗРШР₂, высота этого максимума выше, а у ЗРШР₁, он смещен в область меньших размеров частиц наполнителя.

В тоже время, средний размер частиц золы Российской рисовой шелухи примерно одинаковый – 34-37 мкм.

При применении химических реагентов для получения ДК, они имеют бимодальное распределение частиц по размерам и их диаметр больше, чем у ЗРШР.

Самый однородный гранулометрический состав у аэросила, но у него больше средний размер частиц, вследствие их первоначальной высокой дисперсности, способствующей агрегации при смешении с эпоксидной смолой.

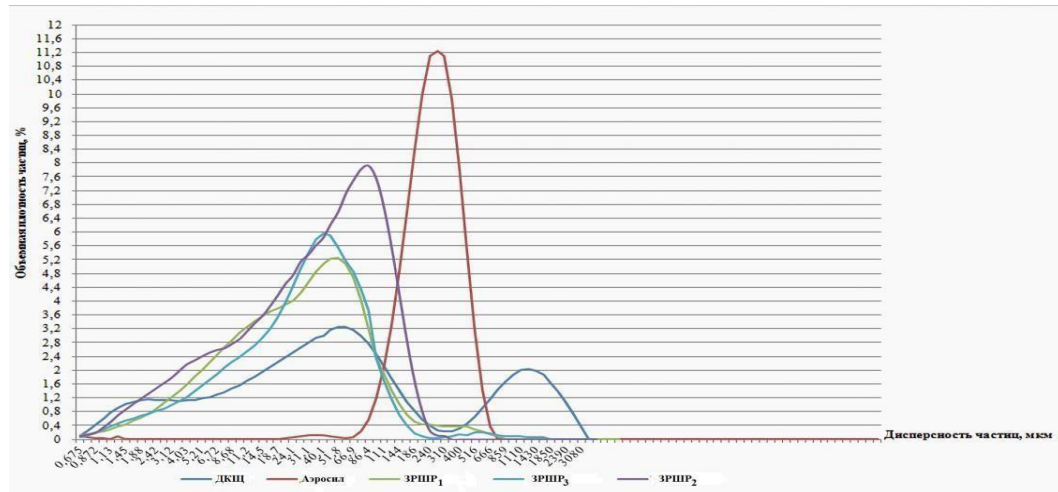


Рисунок 3.9 – Кривые распределения по размерам частиц силикатных наполнителей

Результаты электронной микроскопии (рис.3.10) показывают, что, более равномерную структуру имеет зола, полученная без применения кислот и щелочей.

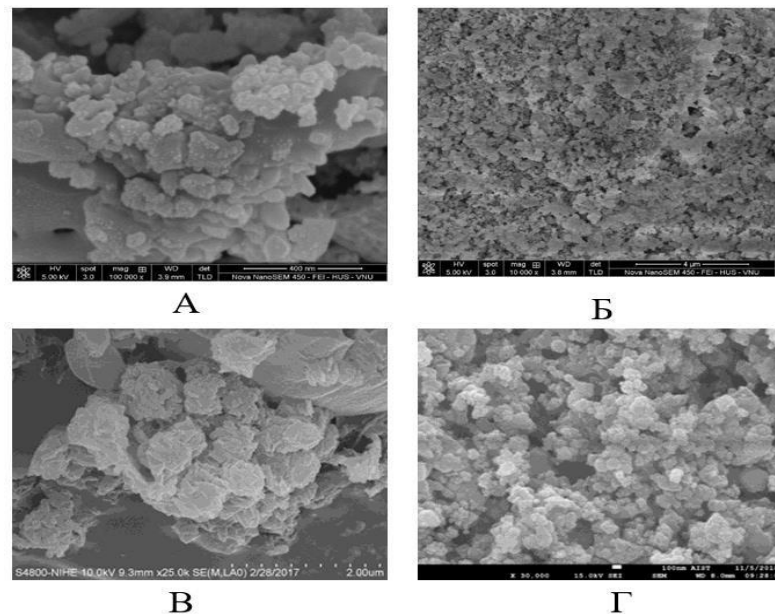


Рисунок 3.10 – Электронно-микроскопические снимки (увеличение 100000) структуры: а) ДКШ, б) ЗРШР₃; в) аэросил, г) ДКС

За счет агрегации наноразмерных частиц, их больший размер у аэросила (рис. 3.10, в).

На основании полученных экспериментальных данных, можно рекомендовать оптимальную технологическую схему получения наполнителя на основе рисовой шелухи (рис. 3.11).

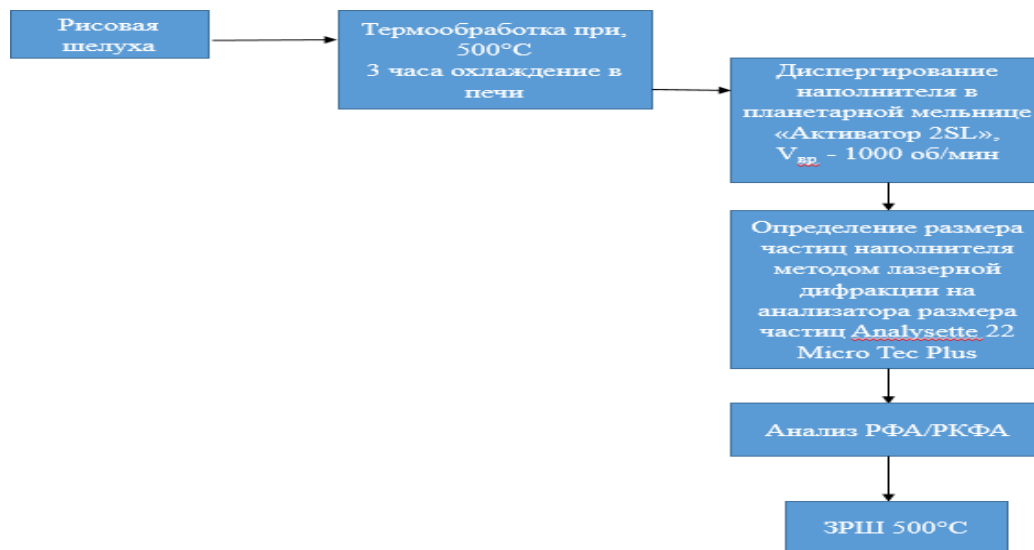


Рисунок 3.11 – Рекомендуемая технологическая схема получения наполнителя из рисовой шелухи

3.1.2 Эпоксидные композиции, наполненные силикатами на основе рисовой шелухи

Силикаты являются одними из эффективных наполнителей эпоксидных полимеров [10]. ДК, полученные из отходов растительного сырья, к тому же имеют низкую токсичность и стоимость. Их цена на порядок ниже, чем у аэросила.

В тоже время, анализ характера модифицирующего действия в эпоксидных материалах ДК из рисовой шелухи и соломы, в зависимости от способа их получения, практически отсутствует.

Мы не нашли работ по исследованию влияния агроклиматических условий выращивания риса а, следовательно, его пористости и фазового состава, на

эксплуатационные характеристики наполненных ими эпоксидных материалов. Поэтому мы сделали акцент на этих факторах при проведении испытаний.

На основе ранее проведенных исследований [100-103], была выбрана оптимальная концентрация наполнителей, получаемых переработкой отходов рисовой крупы, равная 10 мас.ч. на 100 мас.ч. ЭД-20.

Наши данные показывают, что применение всех силикатов, полученных из РШ и РС, (рис. 3.12) заметно уменьшает (до 45%) степень износа эпоксидных материалов, как и использование аэросила.

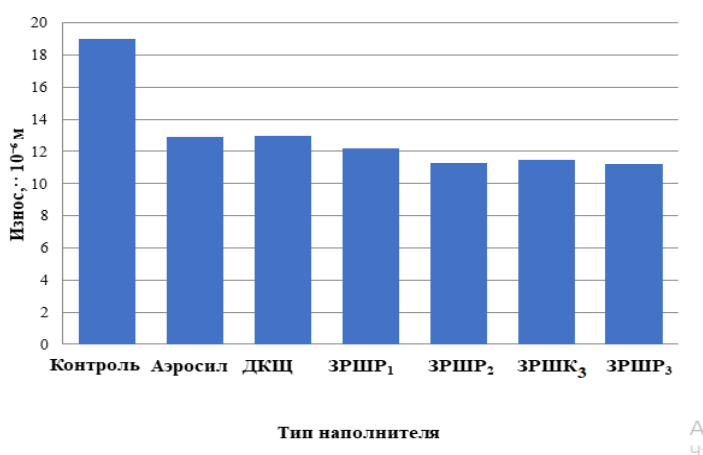


Рисунок 3.12 – Износостойкость эпоксидных материалов, наполненных 10 мас. ч. отходов рисопереработки, в сравнении с аэросилом

Температура получения ДК не влияет заметно на износостойкость эпоксидных композиций. Она больше увеличивается при наполнении ЗРШ, чем ДКЩ и аэросилом.

Следовательно, можно предположить, что силикатные наполнители аморфной структуры менее эффективны, для роста износостойкости эпоксидных материалов, чем, содержащие ДК как в аморфной, так и кристаллической фазах.

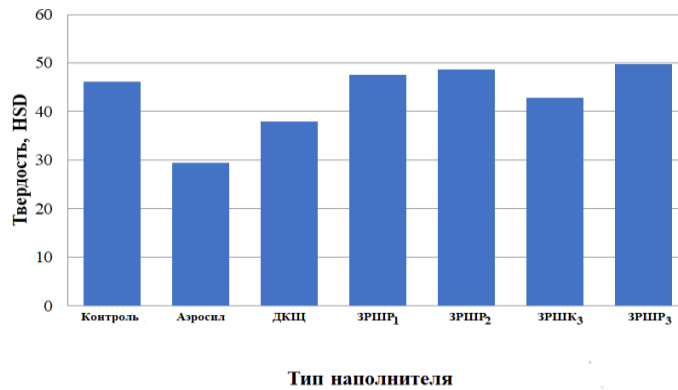


Рисунок 3.13 – Твердость эпоксидных материалов, наполненных 10 мас.ч. продуктов переработки отходов получения рисовой крупы, в сравнении с аэросилом

При этом, силикаты с аморфной структурой уменьшают твердость композиций на основе эпоксидных смол, в большей степени в случае аэросила. Это можно связать с отсутствием у этого кремнезема поверхностных силанольных групп [104].

При применении золы рисовой шелухи твердость эпоксидных материалов несколько повышается, и растет с увеличением температуры сжигания РШ (рис. 3.13).

Повышение износостойкости и твердости при наполнении эпоксидных полимеров исследованными силикатами связано с препятствиями развитию трещин твердыми частицами [105], и ростом общей жесткости.

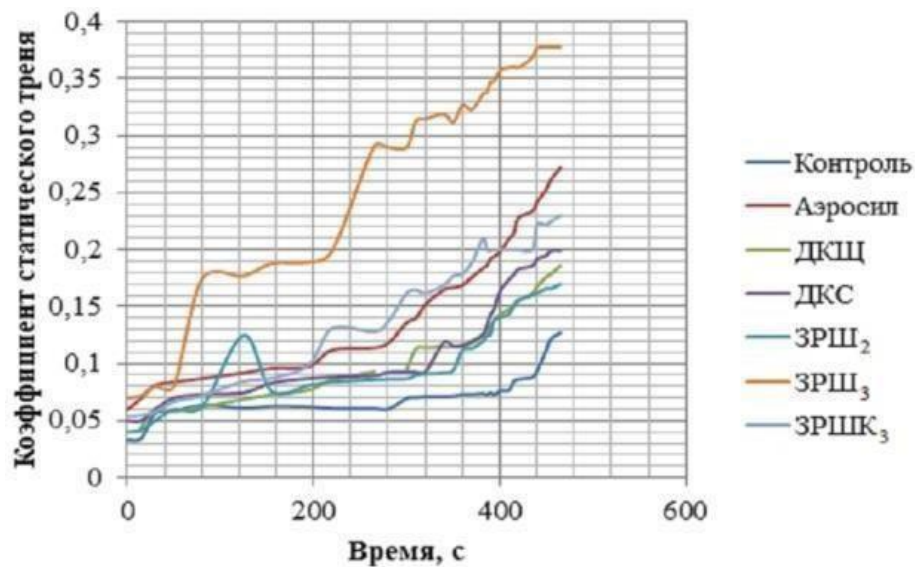


Рисунок 3.14 – Зависимости коэффициента статического трения от времени формирования контакта с отвержденными АФ-2 эпоксидными композициями

Наполнители на основе РШ и РС существенно уменьшают коэффициент статистического трения исследованных композиций (рис. 3.14 и 3.15).

Аэросил является менее эффективным для снижения этого показателя, а лучшие антифрикционные свойства обуславливает применение ЗРШР, полученной сжиганием шелухи при 500°C.

По данным литературы [95], имеется корреляция повышения износостойкости материала с уменьшением его коэффициента трения.

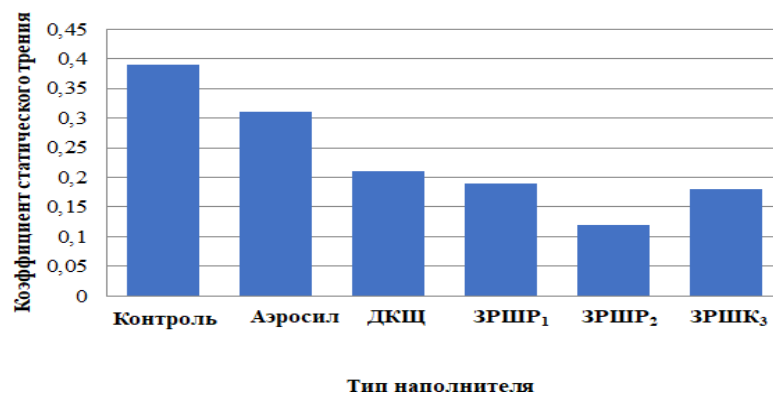


Рисунок 3.15 – Коэффициент статистического трения эпоксидных покрытий, наполненных 10 мас.ч. продуктов переработки отходов получения рисовой крупы, по сравнению с аэросилом

Следовательно, исследованные силикаты из РШ и РС можно эффективно применять для создания эпоксидных антифрикционных покрытий.

Следует отметить, что зола шелухи риса, выращенного в Конго, в меньшей степени снижает коэффициент трения эпоксидных материалов и приводит, в отличие от ЗРШР₃, к некоторому уменьшению их твердости (рис. 3.13 и 3.15). Это связано, вероятно, с ее более высокой пористостью (табл. 3.4).

Действительно, пористость структуры наполнителей заметно влияет на их модифицирующий эффект [102].

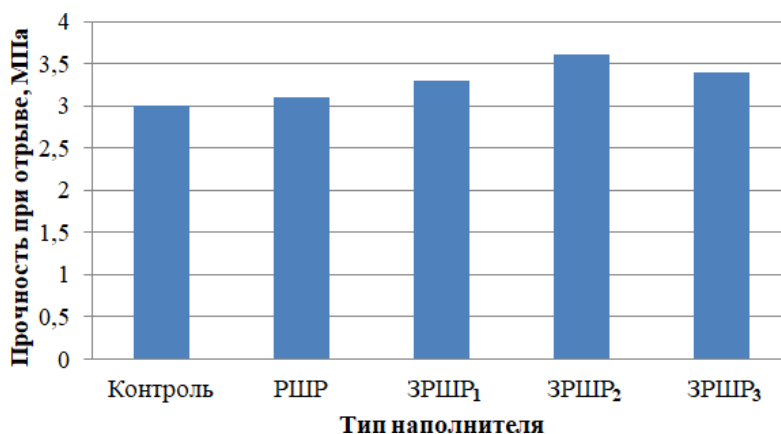


Рисунок 3.16 – Прочность при равномерном отрыве эпоксидных композиций, наполненных 10 мас.ч. золы рисовой шелухи, полученной при различных температурах

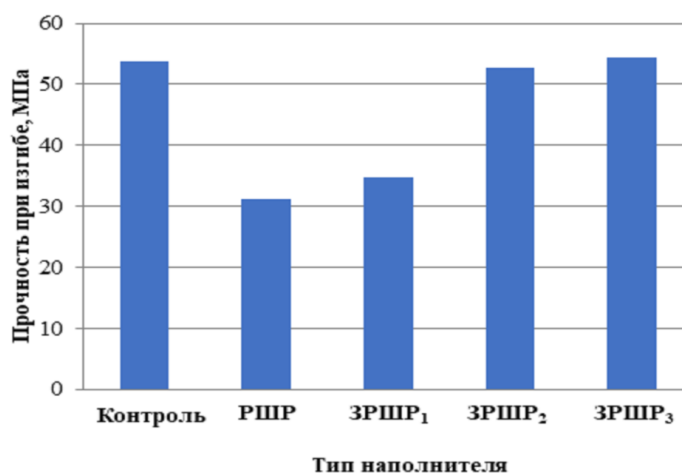


Рисунок 3.17 – Прочность при изгибе эпоксидных композиций, наполненных 10 мас.ч. ЗРШР, полученной при различных температурах

Установлено, что прочность при отрыве от стали материалов растет с повышением температуры получения золы рисовой шелухи и она выше, чем у не наполненного полимера на 13-17% (рис. 3.16).

Одновременно, прочность при изгибе наполненных ЗРШР₁, материалов падает, а ЗРШР₂ и ЗРШР₃ – на уровне базового состава (рис. 3.17).

Поскольку, сетчатая структура эпоксидных полимеров формируется в присутствии твердой поверхности кремнеземов, они должны оказывать влияние на густоту пространственной сетки, степень и скорость отверждения [106]. В табл. 3.8 показана жизнеспособность наполненных эпоксидных композиций и характеристика их сетчатой структуры.

Таблица 3.8 - Жизнеспособность наполненных эпоксидных композиций и характеристика их сетчатой структуры

п/п	Тип наполнителя*	Жизнеспособность, мин	Содержание гель-фракции, %
1	Без наполнителя	45	84,6
2	аэросил	41	91,4
3	ДКЩ	36	90,3
4	ЗРШР ₁	38	86,1
5	ЗРШР ₂	28	92,2
6	ЗРШР ₃	37	88,4
7	ЗРШК ₃	35	87,6

Примечание: Содержание наполнителя 10 мас.ч. на 100 мас.ч. ЭД-20.

Показан рост содержания гель-фракции композиций, наполненных продуктами переработки отходов получения рисовой крупы. Однако, учитывая: нерастворимость ЗРШ, ДКЩ и аэросила в ацетоне, содержание наполнителя в композиции 10 мас.ч, максимальный рост содержания гель-фракции менее, чем на 10%, можно считать, что имеет место некоторое уменьшение степени поперечного сшивания наполненных исследуемыми силикатами материалов.

Наполнители, полученные из отходов переработки риса, приводят к уменьшению жизнеспособности эпоксидных композиций, из-за активации процесса раскрытия эпоксидного кольца [107], за счет силанольных групп на поверхности исследуемых кремнеземов.

В меньшей степени рост времени гелеобразования имеет место при наполнении эпоксидных композиций аэросилом, из-за его более низкой химической активности.

Таблица 3.9 – Вязкость эпоксидных систем ЭД-20-наполнитель

Тип наполнителя	Динамическая вязкость при 25°С, мПа·с
Без наполнителя	9048
РШР	12797
ЗРШР ₁	13297
ЗРШР ₂	12352
ЗРШР ₃	11943

Примечание: Содержание наполнителя 10 мас. ч. на 100 мас. ч. ЭД-20

Как рисовая шелуха, так и ее зола закономерно повышают вязкость эпоксидных олигомеров. Этот эффект уменьшается с ростом температуры получения золы РШР. Это возможно связано с уменьшением содержания органических компонентов в составе наполнителя и со снижением его пористости, что уменьшает межфазные взаимодействия в системе [108].

Мы исследовали также релаксационные свойства материалов с наполнителями на основе отходов рисового производства методом ДМА.

Установлено, что температурные зависимости тангенса угла механических потерь не наполненных эпоксидных композиций (рис. 3.18) имеют один максимум, относящийся к α -переходу, связанному с кооперативным движением фрагментов между узлами сетки [108].

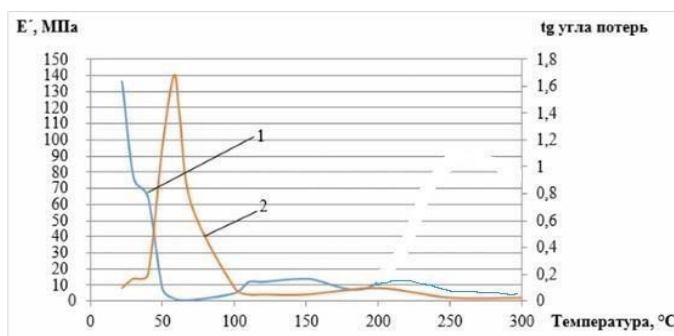


Рисунок 3.18 – Температурные зависимости динамического модуля (1) и тангенса угла механических потерь (2) эпоксидных композиций базового состава

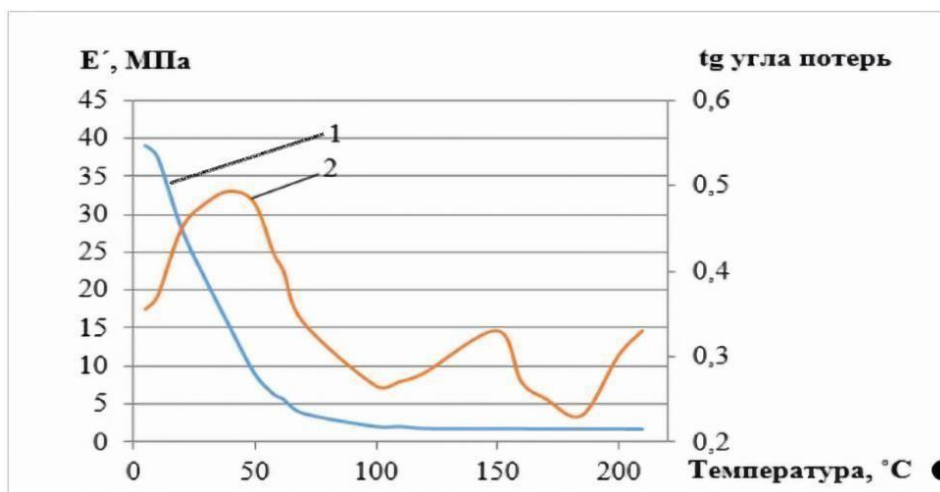


Рисунок 3.19 – Температурные зависимости динамического модуля (1) и тангенса угла механических потерь (2) эпоксидных композиций, наполненных 10 мас.ч.

ДКШ

Интенсивность главного релаксационного перехода снижается, и он сдвигается в сторону более низких температур при наполнении силикатами (рис.3.19 и 3.20).

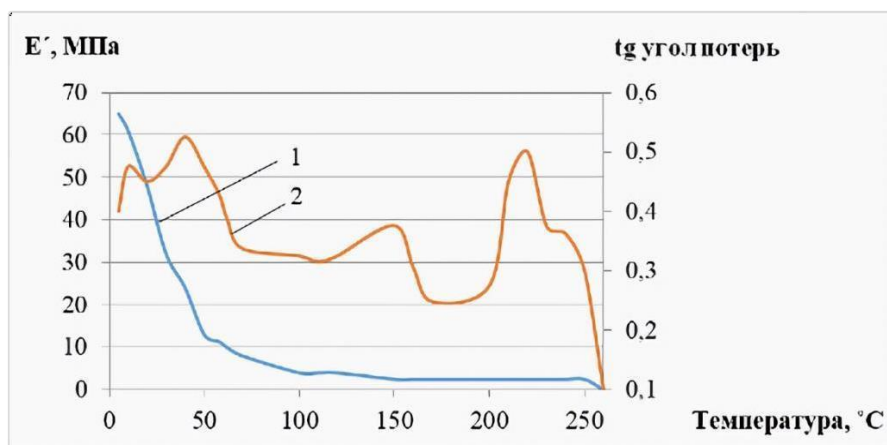


Рисунок 3.20 – Температурные зависимости динамического модуля (1) и тангенса угла механических потерь (2) эпоксидных композиций, наполненных 10 мас.ч. аэросила

Это указывает на рост молекулярной подвижности, за счет формирования в присутствии наполнителей менее плотно-сшитой сетчатой структуры эпоксидных материалов [109,110].

Как известно, в наполненных композициях образуется граничный слой, характеризующийся заторможенной молекулярной подвижностью, что приводит к появлению дополнительных высокотемпературных релаксационных (рис.3.19 и 3.20).

Интенсивность этих максимумов выше при наполнении аэросилом, по сравнению с силикатом на основе отходов рисового производства, что связано с меньшим уровнем межфазного взаимодействия. В табл. 3.10 представлены характеристики релаксационных процессов в наполненных силикатами эпоксидных композициях (содержание 10 мас.ч на 100 мас.ч ЭД-20).

Таблица 3.10 – Характеристики релаксационных процессов в наполненных силикатами эпоксидных композициях (содержание 10 мас.ч на 100 мас.ч ЭД-20)

Тип наполнителя	Температура α – перехода, °С	E' , при комнатной температуре МПа	Величина $\max \operatorname{tg} \delta$ главного релаксационного перехода
Контроль	60	80	1,7
ДКЩ	45	35	0,6
ЗРЩ ₂	40	30	0,40
Аэросил	50	55	0,55

Наполнители уменьшают значения динамического модуля эпоксидных материалов, особенно при применении ДКЩ (табл. 3.10). Это связано со снижением степени их поперечного сшивания.

Определенный вклад, вероятно, может вносить и различная пористость силикатов, влияющая на их взаимодействие с компонентами эпоксидной композиции в процессе отверждения.

Следовательно, силикаты из отходов получения рисовой крупы, можно считать более эффективными наполнителями эпоксидных полимеров, чем аэросил, из-за лучших экономических показателей, большего модифицирующего эффекта и более широкой сырьевой базы.

Технология получения ДК из рисовой шелухи и соломы определяет их фазовый и гранулометрический состав и пористость, и, следовательно, эксплуатационные характеристики наполненных ими материалов.

Большой модифицирующий эффект обеспечивает полученная при 500°C зола рисовой шелухи. Кроме того, ее получение не требует использования токсичных растворов кислот и щелочей, этот процесс меньше по длительности и трудоемкости.

3.2 Зола гречневой шелухи как наполнитель эпоксидных полимеров

3.2.1 Изучение состава и свойств гречневой шелухи и ее золы

Для получения наполнителей эпоксидных полимеров определенный интерес представляет также шелуха гречихи, минеральная часть которой содержит оксиды калия, кальция и магния, а также диоксид кремния [111].

Таблица 3.11 – Содержание минеральных компонентов в составе золы гречневой и рисовой шелухи, полученных при различных температурах

Наполнитель	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn
ЗГШ ₁	-	9,59	0,75	2,10	3,21	1,87	1,96	61,17	20,18	1,13	1,50	0,30	0,99
ЗГШ ₂	0,25	10,65	0,32	1,93	3,51	1,78	1,34	65,63	18,46	0,56	1,54	0,5	0,06
ЗГШ ₃	0,33	11,51	0,55	1,81	3,2	1,77	1,26	67,04	18,57	0,7	1,42	0,8	0,02

В составе ЗГШ содержатся значительные количества магния (табл. 3.11), примерно в 10 раз больше, чем в ЗРШР (табл. 3.3). Содержание калия в составе золы гречневой шелухи примерно в 6 раз больше, чем в рисовой, а кальция примерно в 5 раз. В тоже время содержание кремния в ЗГШ более, чем на порядок меньше, чем в ЗРШР (табл. 3.3 и 3.11).

Таким образом, элементный состав рисовой и гречневой шелухи значительно отличается, что естественно, должно влиять на их модифицирующее действие в эпоксидных композициях.

Зола гречневой шелухи имеет волокнистую структуру (рис. 3.21), с большим количеством анизодиаметричных частиц с неправильной вытянутой формой.



Рисунок 3.21 – Электронно-микроскопический снимок ЗГШ, полученной при 350°C (увеличение 10 000)

Такой микрорельеф структуры, согласно литературным данным [112], должен способствовать микроармирующему эффекту ЗГШ при наполнении ей эпоксидных материалов.

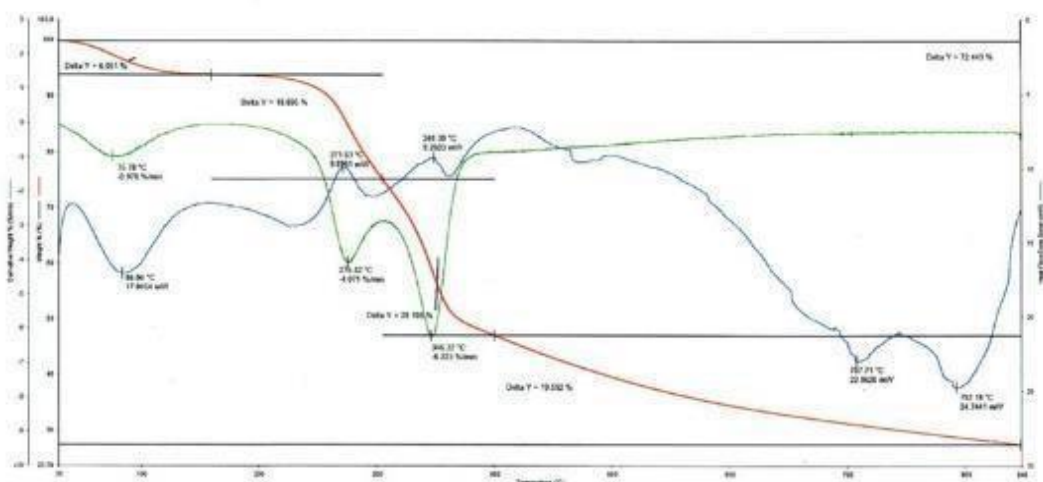


Рис. 1 – Термодинамические кривые ТГ-ДТТ, ДТА образца №2. (красная кривая – ТГ-кривая, зеленая – ДТТ-кривая, синяя – ДТА-кривая)

Рисунок 3.22 – ТГА и ДТА кривые гречневой шелухи

На ДТА кривых (рис. 3.22) гречневой шелухи, аналогично РШР, обнаружены эндотермический эффект при температуре 84°C, связанный с удалением адсорбированной влаги в количестве 6,1%, и дуплетный экзоэффект с максимумами при 271°C и 348°C, обусловленный термическим разрушением

целлюлозы и лигнина [103]. Полное разложение ГШ имеет место до 800°C.

Дифрактограммы образцов гречневой шелухи, полученные методом РКФА, представлены широкими, неявными пиками, то есть она содержит в основном, так называемую рентгеноаморфную фазу (рис. 3.23). В составе ГШ выделить кристаллические фазы не представляется возможным.

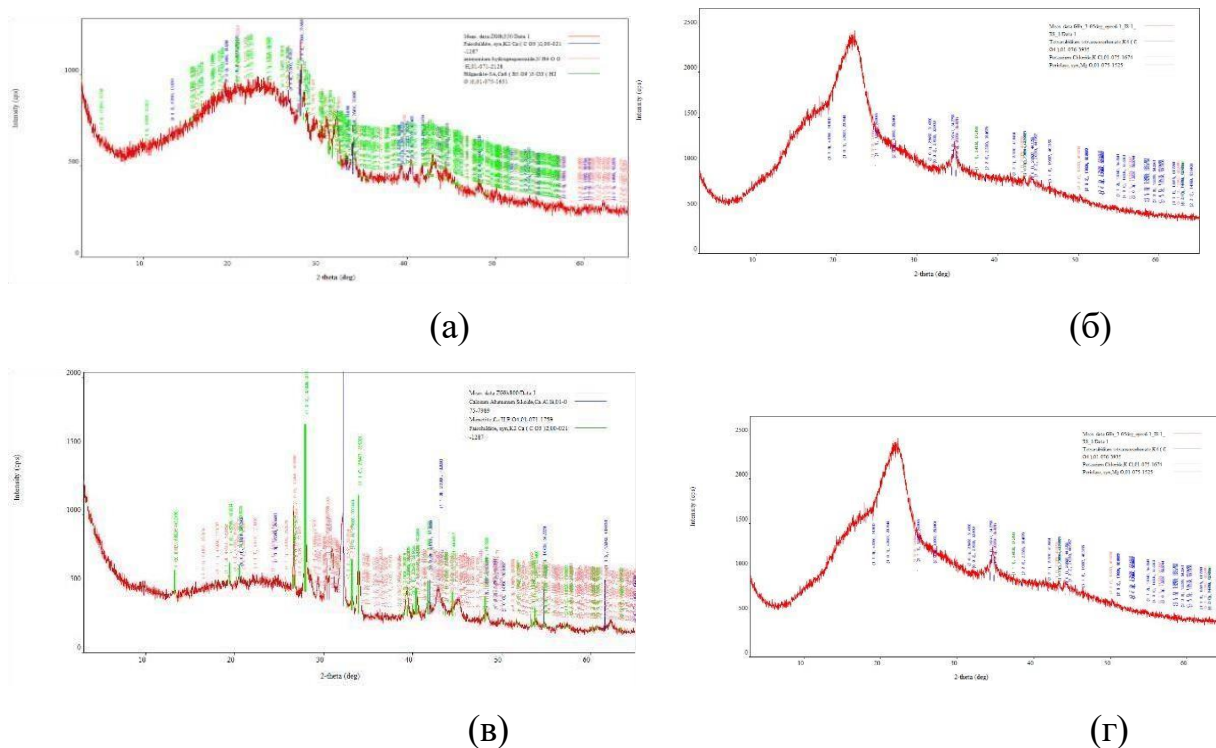


Рисунок 3.23 – Дифрактограммы, полученные методом РКФА гречневой шелухи (а) и ее золы ЗГШ₁ (б), ЗГШ₂, (в), ЗГШ₃ (г)

В фазовом составе золы гречневой шелухи обнаружены кристаллический фэйрчильдит-одна из модификаций карбоната калия, оксид магния, хлорат калия (белое кристаллическое вещество), гидроортофосфат кальция, который образует кристаллогидрат, а также карбонат магния, имеющий тригональную кристаллическую структуру (рис. 3.23).

Таким образом, ЗГШ содержит, преимущественно кристаллические компоненты.

Площадь удельной поверхности пор золы ГШ выше, чем у исходной шелухи, и закономерно растет (до 3-5 раз) с повышением температуры ее получения (табл.3.12). Это может быть связано с тем, что по данным работы [113], при

сжигании ГШ, выделяются летучие продукты ее разложения, основными из которых являются водород, метан, оксид и диоксид углерода.

Размер пор ГШ и ее золы определить не представляется возможным, то есть диаметр их микропор меньше разрешающей способности используемого нами прибора (3нм).

Таблица 3.12 – Площадь удельной поверхности пор золы ГШ и ее маслосемкость

Наполнитель	Площадь удельной поверхности пор по БЭТ, м ² /г	Маслосемкость г/г	Содержание углерода, %
ГШ	0,146	48,6	65,2
ЗГШ ₁	0,719	53,4	56,7
ЗГШ ₂	1,045	61,2	54,6
ЗГШ ₃	3,564	68,3	41,3

Содержание углерода снижается с повышением температуры получения ЗГШ, как и в случае ЗРШР (табл. 3.12). Однако степень изменения этого показателя меньше, а остаточное содержание органической фазы в золе гречневой шелухи выше, чем в рисовой.

Следовательно, сжигание органических компонентов в шелухе риса и гречихи происходит разным образом, возможно, из-за отличающегося соотношения целлюлозы и лигнина, а также большего их общего количества (табл. 3.12 и рис. 3.8).

Маслосемкость ЗГШ, в отличие от ЗРШ, повышается с ростом температуры сжигания шелухи гречихи (табл. 3.12), из-за увеличения ее пористости.

То есть, аналогично ЗРШР, характер изменения маслосемкости и пористости продуктов переработки гречневой шелухи одинаковый.

Маслосемкость ЗГШ больше зависит от ее пористости, чем от содержания углерода.

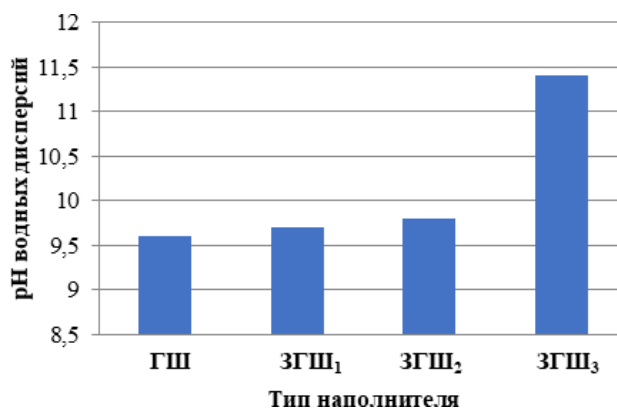


Рисунок 3.24 – рН водных дисперсий гречневой шелухи и ее золы, полученной при различных температурах сжигания

У шелухи гречихи щелочная природа поверхности, из-за относительно большого содержания оксида калия. Зола шелухи гречихи, аналогично ЗРШР, также характеризуется значениями рН более 9 (рис. 3.24). При этом, у образца, полученного при температуре сжигания 800⁰С, этот показатель выше, чем у всех исследованных продуктов переработки РШК и РШР.

Кривые распределения по размерам частиц ЗГШ имеют один максимум (рис.3.25), как у ЗРШР (рис. 3.9). Однако, их вид несколько различается, в зависимости от температуры сжигания шелухи.

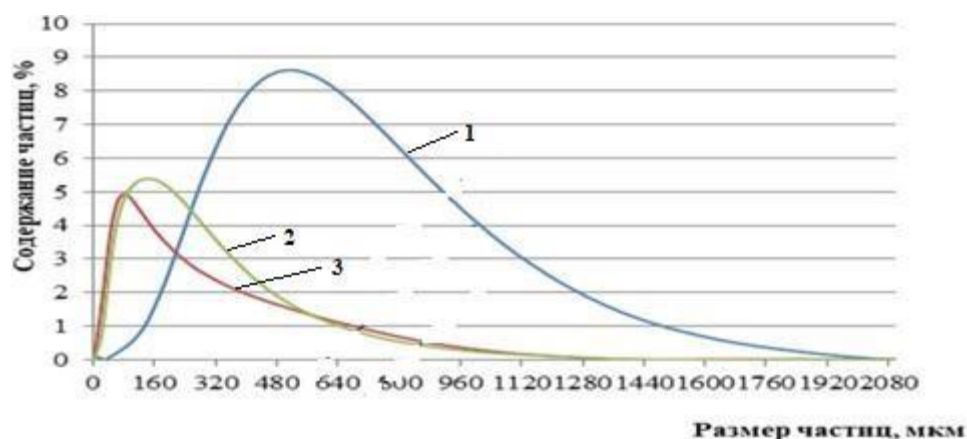


Рисунок 3.25 – Кривые распределения по размерам частиц 1 – ЗГШ₁, 2– ЗГШ₂, 3 – ЗГШ₃

У ЗГШ₁ описываемая кривая более широкая, что указывает на менее однородный гранулометрический состав. Для золы, полученной при более высоких

температурах, кривые распределения частиц по размерам более узкие и средний размер меньше.

Следовательно, с ростом температуры получения ЗГШ закономерно снижается размер ее частиц и повышается однородность структуры.

Важно подчеркнуть, что средний размер частиц ЗГШ примерно на порядок больше (150-550 мкм), чем у золы шелухи риса (рис. 3.25 и 3.9).

Отходы от механической очистки и сортировки зерна гречихи и продукты их переработки практически не изучены в качестве модифицирующих добавок эпоксидных композиций. Полученные нами результаты показывают, что ГШ и ее зола, за счет наличия на их поверхности гидроксильных групп [114,115], ускоряют процесс отверждения олигомеров, то есть уменьшают жизнеспособность наполненных эпоксидных композиций (рис. 3.26).

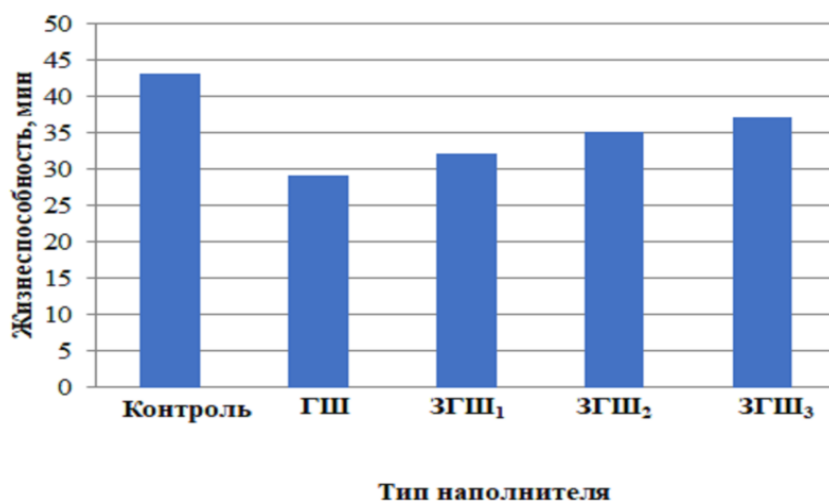


Рисунок 3.26 – Жизнеспособность эпоксидных композиций, наполненных 10 мас.ч. золы, полученной при различных температурах сжигания гречневой шелухи

Гречневая шелуха и ее зола повышают вязкость эпоксидных композиций. Причем, с ростом температуры получения золы ГШ вязкость систем эпоксидолигомер - наполнитель закономерно уменьшается (табл. 3.13). Это возможно связано с увеличением пористости ЗГШ.

Таблица 3.13 – Вязкость бинарных систем эпоксидная смола – гречневая шелуха и ее зола

Тип наполнителя	Динамическая вязкость при 25°С, мПа·с
ГШ	11008
ЗГШ ₁	12142
ЗГШ ₂	10493
ЗГШ ₃	10185

Примечание: содержание наполнителя 10 мас.ч. на 100 мас.ч. ЭД-20

При наполнении РШР и ее золой вязкость эпоксидных систем выше, чем при применении производных ГШ.

3.2.2 Эпоксидные композиции, наполненные золой гречневой шелухи

Нами установлено, что все изученные образцы ЗГШ повышают износостойкость эпоксидных композиций. Степень износа экстремально зависит от концентрации ЗГШ, достигая минимальных значений при содержании этого наполнителя 10 мас.ч. (табл. 3.14). Описанный эффект повышения износостойкости растет с увеличением температуры получения золы гречневой шелухи и достигает 37% (табл. 3.15).

Таблица 3.14 –Износостойкость эпоксидных композиций, наполненных разными количествами ЗГШ

Концентрация наполнителя, мас.ч на 100 мас.ч ЭД-20	ЗГШ ₁	ЗГШ ₂	ЗГШ ₃
5	17,0	16,01	14,39
10	13,5	12,5	11,9
15	14,5	13,22	12,19
20	14,9	14,37	13,18

Наполнители, полученные на основе гречневой шелухи, снижают коэффициент статистического трения эпоксидных покрытий (табл. 3.14), максимально на 50%, то есть значительно улучшают их антифрикционные

свойства.

Таблица 3.15 – Эксплуатационные характеристики эпоксидных композиций, наполненных 10 мас.ч ГШ и ее золы

№ образца	Износ, $\times 10^{-6}$ м	Твердость, HD	Коэффициент статического трения
Контроль	19,0	46,01	0,39
ЗГШ ₁	13,5	38,86	0,28
ЗГШ ₂	12,5	43,22	0,19
ЗГШ ₃	11,9	47,37	0,18

В тоже время, твердость эпоксидных материалов несколько уменьшается при наполнении, как ЗГШ₁, так и ЗГШ₂ (табл. 3.15). Незначительный рост этого показателя имеет место только при применении ЗГШ₃.

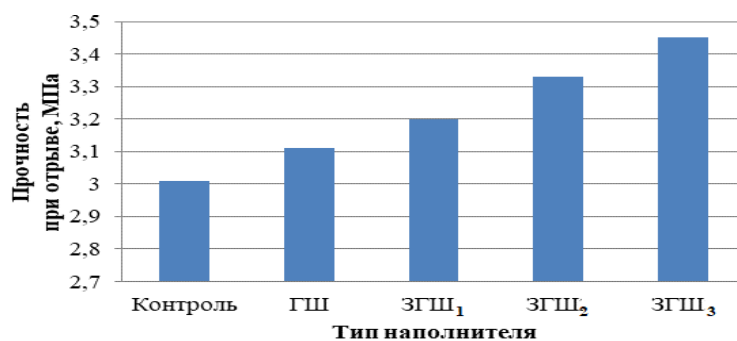


Рисунок 3.27 – Прочность при равномерном отрыве от стали эпоксидных композиций, наполненных 10 мас.ч. ЗГШ, полученной при различных температурах

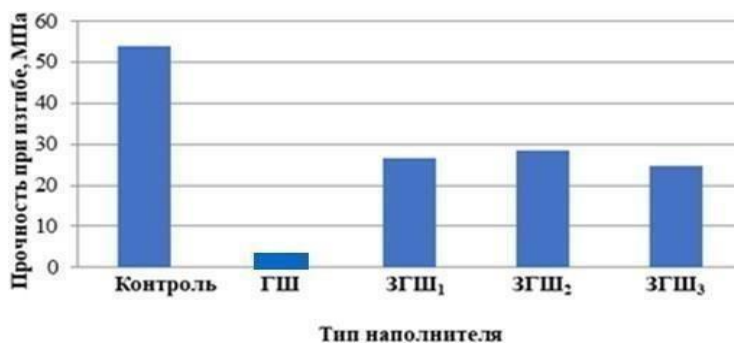


Рисунок 3.28 – Прочность при изгибе эпоксидных композиций, наполненных 10 мас.ч. золы, полученной при разных температурах сжигания ГШ добавить

Адгезионная прочность (при отрыве от стали) наполненных ГШ и ЗГШ эпоксидных материалов растет (рис. 3.27), по сравнению с базовым составом, и увеличивается при повышении температуры получения золы, на 13%.

При этом, прочность при изгибе значительно ниже, чем у не наполненного полимера (рис. 3.28).

Зола гречневой шелухи, полученная при различных температурах, снижает содержание гель-фракции наполненных ей эпоксидных материалов (рис. 3.29). Причем, с ростом температуры сжигания ГШ величина этого эффекта закономерно уменьшается.

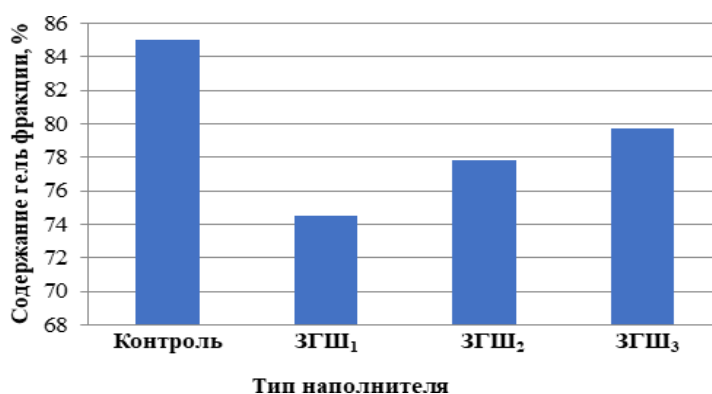


Рисунок 3.29 – Содержание гель фракции в эпоксидных композициях, наполненных 10 мас.ч. золы шелухи гречихи

Таким образом, наиболее эффективно использовать в качестве наполнителя эпоксидных материалов ЗГШ, полученную при 800°C.

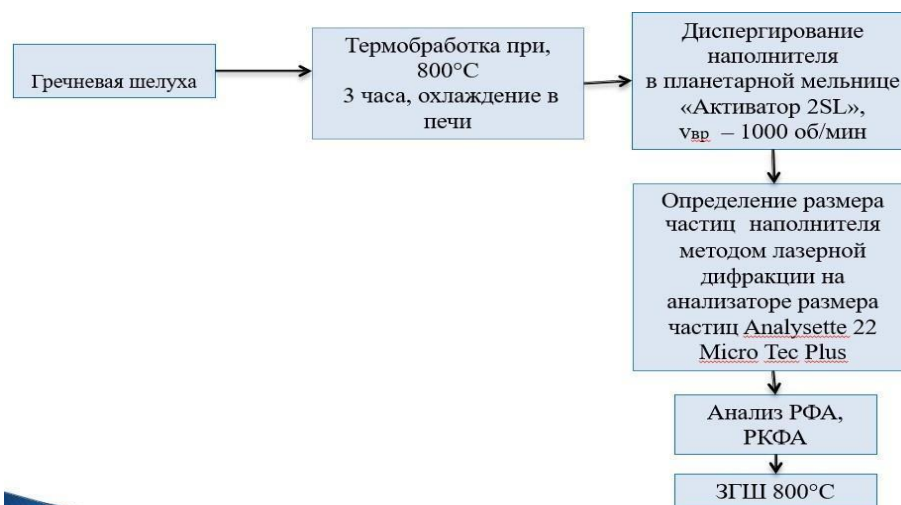


Рисунок 3.30 – Оптимальная технологическая схема получения золы гречневой шелухи

Это может быть связано, как с уменьшением содержания органической фазы в составе золы шелухи гречихи (табл. 3.12), так и с активацией процесса раскрытия эпоксидного кольца, за счет присутствия на поверхности ЗГШ активных гидроксилсодержащих групп, оказывающих каталитический эффект [112].

Таким образом, оптимально получать золу гречневой шелухи, при 800°C, что обеспечивает более полное отверждение наполненного материала и комплекс его эксплуатационных показателей [115].

В целом, зола гречневой шелухи оказывает меньший модифицирующий эффект в эпоксидных композициях, по сравнению с ЗРШ [114].

Это может быть связано с преимущественно кристаллической структурой ЗГШ, большим содержанием остаточной органической фазы и размером частиц, а также во много раз меньшей пористостью, относительно золы рисовой шелухи.

Кроме того, можно предположить, что содержащиеся в составе ЗГШ калийсодержащие соединения обладают более низкой эффективностью, как наполнители, по сравнению с кремнийсодержащими продуктами.

В тоже время применение ЗГШ в качестве наполнителя расширяет возможности рациональной утилизации шелухи гречихи и эффективно для улучшения ряда эксплуатационных показателей эпоксидных полимеров, в частности, получения антифрикционных износостойких покрытий с высокой адгезионной прочностью.

Кроме того, исходя из транспортной составляющей стоимости наполнителей, ЗГШ интересна для многих регионов нашей страны, выращивающих гречиху, и не имеющих, ввиду климатических условий, посевов риса.

ГЛАВА 4 ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИОПСИДА, ПОЛУЧЕННОГО НА БАЗЕ ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ, В СРАВНЕНИИ С ПРИРОДНЫМ ДИОПСИДОМ СОДЕРЖАЩИМ НАПОЛНИТЕЛИ, И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ ИМИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

4.1 Состав и свойства синтетического и природного диопсида содержащих наполнители

Диопсид представляет определенный интерес в качестве экологичного наполнителя полимерных материалов, так как обладает высокими электрофизическими и прочностными характеристиками, а также кислотостойкостью [116]. В тоже время в литературе публикации по использованию его как наполнителя полимеров крайне ограничены, в отличие от синтетического и природного силикатов кальция [117]. Хотя, диопсид может больше, чем волластонит, увеличить твердость и снизить горючесть наполненных им композитов [69,73], из -за наличия в его составе оксидов магния [118].

Ввиду ограниченности и дороговизны добычи природного диопсида в нашей стране, и сложности его обогащения [118], одновременно с потребностью Российского рынка в этом КМС [90], актуально его синтезировать на базе доступного отечественного сырья.

Особенно перспективно применение для синтеза диопсида отходов зернопереработки, например, ЗРШ, успешно использованной многими авторами для синтеза волластонита [32,34].

В зарубежной литературе [76] мы нашли единственную публикацию по получению диопсида на основе ЗРШ. В этой работе [] синтез диопсида проводился золь-гель методом, а в качестве источника оксида кальция была использована яичная скорлупа, которую обрабатывали специальным образом.

Инженером Наноаналитика Твердовым И.Д. были получены методом твердофазного синтеза [91] и любезно предоставлены нам для исследований

образцы диопсид содержащих наполнителей на основе ЗРШР₂ и доломита, с использованием, для снижения температуры реакции спекания, порошка борной кислоты, в качестве плавня.

Методом количественного рентгенографического анализа (рис. 4.1-4.3) был определен фазовый состав (табл. 4.1) образцов диопсид содержащего наполнителя, синтезированных при температуре 1100°C в течении 3 часов, на основе сплавления смеси взятых при различных соотношениях золы рисовой шелухи и доломита.

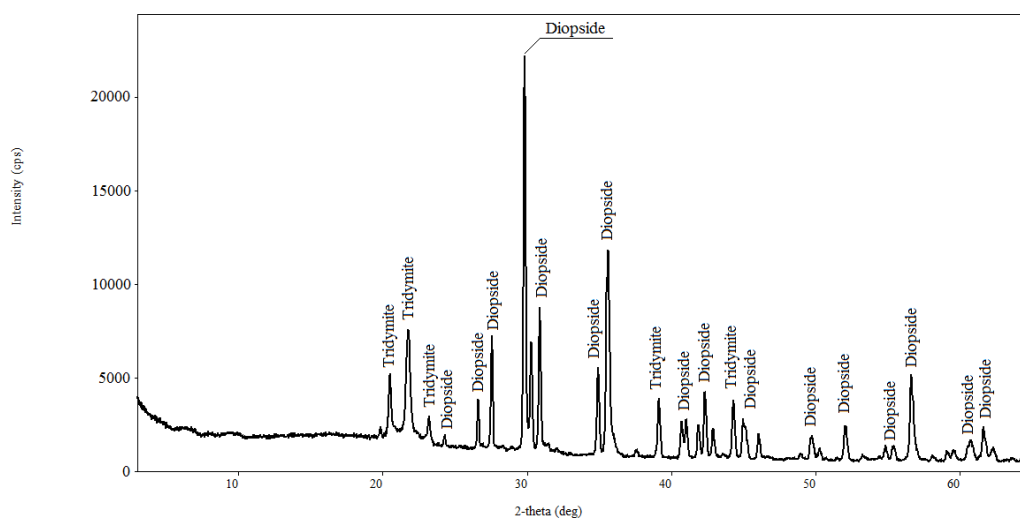


Рисунок 4.1 – РКФА-спектр образца диопсид содержащего наполнителя, полученного из смеси с содержанием ЗРШР₂- 47,5%: доломита 47,5%, борной кислоты 5%

Полученные образцы содержат преимущественно диопсид, а в качестве примесей кристаллические кремнеземы - тридимит и кристобалит (табл. 4.1). Максимальное количество целевого компонента (диопсида) содержит образец, полученный при существенном избытке доломита (табл. 4.1).

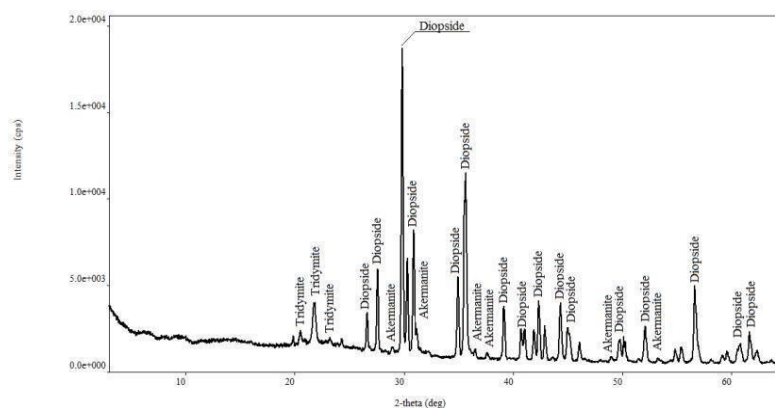


Рисунок 4.2 – РКФА-спектр образца диопсид содержащего наполнителя, полученного из смеси с содержанием ЗРШР₂-33,2%: доломита 61,8%, борной кислоты 5%

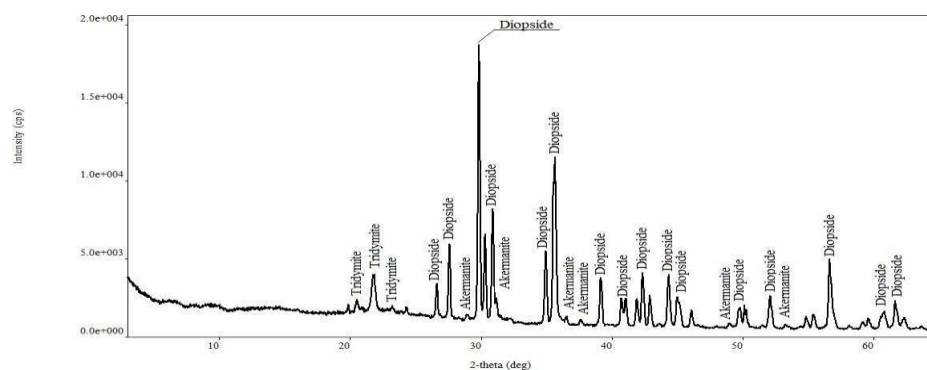


Рисунок 4.3 – Дифрактограмма образца диопсид содержащего наполнителя, синтезированного на основе смеси, содержащей ЗРШР₂ - 38 %, доломита -67 %, борной кислоты - 5 %

Таблица 4.1 – Фазовый состав синтетического диопсид содержащего наполнителя, полученного при разных соотношениях ЗРШР₂: доломит в присутствии 5 % борной кислоты, как плавня

Содержание ЗРШР ₂ , %	47,5	33	38
Содержание доломита, %	47,5	62	57
Состав полученного наполнителя, %	Диопсид – 65, Тридимит – 35	Диопсид – 98, Тридимит – 1, Кристобалит – 1	Диопсид – 71, Тридимит – 24, Кристобалит – 4

Для сравнения нами изучался природный диопсидовый концентрат (ПД), фазовый состав которого, определенный на основе РКФА анализа (рис. 4.4), представлен в табл. 4.2.

В природном минерале содержание диопсида на порядок ниже, чем в синтезированном на основе ЗРШ (табл. 4.1 и 4.2). В его составе преобладают доломит и кальцит, которые также могут представлять самостоятельный интерес как наполнители полимеров.

Так в работе [119] показано, что использование доломита, в сочетании с углеродными нанотрубками, в качестве наполнителя эпоксидных смол, может улучшить свойства (прочность при растяжении и модуль упругости) композиционного материала на их основе.

Кальцит (карбонат кальция), который кристаллизуется в тригональной системе, тоже является перспективным наполнителем эпоксидных композитов, повышающим их прочность при различных видах деформации [120].

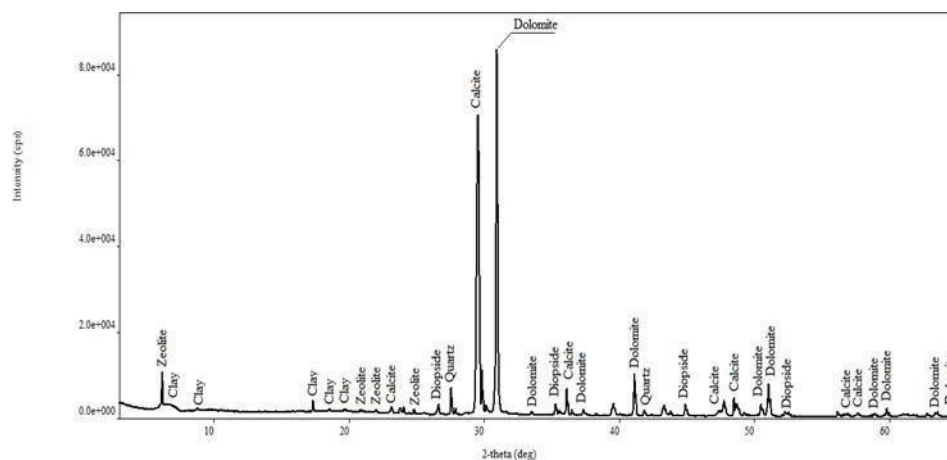


Рисунок 4.4 – РКФА спектр природного диопсидового концентрата

Наличие в ПД одновременно доломита и карбоната кальция, может, в принципе, обеспечить определенный синергический эффект, при применении его в качестве наполнителя.

Таблица 4.2 – Фазовый состав природного диопсидового концентрата

Фазовый состав	Содержание, % масс.
Доломит	47
Кальцит	36
Диопсид	8
Глинистые минералы	7
Цеолит	1
Кварц	1

В ПД, как показал элементный анализ (табл. 4.3), по сравнению с СД, больше кремния, железа и, особенно, магния. Несколько ниже у него содержание алюминия.

Таблица – 4.3 Элементный состав синтетического и природного диопсида

Наполнитель	Содержание элементов, %										
	Ca	Si	O	Mg	Al	Fe	K	S	Mn	Na	Cl
СД	5,96	3,98	2,02	9,67	7,61	1,14	1,12	0.92	0.921	0.62	0.05
ПД	5,03	6,70	1,35	25,21	5,30	2,80	0,02	0.61	-	0.17	0.07

Общий объем пор как природного, так и синтетического диопсида значительно меньше, чем у рисовой шелухи, и на порядок ниже, чем у ее золы (табл. 4.4), на основе которой СД получен. Средний диаметр пор СД примерно на уровне ЗРШК. Микропоры у синтетического диопсида не фиксируются.

Экспериментальные данные показали, что природный диопсид содержащий наполнитель имеет в три раза больший общий объем пор и примерно в два раза большую их удельную поверхность, чем синтетический диопсид (табл. 4.4). В тоже время средний диаметр пор несколько больше у синтетического наполнителя на основе золы рисовой шелухи.

Таблица 4.4 – Пористость синтетического и природного диопсид содержащих наполнителей

	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Общий объем мезопор по ВЈН, см ³ /г	Средний диаметр мезопор по ВЈН, нм	Объем микро- пор по t- методу, см ³ /г	Площадь микропор по t- методу, м ² /г
ПД	1,86	0,003	3,89	н/о*	0,47
СД	0,614	0,001	4,11	н/о*	н/о

Примечание: н/о* – не обнаружено

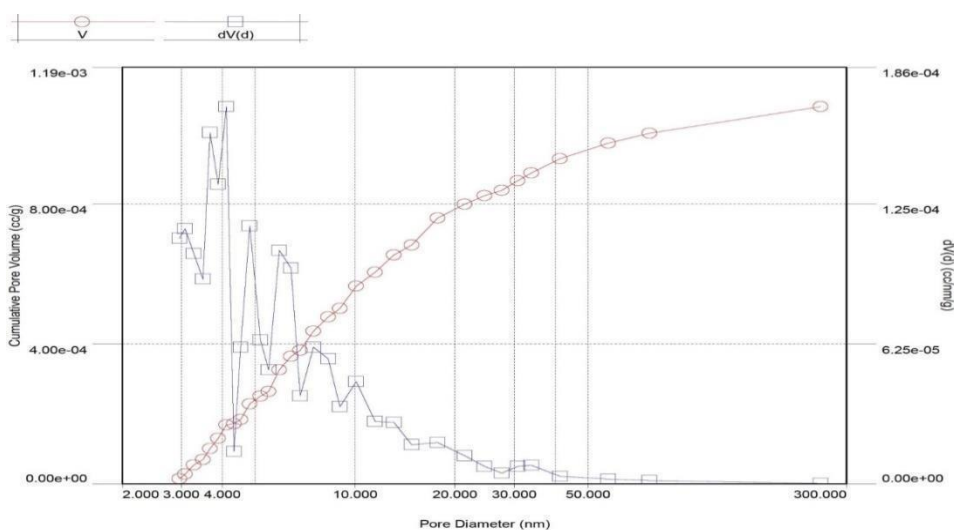


Рисунок 4.5 – Распределение кумулятивного объема пор синтетического диопсида методу ВЈН

Кривая распределения пор СД по размерам имеет полимодальный характер (рис. 4.5), основное количество пор имеет диаметр в пределах от 3 до 20 нм, и большинство их 4-6 нм. Есть отдельные поры размером 20-40 нм.

Таблица 4.5 Свойства синтетического и природного диопсида содержащего наполнителя

Наполнитель	Маслоемкость, г\г	pH поверхности
Синтетический диопсид (СД)	66,9	8
Природный диопсид (ПД)	82,3	10

pH водных дисперсий СД близок к нейтральным значениям (табл. 4.5), так как при его синтезе, мы применяли борную кислоту. В тоже время природный минерал имеет щелочную природу поверхности.

Маслоемкость кальций магниевых силикатов, как природного, так и синтетического, существенно ниже (табл. 4.5), чем у ЗРШР, полученной при различных температурах сжигания шелухи (табл. 3.6). Это обусловлено более низкой пористостью и отсутствием у СД органической фазы.

В тоже время величина этого показателя соизмерима с маслоемкостью золы гречневой шелухи (табл. 3.12), которая имеет близкую к диопсиду удельную поверхность пор, но содержит большое количество органической фазы. Это еще раз подтверждает наше предположение о преимущественном вкладе пористости в маслоемкость наполнителей.

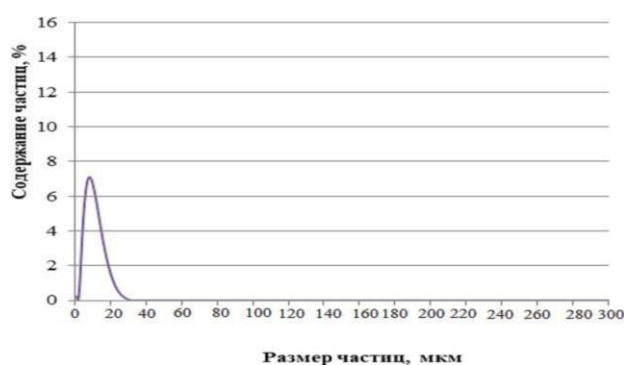


Рисунок 4.6 – Характер распределения частиц СД по размерам

Синтезированный диопсид содержащий наполнитель имеет довольно равномерную структуру, на что указывает унимодальное, относительно узкое распределение его частиц по размерам (рис. 4.6). СД имеет диаметр частиц от 10 до 30 мкм, с максимальным их количеством с размером 10 мкм (рис. 4.6).

Следовательно дисперсность диопсид содержащего наполнителя значительно выше, чем золы шелухи риса (рис. 3.9), на основе которой он синтезирован. Средний размер частиц ПД 60-70 мкм, что существенно больше, чем у СД.

4.2 Эпоксидные материалы с диопсидом содержащими наполнители

Публикаций, посвященных наполнению диопсидом эпоксидных композиций, мы не нашли, ни в отечественной, ни в зарубежной литературе.

Полученные нами данные [121] свидетельствуют о том, что как природный, так и синтезированный диопсид содержащие наполнители закономерно снижают износ (максимально до 39%) и коэффициент статического трения (максимально до 59%) эпоксидных композиций при всех исследованных соотношениях компонентов (табл. 4.6).

Таблица 4.6 – Зависимость износа и коэффициента трения от содержания синтетического (в числителе) и природного (в знаменателе) диопсида в эпоксидных композициях

Содержание наполнителя, мас. ч.	Износ $\times 10^{-6}$, м		Коэффициент трения	
Контроль	17,7		0,438	
	ПД	СД	ПД	СД
5	16,2	15,8	0,431	0,311
10	13,4	12,5	0,328	0,270
15	12,7	11,0	0,287	0,211
20	11,8	10,8	0,213	0,172
25	11,4	10,8	0,186	0,179

При этом, больший эффект оказывает СД, чем ПД, из-за более высокого содержания в его составе диопсида.

Зависимости коэффициента статического трения от времени формирования контакта для покрытий, наполненных синтетическим диопсидом, имеют практически одинаковый характер, не зависимо от содержания кальций магниевого силиката (рис. 4.7).

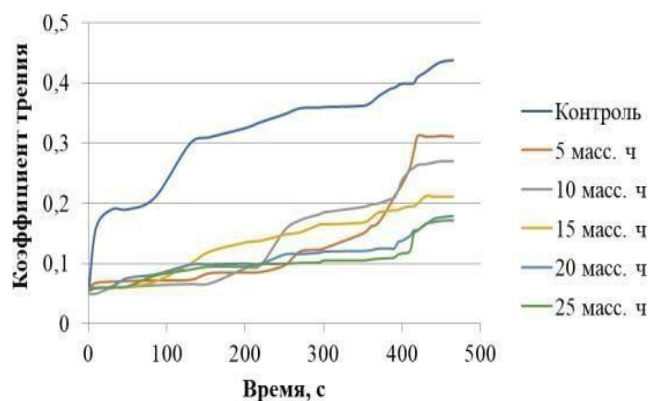


Рисунок 4.7 – Временная зависимость коэффициента трения эпоксидных композиций, наполненных диоксидом

Наши данные показывают, что СД и ПД, при применении их в качестве наполнителей, улучшает антифрикционные свойства материалов.

По литературным данным, за это ответственны оксиды металлов, образующие металлические мостики, отводящие тепло, образующееся в процессе работы металлополимерных подшипниковых пар трения [122].

Важно отметить, что СД обеспечивает лучшие антифрикционные свойства материалов, чем волластонит [36,41]. Это обусловлено высоким содержанием в составе КМС оксидов магния, имеющих большую теплопроводность [123, 124], чем ДК.

Таким образом, диоксид играет роль наполнителя, опосредованно влияющего на трение через формирование в полимерном связующем более износостойкой структуры.

Твердость наполненных ПД и СД эпоксидных композиций экстремально зависит от концентрации наполнителей с максимумом при 10-15 мас.ч. При этом, несколько большие значения этого показателя достигаются при применении синтетического диоксида содержащего наполнителя, который в большей степени увеличивает данный показатель по сравнению с ПД (рис. 4.8). Это различие можно связать с твердостью самих исследуемых наполнителей.

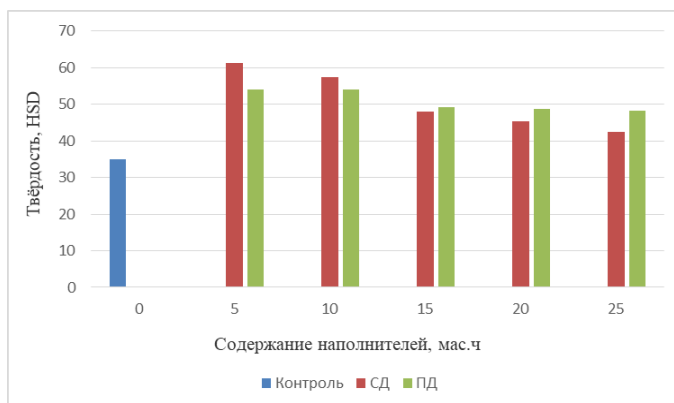


Рисунок 4.8 – Твердость эпоксидных композиций, наполненных природным и синтетическим диопсид содержащими наполнители

Так, твердость по Моосу, входящих в состав ПД в больших количествах таких минералов, как доломит- порядка 3,5-4 и кальцит - 3, в то время как диопсида, являющегося основным компонентом СД- 5.5-6. Это, возможно, и является причиной большей твердости эпоксидных композиций, наполненных СД, преимущественно содержащим диопсид.

Свой вклад вносит, вероятно, и меньшая пористость СД, и существенно меньший средний размер его частиц [121].

Кроме того, синтетический и природный диопсид, при концентрациях больше 15 мас.ч., увеличивают адгезионную прочность эпоксидных покрытий на 20% (табл. 4.7).

Таблица 4.7 – Прочность при изгибе и равномерном отрыве от стали и алюминия эпоксидных композиций, наполненных природным и синтетическим диопсидом содержащими наполнители

№ п/п	Образец, масс. ч.	Прочность при отрыве, МПа				Прочность при изгибе, МПа	
		от стали		от алюминия			
1	Контроль	3,02		0,72		53,78	
		ПД	СД	ПД	СД	ПД	СД
2	5	3,10	3,18	0,49	0,43	62,6	63,68
3	10	3,26	3,37	0,38	0,36	66,4	68,06
4	15	3,55	3,62	0,27	0,24	60,9	63,25
5	20	2,16	2,43	0,22	0,27	49,15	41,09
6	25	1,97	1,51	0,19	0,17	40,08	41,49

Прочность при изгибе (табл. 4.7) наполненных СД эпоксидных композиций растет на 36%, в этом интервале степеней наполнения.

Содержание гель-фракции с повышением количества наполнителя несколько растет (рис. 4.9), однако, этот рост меньше, чем концентрация нерастворимого природного и синтетического диопсида в композиции.

Закономерно растет и жизнеспособность наполненных композиций при повышении содержания СД и ПД, увеличиваясь более, чем в 1,5 раза (рис. 4.10). Это связано с уменьшением молекулярной подвижности полимера, за счет адсорбционного взаимодействия с поверхностью диопсида.

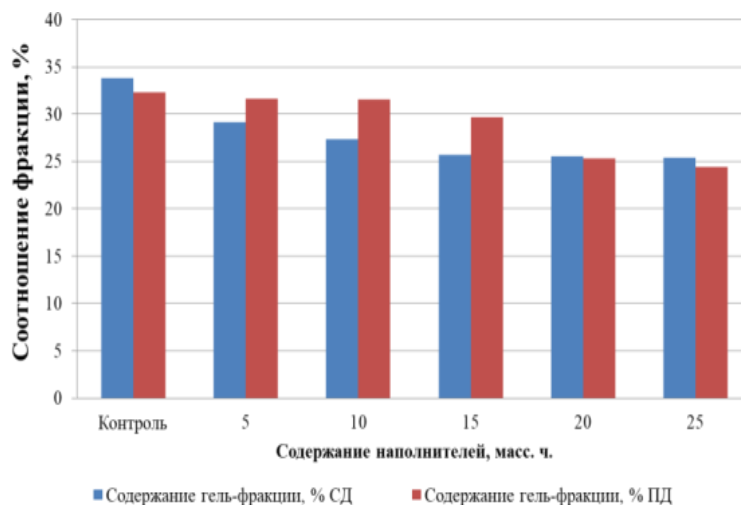


Рисунок 4.9 – Зависимость содержания гель- фракции эпоксидных композиций от концентрации природного и синтетического диопсида

Адгезия к алюминию при наполнении синтетическим диопсидом уменьшается (табл. 4.7), что связано с образованием оксидной пленки на поверхности этого металла [125].

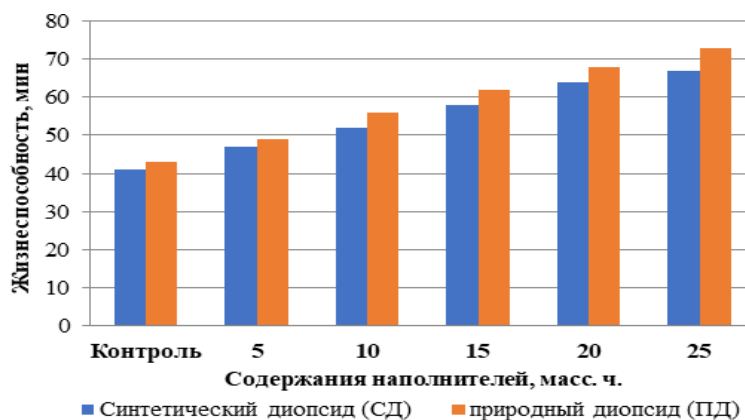


Рисунок 4.10 – Жизнеспособность эпоксидных композиций с синтетическим и природным диопсидом содержащими наполнители

Оптимальное содержание диопсида в композиции порядка 15 мас. ч. на 100 мас.ч. ЭД-20.

Наши результаты свидетельствуют о высокой эффективности наполнения как синтетическим, так и природным диопсидом эпоксидных полимеров, которые могут быть основой клеевых составов и износостойких антифрикционных покрытий, так как имеют высокую адгезию к стали, твердость и

износостойкость, в сочетании с низким коэффициентом трения. При этом, максимальный модифицирующий эффект обеспечивает синтетический диопсид содержащий наполнитель, полученный (рис. 4.11) при содержании компонентов в исходной шихте: доломит 57, ЗРШР₂ - 38 и борная кислота - 5 мас.%.
 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

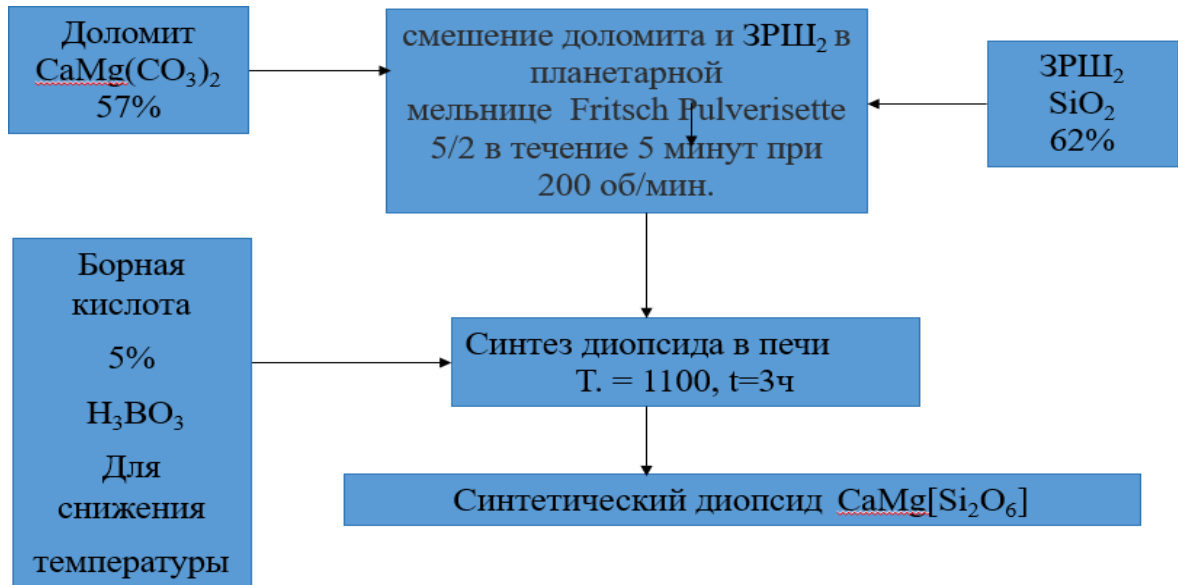


Рисунок 4.11 – Оптимальная технологическая схема получения синтетического диопсид содержащего наполнителя

ГЛАВА 5 УСТОЙЧИВОСТЬ НАПОЛНЕННЫХ ЭПОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ К ДЕЙСТВИЮ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУР, АГРЕССИВНЫХ СРЕД, КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ И ПАТОГЕННЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ ПОЧВЫ

5.1 Термостойкость наполнителей и модифицированных ими эпоксидных материалов

5.1.1 Термостойкость наполнителей на основе рисовой и гречневой шелухи и наполненных ими эпоксидных композиций

Термостабильность является одним из важных показателей качества полимерных композиционных материалов [126]. При этом, эпоксидные композиты чувствительны к воздействию температуры. Поэтому практический интерес представляет исследование влияния природы наполнителя на термические превращения этих материалов методами термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического (ДТА) анализа.

Данные, полученные методом ТГА, свидетельствуют о существенно более высокой термостабильности рисовой шелухи, относительно ГШ. Так, у РШР более высокие характеристические температуры потери массы и ее меньшая общая величина (табл. 5.1). Это связано, вероятно, с наличием в составе РШР порядка 15% диоксида кремния [30]. В тоже время, как ШГ содержит только 5-10% минеральных веществ [127].

Зола ШГ имеет значительно более высокую термостойкость, чем исходная лузга. Устойчивость к термоокислительной деструкции растет при увеличении температуры получения ЗГШ, несмотря на повышение ее пористости. Это связано с общим низким значением этого показателя.

Так, характеристические температуры потери массы золы повышается, а общая потеря массы уменьшается практически вдвое, по сравнению с ГШ (табл. 5.1). Естественно, это связано с частичным удалением при сжигании ГШ

органической части, состоящей из целлюлозы и лигнина [52].

Таблица 5.1 – Характеристические температуры и общая потеря массы гречневой и рисовой шелухи и их золы

№ п/п	Тип наполнителя	Характеристические температуры потери массы, °С				Потери массы в интервале 30-600 °С,
		5 %	10 %	20 %	30 %	
1	ГШ	110	266	286	318	72,44
2	ЗГШ ₁	115	314	468	577	43,27
3	ЗГШ ₂	129	416	585	729	35,37
4	ЗГШ ₃	137	459	629	785	34,77
5	РШР	335	352	370	380	69,08
6	ЗРШР ₁	50	110	290	360	13,53
7	ЗРШР ₂	75	148	366	475	7,42
8	ЗРШР ₃	155	280	415	540	0,43

Зола, полученная при 350 °С, характеризуется более низкими температурами 10 и 30% потери массы, чем РШР (табл. 5.1), из-за ее большего объема пор. Одновременно у этого наполнителя существенно меньшая общая потеря массы, вследствие более низкого содержания органических компонентов (табл. 5.1).

При повышении температуры получения золы РШР термостойкость ее закономерно увеличивается, из-за уменьшения пористости и содержания органической фазы. Таким образом, наблюдается определенная взаимосвязь пористости золы рисовой шелухи и ее состава с термостойкостью.

Температуры 30% потери массы ЗРШР₂ и ЗРШР₃ выше, чем у шелухи риса, а 10% - ниже. Можно предположить, что это связано с тем, что 10% потеря массы, продуктов переработки отходов производства риса, происходят в том температурном интервале, в котором еще не наблюдается термическое разрушение целлюлозы и лигнина.

Аэросил и образцы диоксида кремния, полученные из рисовой соломы и из рисовой шелухи методом щелочной варки, являются существенно более термостойкими, чем, ЗРШР₁ (табл. 5.1).

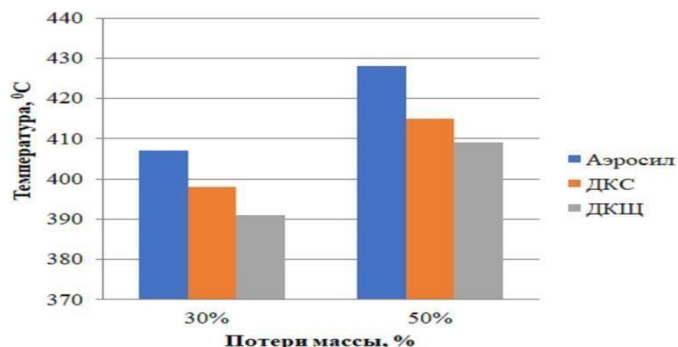


Рисунок 5.1 – Характеристические температуры потери массы аэросила, ДКС и ДКШ

Как гречневая, так и рисовая шелуха в целом снижают характеристические температуры потери массы эпоксидных композиций, причем ГШ в большей степени (табл. 5.2). При этом, общая потеря массы в случае наполнения ГШ и РШР заметно выше, чем у базового состава, из-за высокого содержания в этих отходах производства зерна органической фазы.

Таблица 5.2 – Характеристические температуры и общая потеря массы эпоксидных композиций, наполненных гречневой и рисовой шелухой и их золой

№ п/п	Тип наполнителя	Характеристические температуры потери массы, °C			Общая потеря массы, %, в интервале температур 30-600 °C,
		10 %	30 %	50 %	
1	Базовый состав	350	381	405	74,3
2	ГШ	337	373	395	83,1
3	ЗГШ ₁	362	385	408	75,9

Продолжение таблицы 5.2

4	ЗГШ ₂	359	370	397	72,4
5	ЗГШ ₃	352	367	382	71,4
6	РШР	345	370	400	80,3
7	ЗРШР ₁	348	355	381	77,3
8	ЗРШР ₂	351	382	405	76,1
9	ЗРШР ₃	353	387	410	74,8

Примечание: содержание наполнителя 10 мас.ч. на 100 мас.ч. ЭД-20

Причем, наполненные рисовой шелухой эпоксидные композиции более термостойкие, чем при применении в качестве наполнителя гречневой шелухи.

В тоже время зола ГШ увеличивает температуру 10% потери массы наполненных ей материалов (табл. 5.2). Этот эффект выше при получении ЗГШ при более низкой температуре, что связано, очевидно, с меньшей пористостью ЗГШ₁.

Температуры 30 и 50 % потери массы эпоксидных композиций, наполненных ЗГШ₂ и ЗГШ₃, несколько ниже, чем у базового состава, особенно в случае золы, полученной при 800°C. Это можно связать с ростом пористости описываемого наполнителя с повышением температуры его получения.

ЗРШР₁ снижает характеристические температуры потери массы эпоксидных материалов, а при наполнении ЗРШР₂ термостойкость на уровне базового состава (табл. 5.2). Она немного увеличивается при применении в качестве наполнителя ЗРШР₃.

Общая потеря массы наполненных ЗРШР эпоксидных композиций закономерно уменьшается с увеличением температуры получения золы, как рисовой, так и гречневой шелухи (табл. 5.2). Это связано со снижением у них содержания органических компонентов.

Таким образом, в качестве наполнителя эпоксидных композиций, эксплуатирующихся при повышенных температурах, более рационально использовать золу гречневой шелухи, полученную при 350°C, а золу рисовой шелухи - при 800°C.

5.1.2 Термостойкость синтетического диопсида и наполненных им эпоксидных материалов

В интервале температур 250-470°C наблюдается 62% потери массы наполненного эпоксидного полимера, а -в интервале 470-630°C - 35%. При этом, на ДТА кривых появляется максимум при 587°C. Он, возможно, обусловлен термическим разрушением не прореагировавших компонентов эпоксидных композиции при нагревании [128].

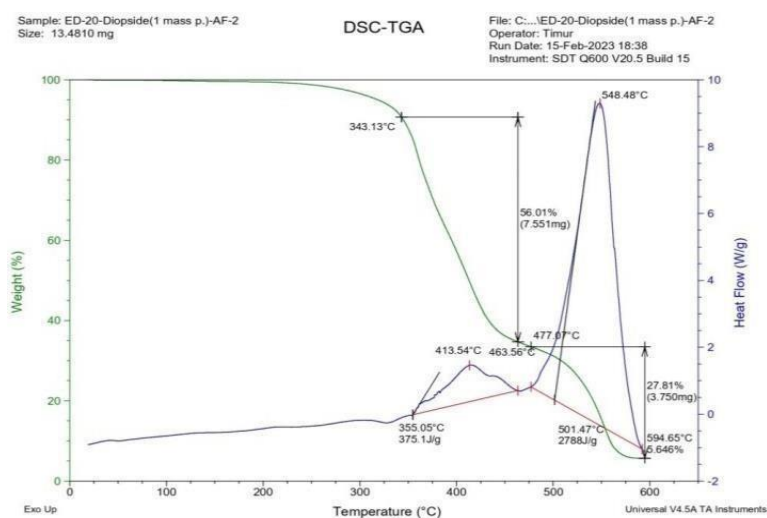


Рисунок 5.2 – ДТА кривые эпоксидных композиций, наполненных синтетическим диопсидом

Диопсид содержащий наполнитель закономерно повышает (примерно на 25-50°C) характеристические температуры потери массы эпоксидных материалов при увеличении степени их наполнения (рис. 5.3).

Одновременно несколько растут температуры максимумов экзотермических процессов, фиксирующихся в диапазоне температур 350-550°C на ДТА кривых (рис. 5.2). Так как эти экзотермические эффекты наблюдаются одновременно с существенными потерями массы, можно предположить, что имеет место деструкция не прореагировавших компонентов эпоксидной композиции.

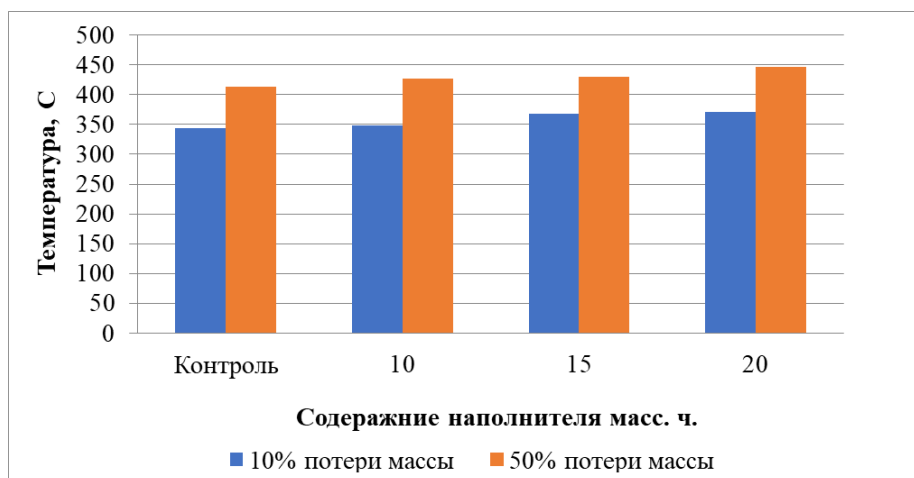


Рисунок 5.3 – Характеристические температуры потери массы наполненных синтетическим диопсидом эпоксидных материалов

Таким образом, с точки зрения эффективности эксплуатации при высоких температурах, из всех исследованных нами наполнителей, более эффективно использовать синтетический диопсид, который способствует частичному ингибированию процессов термической деструкции эпоксидных полимеров.

5.2 Химстойкость наполненных эпоксидных композиций

В условиях эксплуатации в качестве защитных антикоррозионных покрытий эпоксидные материалы подвергаются агрессивным воздействиям.

Самыми распространенными из них являются вода, водные растворы кислот, щелочей и солей, способные проникать в дефектные участки структуры полимера [129]. В случае использования наполненных композиций агрессивные жидкости могут также диффундировать в поровое пространство используемых дисперсных наполнителей и концентрироваться на границе раздела фаз [130].

Химическая стойкость материалов [129], зависит от нескольких факторов: типа и концентрации агрессивной жидкости, времени и температуры ее воздействия, состава и свойств полимера, вида и содержания наполнителя, его пористости и фазового состава, эффективности взаимодействия компонентов на границе раздела фаз и др.

Для изучения химического сопротивления материалов часто применяется анализ изменения массы образцов под действием агрессивных жидкостей [129].

5.2.1 Устойчивость к агрессивным средам эпоксидных композиций, наполненных продуктами переработки отходов производства риса и гречихи

Показано, что во всех агрессивных средах наблюдается рост массы образцов эпоксидных материалов, наполненных всеми изученными добавками (рис. 5.4-5.9).

Так, степень набухания закономерно растет с увеличением времени экспозиции образцов в агрессивных средах, что указывает на сорбцию их эпоксидными материалами.

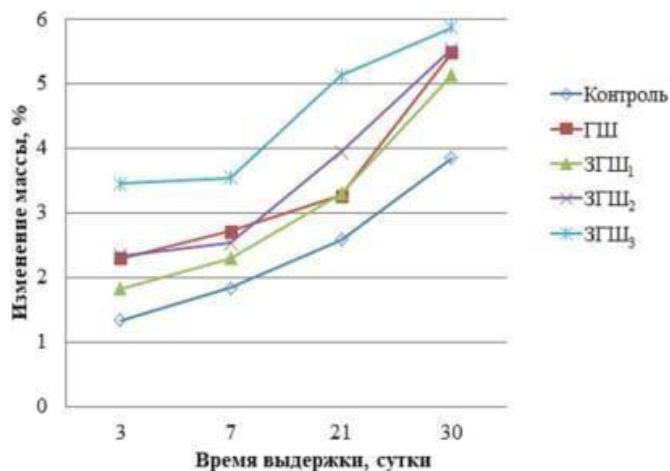


Рисунок 5.4 – Зависимость от времени экспозиции в 5% растворе NaCl роста массы эпоксидных композиций, наполненных 10 мас.ч. гречневой шелухи

Наполнение эпоксидных композиций ГШ и РШ повышает рост массы, по сравнению с не наполненным полимером (рис. 5.4-5.6), вследствие высокого содержания у шелухи [127], производных целлюлозы, имеющих высокое водопоглощение [8].

При наполнении ЗГШ, полученной при всех исследованных температурах, рост массы, при экспозиции в солевом и кислом растворах, ниже, чем у не наполненного полимера (рис. 5.7 и 5.8), то есть химическая стойкость увеличивается.

Для ЗГШ₁ и ЗГШ₂ химическое сопротивление материалов при этом несколько меньше в 5% растворе серной кислоты, чем при применении как наполнителя ГШ.

С увеличением температуры получения ЗГШ набухание наполненных ей эпоксидных материалов закономерно уменьшается, не зависимо от типа агрессивной жидкости. Мы связываем это со снижением содержания органической фазы в составе данного отхода переработки зерна.

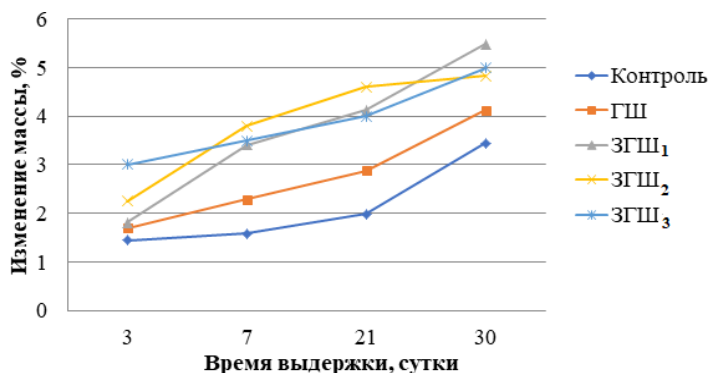


Рисунок 5.5 – Зависимость от длительности выдержки в 5% растворе серной кислоты величины изменения массы эпоксидных композиций, наполненных 10 мас. ч. ГШ и ее золы, полученной при различных температурах

В воде химстойкость материалов, наполненных всеми производными отходов производства гречихи, также больше, чем у не наполненного полимера(рис. 5.6).

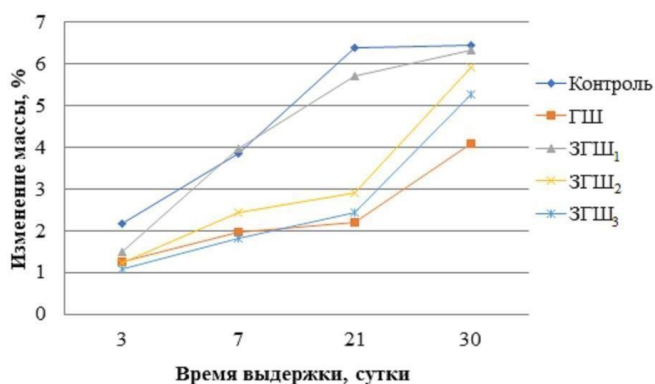


Рисунок 5.6 – Зависимость от длительности выдержки в воде величины набухания эпоксидных композиций, наполненных 10 мас.ч. гречневой шелухи и ее золы

В тоже время при наполнении ЗГШ, набухание в воде композиций больше, чем при использовании гречневой шелухи. Интересно, что водостойкость эпоксидных композиций, наполненных ЗГШ, закономерно растет с увеличением температуры их получения (рис. 5.9), аналогично другим исследованным средам.

Исходя из полученных экспериментальных данных, можно заключить, что применение гречневой шелухи и ее золы в составе эпоксидных антикоррозионных покрытий является рациональным, так как эти наполнители увеличивают химическое сопротивление.

Рисовая шелуха снижает устойчивость эпоксидных материалов в агрессивных средах, в отличие от шелухи гречихи (рис. 5.7-5.9).

То есть РШР в большей степени увеличивает сорбцию исследованных химических сред, чем ГШ, несмотря на меньшее содержание органической составляющей. Это связано, вероятно, с более высоким объемом и удельной поверхностью пор этого наполнителя [100].

Рост массы образцов в воде и 5% растворах серной кислоты и хлористого натрия, экстремально зависит от температуры получения ЗРШР.

Меньшее набухание эпоксидных материалов наблюдается при наполнении ЗРШР₂, (рис. 5.7-5.9). Это связано с меньшей пористостью этого наполнителя и более низким содержанием органической фазы, по сравнению ЗРШР₁ [100].

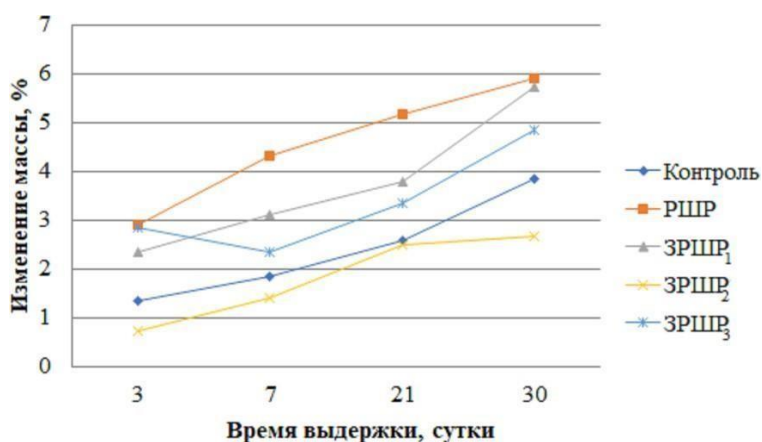


Рисунок 5.7 – Зависимость от времени экспозиции в 5% растворе NaCl величины изменения массы эпоксидных композиций, наполненных 10 мас.ч. рисовой шелухи и ее золы, полученной при различных температурах

Массопоглощение материалов с ЗРШР₃, большее, чем с ЗРШР₂, из-за наличия у этого ДК пор (рис. 3.3) с размерами более 40 нм.

Следовательно, диффузия агрессивных сред в объем наполненной композиции существенно зависит от размера пор наполнителей.

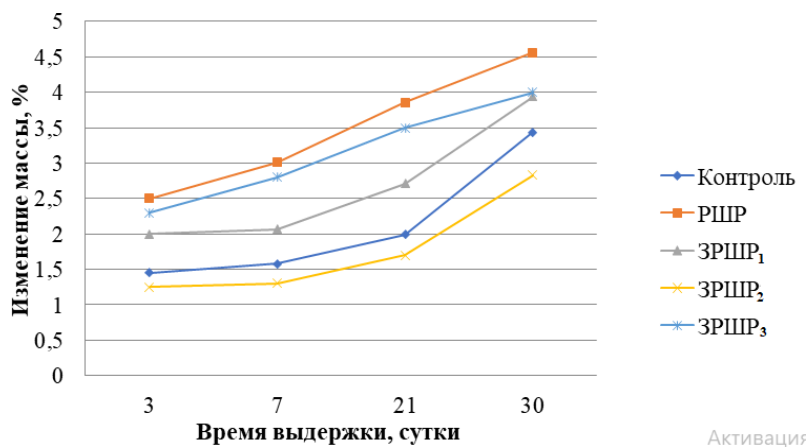


Рисунок 5.8 – Зависимость от длительности выдержки в 5% растворе серной кислоты степени набухания эпоксидных композиций, наполненных 10 мас.ч.

рисовой шелухи и ее золы, полученной при различных температурах

Химическое сопротивление ниже в воде, и выше в 5% растворах NaCl и серной кислоты, при наполнении производными РШ и РС. Это связано, вероятно, с меньшим размером молекул воды, из всех исследуемых нами агрессивных жидкостей.

Водостойкость эпоксидных композиций также самая высокая при наполнении ЗРШ₂. В тоже время, набухание в воде ниже, по сравнению с базовым составом, для материалов, наполненных золой, полученной при всех исследованных температурах.

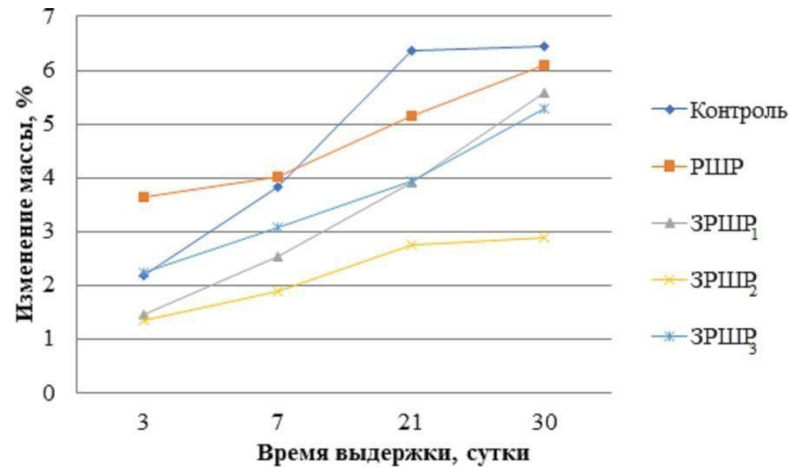


Рисунок 5.9 – Зависимость от времени экспозиции в воде степени набухания эпоксидных композиций, наполненных 10 мас. ч. рисовой шелухи и ее золы, полученной при различных температурах

То есть, согласно полученным нами экспериментальным результатам, существенный вклад в набухание наполненных эпоксидных материалов вносит размер пор и содержание органической составляющей у применяемого наполнителя, а также тип агрессивной жидкости.

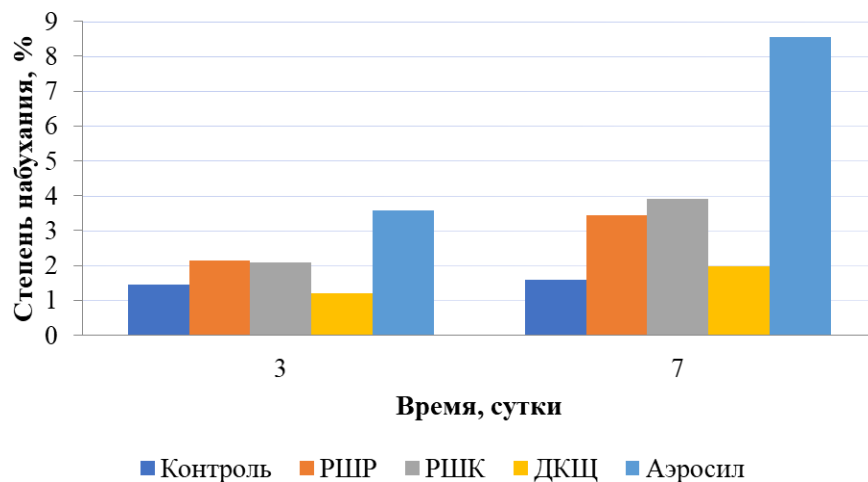


Рисунок 5.10 – Зависимость от времени экспозиции в 5% растворе серной кислоты степени набухания эпоксидных композиций, наполненных 10 мас. ч. РШ, ДКЩ и аэросила

Представленные на рис 5.10 и 5.11 данные указывают на то, что ДКЩ обеспечивает меньшее набухание наполненных им эпоксидных материалов в слабокислом растворе и воде, а аэросил - наибольшее.

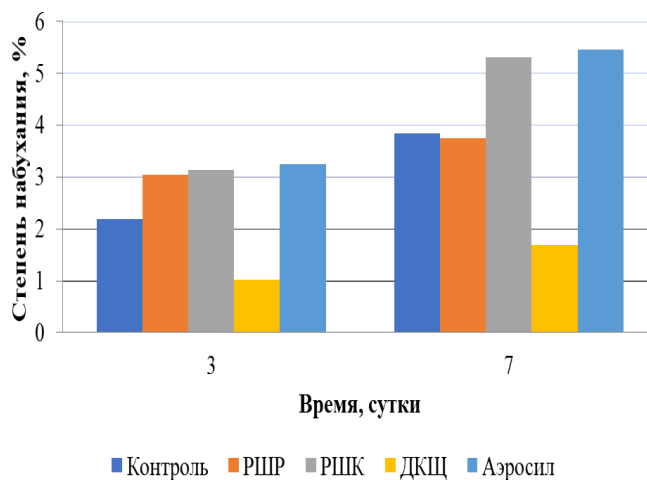


Рисунок 5.11 – Зависимость от длительности экспозиции в воде величины роста массы эпоксидных композиций, наполненных 10 мас.ч.

Из-за меньшего объема пор шелухи Краснодарского риса, по сравнению с шелухой этой культуры, выращенной в Конго, степень набухания эпоксидных композиций в воде и в 5% растворе серной кислоты, наполненных РШР, несколько ниже, чем в случае РШК (рис 5.10 и 5.11).

Это различие увеличивается с ростом времени выдержки образцов в исследуемых агрессивных средах.

При наполнении эпоксидных материалов аэросилом, степень их набухания в агрессивных жидкостях выше, чем в случае применения в качестве наполнителя производных рисовой шелухи (рис. 5.4-5.11), вследствие их различной пористости.

Особенно это отличие проявляется при экспозиции наполненных эпоксидных материалов в 5% растворе серной кислоты (рис. 5.10). Так, в течении 7 суток выдержки в этой среде, степень набухания композиций, наполненных аэросилом, более, чем в 2 раза больше, по сравнению с применением продуктов переработки отходов рисового производства. Это связано, вероятно, со способом получения синтетического диоксида кремния.

Следует отметить, что закономерности изменения массопоглощения эпоксидных материалов, наполненных шелухой гречихи и риса и их золой, имеют примерно одинаковый характер в воде, солевом и слабокислом растворах (рис.5.4-5.11).

В целом, применение в качестве наполнителя золы рисовой шелухи, полученной при 500°C, обуславливает большую химстойкость эпоксидных материалов, чем наполнение золой шелухи гречихи.

Это обусловлено существенно большей степенью поперечного сшивания, наполненных ЗРШР эпоксидных материалов, по сравнению с ЗГШ.

Свой вклад, очевидно, вносит и большая доля в составе ЗГШ калийсодержащих компонентов, в частности, хорошо растворимого в воде карбоната калия [131].

В тоже время, более пористая рисовая шелуха в большей степени снижает химическое сопротивление эпоксидных материалов, чем шелуха гречихи.

Следует отметить, что состав и свойства ЗРШР по-разному влияют на устойчивость наполненных эпоксидных композиций в воде и слабо концентрированных растворах соли и кислоты.

Так, в воде степень набухания образцов эпоксидных материалов, наполненных ЗРШР, меньше, чем у базового состава, а в слабо концентрированных соляном и кислом растворах больше, за исключением применения ЗРШР₂ (рис. 5.7-5.9).

Как известно [129], механизм набухания в общем случае включает адсорбцию молекул агрессивных жидкостей на поверхности материалов и диффузию их в объем композиции.

В связи с этим гидрофильность поверхности наполненных материалов вносит существенный вклад в их химическое сопротивление [117]. Для оценки этой характеристики наполненных эпоксидных композиций нами использовано определение методом лежащей капли краевых углов смачивания (КУС) их поверхности [132].

Полученные нами данные свидетельствуют (табл. 5.3) о закономерном

снижении краевого угла смачивания поверхности эпоксидных покрытий минеральным маслом, при их наполнении рисовой и гречневой шелухой и золой ГШ.

Таблица 5.3 – Значения краевого угла смачивания минеральным маслом поверхности наполненных эпоксидных материалов

Тип наполнителя	Среднее значение КУС
Контроль	15,9
РШР	13,7
ЗРШР ₂	19,3
ГШ	10,7
ЗГШ ₃	8,97

Примечание: содержание наполнителя 10 мас.ч на 100 мас.ч ЭД-20.

В тоже время, наполнение ЗРШР, полученной при 500°C, повышает краевой угол смачивания минеральным маслом поверхности эпоксидных материалов, по сравнению с не наполненным полимером, то есть растет гидрофобность исследуемой поверхности [132].

При наполнении ЗГШ, полученной при 800°C, КУС более, чем в 2 раза ниже, чем при применении в качестве наполнителя золы рисовой шелухи, и значительно меньше, чем у не наполненного эпоксидного полимера (табл. 5.3), то есть поверхность эпоксидного материала становится более гидрофильной. Таким образом, наполнение эпоксидных материалов золой рисовой шелухи придает им гидрофобные свойства, а золой гречневой шелухи – гидрофильные.

Это коррелирует с результатами по оценке химстойкости эпоксидных материалов, наполненных продуктами переработки отходов производства рисовой и гречневой крупы.

Так, гидрофобизация поверхности ЗРШР₂ приводит к большей химической стойкости наполненных ей материалов.

Таким образом, зола рисовой шелухи, полученная при 500°C, является наиболее перспективным наполнителем, из всех изученных нами продуктов переработки отходов получения рисовой и гречневой крупы, для эпоксидных

материалов, применяемых в качестве защитных покрытий.

5.2.2 Химическое сопротивление эпоксидных материалов, наполненных диоксидом

Зависимость изменения массы наполненных диоксидом эпоксидных композиций, от времени экспозиции в традиционных химических средах (рис.5.12-5.15), аналогична описанным для материалов с наполнителями основе рисовой и гречневой шелухи (рис. 5.4 – 5.9).

При этом, для композиций, содержащих 20-25 мас.ч. СД химическое сопротивление выше во всех изученных средах, кроме слабощелочного раствора (рис. 5.14).

В литературе [131] имеются данные о взаимодействии щелочей с кальций магниевыми силикатами. Возможно, с этим связан наблюдаемый нами рост набухания в щелочной среде наполненных диоксидом материалов.

Таким образом, устойчивость композиций в кислых и солевых агрессивных средах и воде растет с увеличением концентрации СД выше 15мас.ч. на 100мас.ч. ЭД-20 (рис. 5.12,5.13, 5.15), а в водном растворе NaOH- наоборот уменьшается (рис. 5.14).

В большей степени величина набухания наполненных диоксидом эпоксидных материалов снижается в воде (рис. 5.12).

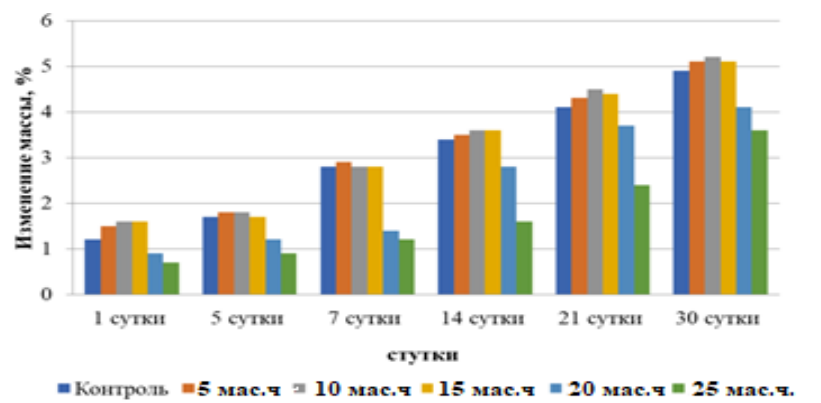


Рисунок 5.12 – Изменение в результате экспозиции в воде массы эпоксидных композиций с СД

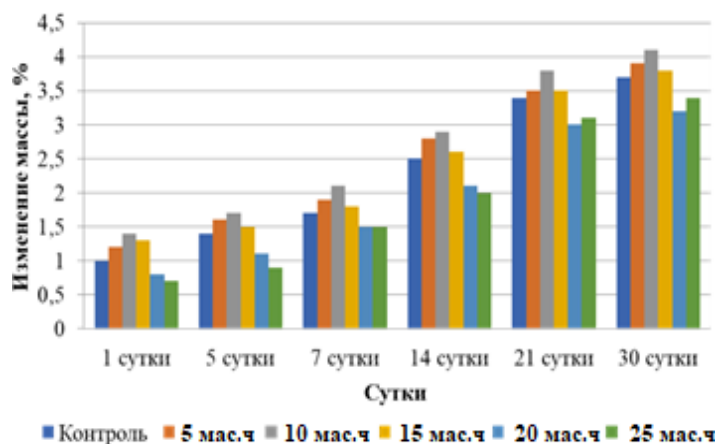


Рисунок 5.13 –Потери массы в результате экспозиции в 5% растворе NaCl эпоксидных композиций, наполненных СД

Химическое сопротивление [131] материалов больше при наличии в их составе малорастворимых окислов алюминия, цинка, магния и меньше в случае содержания хорошо растворимых окислов щелочных металлов (калия и натрия).

Поэтому, вероятно, синтетический диопсид обеспечивает большее химическое сопротивление наполненных им эпоксидных композиций, по сравнению с силикатными наполнителями на основе отходов переработки риса и гречихи. Это связано также с наличием органической фазы в составе наполнителей, полученных из растительного сырья.

Самая высокая химстойкость наполненных синтетическим диопсидом эпоксидных материалов наблюдается в 5% растворе хлористого натрия (рис. 5.13).

СД, следовательно, более перспективен для применения в составе эпоксидных антикоррозионных материалов, подвергающихся агрессивным воздействиям в условиях эксплуатации.

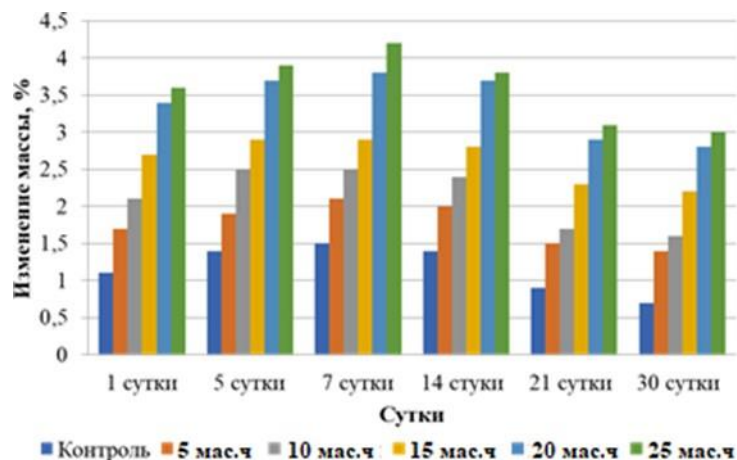


Рисунок 5.14 – Набухание в 5% растворе NaOH эпоксидных наполненных СД

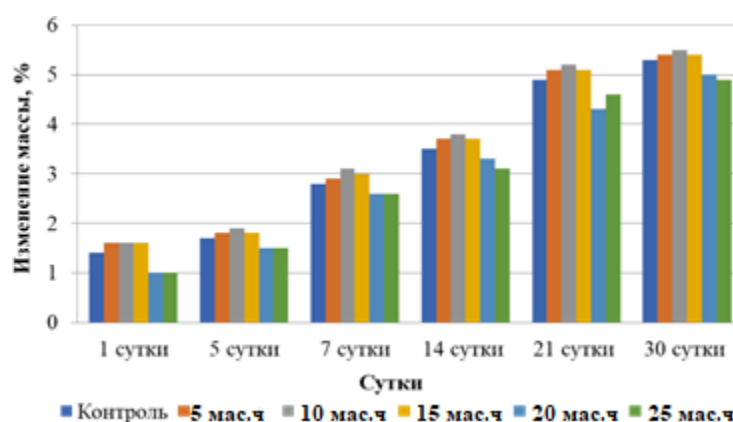


Рисунок 5.15 – Набухание в 5% растворе H_2SO_4 эпоксидных композиций, наполненных СД

Влияние природного диопсид содержащего наполнителя (ПД) на химическое сопротивление наполненных им эпоксидных материалов существенно отличается от синтезированного на основе золы рисовой шелухи кальций магниевого силиката. Это связано со значительным различием их фазового состава, пористости и степени дисперсности.

Зависимости степени набухания от содержания наполнителя имеют минимум для эпоксидных композиций с ПД и СД в разных концентрационных интервалах (рис. 5.4-5.19).

Так, при концентрации природного диопсида 5мас.ч. химстойкость во всех изученных средах не значительно увеличивается, а затем при росте содержания ПД - уменьшается, особенно резко при 20-25мас.ч. этого КМС, (рис. 5.16-5.19).

Наибольший рост химического сопротивления эпоксидных композиций, наполненных 5 мас.ч. ПД, имеет место в растворе серной кислоты (рис. 5.19), что связано с кислотостойкостью диоксида.

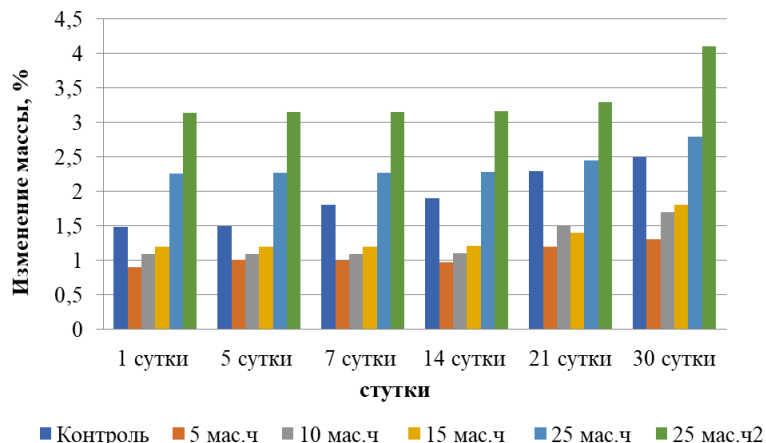


Рисунок 5.16 – Изменение в результате экспозиции в воде массы эпоксидных композиций с ПД

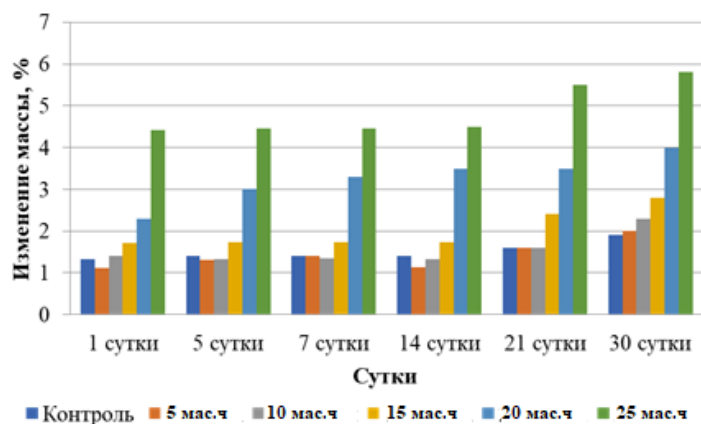


Рисунок 5.17– Изменение в результате экспозиции в 5% растворе NaCl массы эпоксидных композиций, наполненных ПД

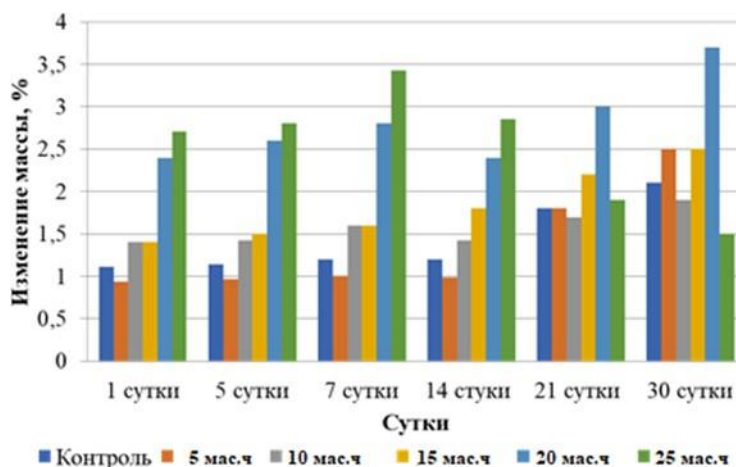


Рисунок 5.18 – Набухание в 5% растворе NaOH эпоксидных композиций, наполненных ПД

В целом, устойчивость в традиционных химических средах для эпоксидных материалов, наполненных оптимальными содержаниями, как СД, так и ПД, примерно на одинаковом уровне.

Следовательно, эпоксидные композиции с ПД также перспективны, как основа защитных покрытий, работающих в контакте с химическими средами и водой. При этом, для защитных эпоксидных покрытий рекомендуется наполнение 20-25 мас.ч. синтетического диопсида или 5 мас.ч. природного диопсидового концентрата.

5.3 Биодеструкция рисовой и гречневой шелухи и их золы, синтетического диопсида и наполненных ими эпоксидных материалов

5.3.1 Изучение биоразлагаемости производных отходов рисового и гречневого производства и наполненных ими эпоксидных композиций

После завершения цикла эксплуатации все полимерные материалы подлежат утилизации. Суммарный мировой объём накопления отходов полимерных материалов, по оценкам экспертов, составляет порядка 4 млн. т/год [133].

Наиболее широко применяемым в настоящее время методом утилизации отходов полимерных материалов является сжигание [134].

В тоже время, наличие соединений кремния в распространенных наполнителях полимерных материалов, с одной стороны, осложняет глубокое окисление органических компонентов, и тем самым способствует увеличению вредных выбросов в атмосферу, а с другой стороны, ведет к образованию дополнительных твердых отходов [2].

Этот метод является неэффективным, также из-за не использования ресурсного потенциала отходов в качестве сырья для производства новых продуктов, в соответствии с развитием экономики замкнутого цикла [1].

Одним из перспективных способов уменьшения количества «полимерных отходов» является разработка методов ускорения биodeградации полимерных материалов после окончания срока службы [135].

Для реализации этого подхода предлагается смешение синтетических полимеров с природными наполнителями. При воздействии на такие материалы факторов внешней среды, например, почвенных микроорганизмов, происходит ускоренная биodeградация природного наполнителя и наполненного им материала [135].

Кроме того, наполнение полимера растительными компонентами увеличивает межфазную границу контакта, через которую в полимер могут проникать влага и агрессивные химические вещества. Следовательно, биodeградируемые компоненты увеличивают биоразложение материала [136].

В составе биоразлагаемых полимеров часто используются лигнин и целлюлоза [137], которые являются компонентами органической фазы исследуемых наполнителей на основе РШ и ГШ [54]. Это позволяет предположить возможность ускоренной биodeградации наполненных ими эпоксидных материалов за счет использования микробами компонентов этих добавок в качестве источника углерода [138].

Это является практически важным для решения экологических проблем, так как материалы на основе термореактивных эпоксидных смол практически не подлежат вторичной переработке, и, как правило, не поддаются биологическому разложению.

Есть только отдельные сообщения [138] о возможности биодеструкции их в

присутствии бактерий, за счет окисления гидроксила до промежуточного карбонила (альдегида). Однако, при этом используются специфические виды микроорганизмов, практически отсутствующие в распространенных типах почв.

На рис. 5.20 представлены данные по изменению дыхательной активности микробиоценоза почвы в присутствии рисовой и гречневой шелухи и их золы, полученной при различных температурах.

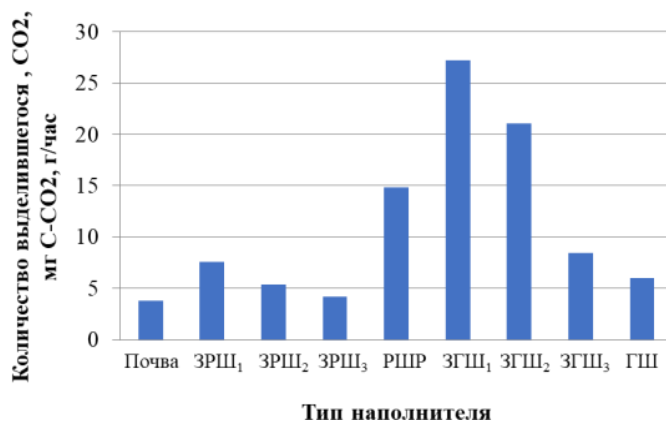


Рисунок 5.20 – Дыхательная активность почвы в присутствии РШР, ГШ и их золы

Установлено, что в РШР и ГШ повышают дыхательную активность почвенного микробиоценоза почти в 4 и 1,6 раза, соответственно.

Следовательно, шелуха описываемых зерновых культур используется микроорганизмами почвы в качестве субстрата. Это связано с тем, что РШР и ШГ содержат большое количество органической фазы, состоящей преимущественно из целлюлозы и лигнина [54].

Следует отметить, что гречневая шелуха является в меньшей степени биodeградируемой, чем РШ, несмотря на существенно большее содержание в ее составе органической фазы. Мы считаем, что это обусловлено ее на порядок меньшей пористостью, которая определяет возможность проникновения в материал продуктов метаболизма микроорганизмов почвы.

Определенную роль в меньшем, чем в случае РШР, повышении интенсивности выделения CO_2 при внесении в почву ГШ, играет более низкое, по сравнению с рисовой шелухой, содержание в составе шелухи гречихи целлюлозы (примерно 20-30% и 40-50%, соответственно), которая является более

легкоусвояемой микроорганизмами, чем лигнин [139], который достаточно устойчив к химическому и микробиологическому разложению.

Внесение в почву золы рисовой шелухи, полученной при 350°C, также обуславливает (рис. 5.20) существенное увеличение ее дыхательной активности (практически в 2 раза), однако, меньшее, чем в случае исходной шелухи риса.

Высокая биodeградируемость в почве обусловлена составом ЗРШР₁, характеризующимся наличием большого количества рентгеноаморфной фазы и значительным содержанием органических компонентов, легко подвергающимся утилизации почвенной микрофлорой [140].

Применение золы рисовой шелухи, полученной при 500 и 800°C, увеличивает дыхательную активность почвы примерно на 45% и 10%, соответственно (рис.5.25).

Таким образом, с ростом температуры получения золы рисовой шелухи использование ее в качестве субстрата микроорганизмами почвы закономерно снижается [140]. Это обусловлено уменьшением содержания в ее составе органической фазы, снижением пористости и ростом количества кристаллических модификаций диоксида кремния.

Следует подчеркнуть, что ЗГШ, не зависимо от температуры ее получения, в значительно большей степени активизирует процессы почвенного дыхания (рис.5.20), чем исходная шелуха.

При этом, возможность микробиологической утилизации образцов ЗГШ в процессе инкубирования в почве значительно больше, чем ЗРШР.

Большая биодеструкция ЗГШ, по сравнению с ЗРШР, связана, очевидно, с наличием, в составе продуктов переработки отходов гречихи, соединений калия, которые лучше усваиваются микроорганизмами почвы, что обуславливает их биохимическую деградацию [141].

При этом, аналогично ЗРШР, зола гречневой шелухи при росте температуры ее получения, в меньшей степени используется в качестве субстрата микроорганизмами почвы. Это происходит, несмотря на увеличение пористости структуры ЗГШ при увеличении температуры сжигания гречневой шелухи, и связано, очевидно, с преобладающим вкладом в ее биodeградацию содержания

органической фазы.

Тот факт, что выделение углекислого газа при внесении ЗГШ в почву почти в 2-4 раза выше, по сравнению с ЗРШР, обусловлен относительно высоким содержанием в составе золы рисовой шелухи диоксида кремния [3]. В тоже время, в случае РШР, содержащей порядка 15-20% минеральной части [5], большую роль, очевидно, играет пористость структуры.

Эпоксидный полимер уменьшает дыхательную активность почвенного микробиоценоза примерно в 2 раза.

Наполнение гречневой шелухой и ее золой уменьшает биодоступность эпоксидных композиций для почвенных микроорганизмов (рис. 5.21). При этом она закономерно растет с увеличением температуры получения ЗГШ, используемой в качестве наполнителя.

Рост степени утилизации почвенной микрофлорой эпоксидных материалов при увеличении температуры получения ЗГШ, используемой как наполнитель, может быть связан с повышением пористости золы и снижением густоты пространственной структуры наполненных ей композиций.

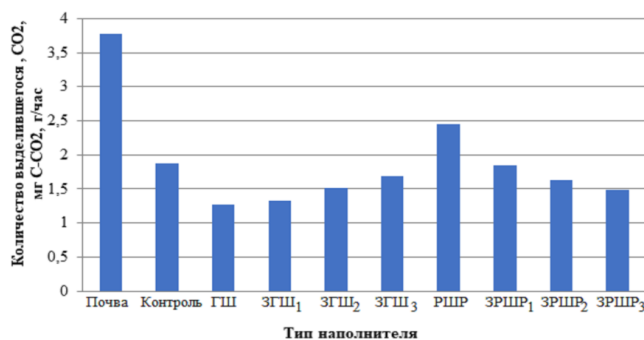


Рисунок 5.21 – Дыхательная активность почвы в присутствии эпоксидных материалов, наполненных 10 мас.ч. рисовой и гречневой шелухи и их золы

В то же время пористость ЗГШ относительно не высокая, и она не способна обеспечить стимулирующее влияние на интенсивность роста микроорганизмов, которое наблюдается, например, при наполнении эпоксидных материалов волластонитом, имеющим значительно большой объем пор [143].

При наполнении эпоксидных полимеров ЗРШР, дыхательная активность почвенного микробиоценоза также на уровне или ниже не наполненного полимера

(рис.5.21) и закономерно снижается при увеличении температуры получения золы, из-за уменьшения ее пористости.

Таким образом, наполнение золой как рисовой, так и гречневой шелухи не увеличивает биodeградацию эпоксидных материалов в почве. Следовательно, наполненные этими продуктами переработки отходов зерна эпоксидные материалы не используются в качестве субстрата микроорганизмами почвы.

Качество наполненных эпоксидных композиций, как питательной среды для микроорганизмов, растет примерно в 1,3 раза, только при применении рисовой шелухи. Однако, микробиоценоз почвы в присутствии эпоксидных материалов, наполненных РШР, также ниже, чем у контрольного образца.

Таким образом, среди исследованных продуктов переработки отходов риса и гречихи, только наполнение эпоксидных композиций рисовой шелухой обуславливает улучшение их биodeградируемости.

5.3.2 Биодеструкция диопсида и наполненных им эпоксидных материалов

Проведенные нами исследования показали, что диопсид содержащий наполнитель, синтезированный на основе ЗРШР, как и ПД, стимулирует процессы почвенного дыхания, о чем свидетельствует повышение концентрации углекислого газа при внесении их в почву (рис. 5.22). Однако, этот эффект, существенно меньше, по сравнению с РШР и ЗГШ (рис. 5.20), полученной при различных температурах сжигания шелухи гречихи.

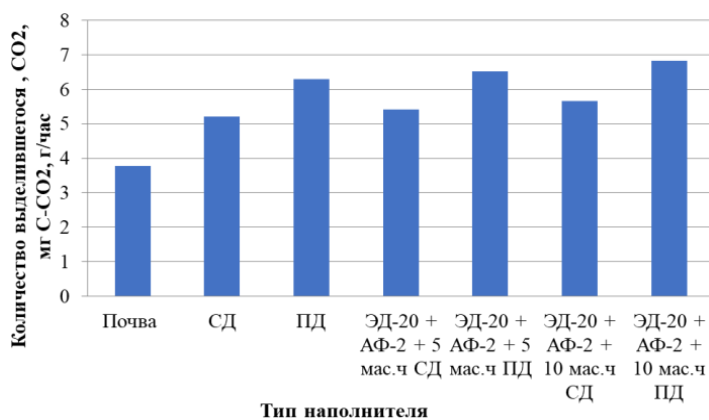


Рисунок 5.22 – Дыхательная активность почвы в присутствии синтетического и природного диоксида и наполненных ими композиций на основе эпоксидной СМОЛЫ

Установлено, что при инкубировании в почве эпоксидных композиций, наполненных как природным, так и синтетическим диоксидом, выделение углекислого газа значительно выше, чем в контрольном образце. Это свидетельствует о биологическом потреблении этих образцов почвенной микрофлорой. Причем, с ростом концентрации СД и ПД в эпоксидной композиции наблюдается увеличение степени использования ее почвенными микроорганизмами (рис. 5.22).

То есть, для утилизации отходов изделий из эпоксидных материалов, после окончания их эксплуатации, самыми эффективными из исследованных наполнителей являются диоксид содержащие. Этот эффект наблюдается, несмотря на значительно меньшую пористость ПД и СД, по сравнению с золой рисовой и гречневой шелухи, и отсутствие в их составе органической фазы.

Следовательно, кальций магниевые силикаты обеспечивают возможность роста и размножения микроорганизмов.

Это коррелирует с данными [73], что эти наполнители могут быть основой биокерамики.

Эффективными агентами биодеструкции полимерных материалов при захоронении их в почве являются плесневые грибы [142].

Результаты определения устойчивости эпоксидных композиций с

синтетическим диопсид содержащим наполнителем к воздействию этих культур представлены в табл. 5.4.

Таблица 5.4 – Устойчивость наполненных СД эпоксидных материалов к действию микромицетов

п/п	Содержание диопсида в эпоксидной композиции, мас.ч	Интенсивность развития плесневых грибов
1	Контроль	0 баллов – плесневых грибов не видно при номинальном 60-кратном увеличении
2	5	2 балла – при осмотре под микроскопом при 60-кратном увеличении виден мицелий в виде ветвящихся гиф
3	10	2 балла – при осмотре под микроскопом при 60-кратном увеличении виден мицелий в виде ветвящихся гиф
4	15	2 балла – при осмотре под микроскопом при 60-кратном увеличении виден мицелий в виде ветвящихся гиф
5	20	5 баллов – при осмотре невооруженным глазом отчетливо виден рост грибов, покрывающих более 25% поверхности
6	25	5 баллов – при осмотре невооруженным глазом отчетливо виден рост грибов, покрывающих более 25% поверхности

Согласно представленным в таблице 5.4 результатам, не наполненный эпоксидный полимер характеризуется высокой стойкостью к воздействию микроскопических грибов *Aspergillus niger* и *Trichoderma viride*.

Наполнение диопсид содержащим наполнителем способствует повышению интенсивности развития спор плесневых грибов на поверхности полимерного материала (2-5 баллов по оценке грибостойкости).

Начало эксперимента	28 суток эксперимента питательной среде Чапека-Докса	28 суток эксперимента без питательной среды
		

Рисунок 5.23 – Чувствительность эпоксидных композиций, наполненных диопсидом, к воздействию микромицетов

Микроскопические исследования образцов эпоксидных материалов показали, что с повышением концентрации исследуемого наполнителя увеличивается рост грибов (табл. 5.4, рис. 5.23), что свидетельствует о доступности компонентов композиции для потребления микроорганизмами.

Следовательно, наполнение диопсидом приводит к росту биodeградации эпоксидных материалов, как под действием

микроорганизмов почвы, так и микромицетов. Таким образом, наполненные кальций магниевыми силикатами эпоксидные композиции проявляют бактерицидные и фунгицидные свойства.

5.4 Изучение устойчивости наполненных эпоксидных композиций к действию климатических факторов в камере искусственной погоды

Атмосферостойкость является важной характеристикой для эпоксидных материалов, применяемых в качестве защитных покрытий [143].

Основными климатическими факторами, влияющими на процессы старения

эпоксидных материалов, являются влажность и осадки, повышенные или пониженные температуры и солнечная радиация [143].

Несмотря на то, что эпоксидные покрытия в процессе их эксплуатации часто подвергается воздействию натуральных факторов, исследований, посвященных оценке их климатической стойкости сравнительно немного, что обусловлено длительностью и сложностью проведения подобных испытаний.

Это делает актуальным изучение влияния наполнителей, полученных на основе отходов переработки зерна, на устойчивость эпоксидных материалов к действию климатических факторов. Эти исследования рационально проводить, путем ускоренного старения наполненных композиций в камере искусственной погоды [144], что позволяет имитировать внешние атмосферные воздействия, существующие в реальных условиях эксплуатации. Так, воздействие солнечного излучения имитируется в везерометре ультрафиолетовым облучением [145].

Изучение процессов старения под действием климатических факторов показало (табл. 5.5), что при экспозиции в камере искусственной погоды, степень износа практически не увеличивается для не наполненного образца, и незначительно растет (не более, чем на 10%) для композиций, содержащих ЗРШР, полученную при различных температурах. Это указывает на высокую устойчивость к солнечной радиации наполненных золой рисовой шелухи эпоксидных материалов и возможность их эксплуатации в наружных условиях [146].

С уменьшением пористости золы, при повышении температуры ее получения, устойчивость наполненных эпоксидных материалов к воздействию ультрафиолетового облучения несколько возрастает.

Таблица 5.5 – Изменение эксплуатационных свойств эпоксидных композиций после старения в камере искусственной погоды

Тип наполнителя	Величина износа 10^{-6} м	Коэффициент трения
Контроль	17,1/17,8	0,4/0,42
ЗРШР ₁	13,8/14,2	0,31/0,35
ЗРШР ₂	12,3/12,9	0,12/0,32
ЗРШР ₃	11,9/12,1	0,2/0,35

Примечание: В числителе даны значения исследуемых показателей до старения, в знаменателе – после старения.

После исследуемого цикла старения в камере искусственной погоды коэффициент трения эпоксидных материалов, наполненных ЗРШР, также, как и степень износа, увеличивается, но в большей степени, чем износостойкость (табл .5.5). Так рост этого показателя достигает до 70-100%. Однако, антифрикционные материалы, которые используются в качестве покрытий, не подвергаются в реальных условиях эксплуатации воздействию солнечной радиации. Поэтому, для них этот фактор не является важным и не препятствует эффективному применению, например, в узлах трения [147].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено влияние способа получения наполнителей из рисовой шелухи и соломы на их гранулометрический, фазовый и элементный состав, пористость, маслосъемкость и кислотно-основные характеристики поверхности. Показано, что силикаты на основе отходов переработки риса, полученные с использованием растворов кислот и щелочей, имеют значительно больший общий объем пор, чем зола рисовой шелухи, полученная при всех исследованных температурах. У них близкие к нейтральным значения pH водных дисперсий, в отличие от щелочной природы поверхности золы рисовой шелухи. У наполнителей, полученных различными способами, отличается характер распределения частиц по размерам и их средний диаметр. Продукты переработки отходов производства рисовой крупы являются более перспективными наполнителями эпоксидных полимеров, чем аэросил, с экологической, экономической и технической точки зрения.

2. Показано, что агроклиматические условия выращивания риса значительным образом влияют на фазовый состав и свойства продуктов переработки его отходов, однако не изменяют характера их модифицирующего действия в эпоксидных композициях, влияя только на степень улучшения антифрикционных и адгезионных показателей, твердости и износостойкости. Наиболее перспективным способом получения наполнителя на основе отходов рисового производства, обеспечивающим его больший модифицирующий эффект в эпоксидных материалах, является сжигание шелухи при $500^{\circ}C$, поскольку при этом не применяются токсичные кислоты и щелочи, длительность процесса (3 часа) значительно меньше, и сам метод существенно менее сложный, одностадийный и, следовательно, более дешевый по сырьевым и энергетическим затратам.

3. Установлено, что наполнение эпоксидных композиций золой гречневой шелухи обуславливает рост их износостойкости, адгезионных свойств, а также снижение коэффициента трения. При этом, более эффективно использовать золу, полученную при температуре $800^{\circ}C$, в тоже время ее модифицирующий эффект в эпоксидных композициях ниже, по сравнению с золой рисовой шелухи.

4. Обнаружено, что диопсид, синтезированный твердофазным методом на основе золы рисовой шелухи, как и природный диопсид содержащий концентрат, являются эффективными наполнителями эпоксидных полимеров, улучшающими комплекс их эксплуатационных свойств и обеспечивающими их высокую устойчивость к действию основных традиционных агрессивных сред и высоких температур.

5. Методом Штурма показан рост биодеструкции в почве эпоксидных материалов, наполненных рисовой шелухой и синтетическим диопсидом на основе ее золы, который связан с уменьшением густоты их пространственной сетки и высокой степенью утилизации использованных наполнителей почвенной микрофлорой.

Диопсид содержащий наполнитель увеличивает также интенсивность развития спор плесневых грибов на поверхности эпоксидного материала.

6. Разработанные эпоксидные композиции оптимального состава с золой рисовой шелухи и диопсид содержащим наполнителем на ее основе успешно апробированы ООО «ВИТАХИМ КАЗАНЬ» в качестве антифрикционных материалов для покрытий высоконагруженных подшипников скольжения в сложных по конфигурации узлах трения. Зола шелухи риса, произрастающего в Конго, была успешно использована в качестве наполнителя эпоксидных клеевых материалов для соединения металлических деталей оборудования на фирме Technostart.

Перспективы дальнейшего развития темы.

Разработка полимерных композиционных материалов с регулируемым комплексом технологических и эксплуатационных свойств, за счет применения дисперсных наполнителей различного типа, является важной научно-технической задачей.

В плане развития научных исследований планируется:

- изучение влияния фазовой структуры, пористости и гранулометрического состава диоксидов кремния, полученных при переработке рисовой шелухи, на свойства получаемого на их основе диопсид содержащего

наполнителя;

- исследование модифицирующего эффекта наполнителей из отходов рисового и гречневого производства в эпоксидных композициях, полученных с применением разных отвердителей по различным технологическим режимам;
- анализ возможностей получения диопсид содержащих наполнителей на основе цеолит-кремнистой породы, как источника аморфного диоксида кремния;
- изучение влияния химического строения эпоксидных олигомеров на эксплуатационные характеристики, наполненных диопсидом и силикатами композиций на их основе;
- анализ влияния степени дисперсности диопсид содержащих наполнителей на деформационно-прочностные свойства, антифрикционные характеристики, твердость и износостойкость наполненных ими эпоксидных материалов;
- изучение влияния активации поверхности силикатных наполнителей и диопсида на степень изменения технологических и эксплуатационных свойств эпоксидных композиций и их устойчивость в агрессивных средах.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лунин В.В. Инновационные образовательные программы в области химии / В. В. Лунин, Е. С. Локтева, Е. В. Голубина // Научно- образовательный центр. «Химия в интересах устойчивого развития – зеленая химия» – М.: Изд-во МГУ. 2007. 117 с.
2. Дабаева, М.Д. Эколого-безопасная утилизация отходов: монография / М. Д. Дабаева, И. И. Федоров, А. И. Куликов // Бурят. гос. с.-х. академия. Улан-Удэ: Изд-во БГСХА. 2001. 94 с.
3. Kumar S. Utilization of Rice Husk and Their Ash: A Review Res. / S. Kumar, P. Sangwan, R. Dhankhar, V. Mor and Bidra S // J. Chem. Env. Sci. 2013. Vol.1. P. 126-129.
4. Сергиенко В. И. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи / В.И. Сергиенко [и др.] // Российский химический журнал. 2004. Т. 48. № 3. С. 117-124.
5. Ghosh R. A. review study on precipitated silica and activated carbon from rice husk / R. Ghosh, S. Bhattacharjee // Journal of Chemical Engineering and Process Technology. 2013. Vol. 4. Is. 4. P. 156-162.
6. Заболотная А. М. Некоторые аспекты комплексной технологии переработки лузги гречихи / А. М. Заболотная [и др.] // Шестой технологический уклад: механизмы и перспективы развития: сборник материалов III Междунар. науч.- практ. конф., Ханты-Мансийск, 13–14 нояб. 2015 г. / под общ. ред. С. Г. Пяткова; М-во образования и науки Рос. Федерации, ФГБОУ ВО «Югор. гос. ун-т», Науч. упр. Ханты-Мансийск, 2015. Ч. 1. С. 99-101.
7. Лобачева Г. К., Желтобрюхов В. Ф. Состояние вопроса об отходах и современных способах их переработки / Г. К. Лобачева, В. Ф. Желтобрюхов // Волгоград: Изд-во ВолГУ. 2005. 176 с.
8. Matori K. A. Producing Amorphous White Silica from Rice Husk / K. A. Matori [et al.] // Masaum Journal of Basic and Applied Sciences. 2009. Vol. 1. №.3. P. 512-515.

9. Lu P. Highly pure amorphous silica nano-disks from rice straw / P. Lu, Y-L. Hsieh // Powder technology. 2012. Vol. 225. P. 149-155.
10. Arjmandi R. Rice Husk Filled Polymer Composites / Reza Arjmandi, Azman Hassan, Khaliq Majeed, Zainoha Zakaria // International Journal of Polymer Science. 2015. P. 32.
11. Chaudhary D.S. Recycling Rice Hull Ash: A Filler Material for Polymeric Composites / D.S. Chaudhary, M.C. Jollands, F. Cser // Advances in Polymer Technology. 2004. Vol. 23. № 2. P. 147-155.
12. Ntsoumou R. S. Epoxy Materials Filled with Buckwheat Husk Ash / R. S. Ntsoumou E. M. Gotlib, A. R. Valeeva, A. Galimov // Proceedings of FORM. 2022. P. 55-64. DOI: 10.1007/978-3-031-10853-2_6
13. Rout A. K. Development and characterization of rice husk-filled glass fiber-reinforced epoxy bio composites / A. K. Rout, A. Satapathy // Composites: Mechanics, Computations, Applications. 2012. Vol. 3. № 2. P. 95-106.
14. Sveshnikova E. S. Use of agricultural waste materials for the filling of polymers / E. S. Sveshnikova [et al.] // International Polymer Science and Technology. Vol. 36. № 5. 2009. P. 28-34.
15. Ashori A. Mechanical behavior of agro-residue-reinforced polypropylene composites / A. Ashori, A. Nourbakhsh // Journal of Applied Polymer Science. 2008. Vol. 111. № 5. P. 2616-2620.
16. Mohammad G. A study on Rice-husk/Recycled high density polyethylene Composites- their physical and mechanical properties / G. Mohammad, P. Sakineh, R. Mohammad // Environment Sciences. 2012. № 9. P. 99-112.
17. Arayaprane, W. Application of rice husk ash as fillers in the natural rubber industry / W. Arayaprane, N. Na-Ranong, G. L. Rempel // Journal of Applied Polymer Science. 2005. Vol. 1. № 98. P. 34-41.
18. Nak-Woon Choi Development of rice husks-plastics composites for building materials / Nak-Woon Choi, Ippei Mori, Yoshiko Ohama // Journal of waste management, 2006. Vol. 26. P. 189-194.

19. Crespo E. Study of the mechanical and morphological properties of plasticized PVC composites containing rice husk fillers / E. Crespo [et al.] // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2008. Vol. 27. №. 3. P. 229-243.
20. Nadlene R. The effects of chemical treatment on the structural and thermal, physical, and mechanical and morphological properties of Rice Hull Ash reinforced PVC composites / R. Nadlene [et al.] // Polym. Compos. 2018. Vol. 1. №. 39. P. 274-287.
21. Ramle M. S. Tensile properties of amino silane treated rice husk/ recycled PVC composite / M. S. Ramle, A. Z. Romli, M. H. Abidin // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 812. P. 151-156.
22. Wang W. Preparation and characterization of PVC matrix composites with biochemical sludge / W. Wang [et al.] // Journal of Polymers and the Environment. 2018. №. 26. P. 3197-3201.
23. Sudhakar M. Tribological behavior of modified rice husk filled epoxy composite / M. Sudhakar, S.P. Samantarai, S.K. Acharya // International Journal of Scientific and Engineering Research. 2012. Vol. 6. №. 3. P. 1-5.
24. Kenechi N. O. Utilization of Rice Husk as Reinforcement in Plastic Composites Fabrication A Review / N. O. Kenechi, L. Chiemenem, K. Adekunle // American Journal of Materials Synthesis and Processing. 2016. Vol.1. №3. P. 32-36.
25. Manikandan N. Improvement of mechanical properties of natural fiber reinforced jute/polyester epoxy composite through meticulous alkali treatment / N. Manikandan, M. N. Morshed, R. Karthik, S. Al Azad // Am. J. Curr. Org. Chem. 2017. № 3. P. 9-18.
26. Ashori A. Mechanical behavior of agro-residue-reinforced polypropylene composites / A. Ashori, A. Nourbakhsh // Journal of Applied Polymer Science. 2008. Vol. 111. №. 5. P. 2616-2620.
27. Supalak N. S. The Effect of Rice Husk Powder on Standard Malaysian Natural Rubber Grade L (SMR L) and Epoxidized Natural Rubber (ENR 50) Composites/ N. S. Supalak Attharangsarn [et al.] // Polymer Plastics Technology and Engineering. 2012. Vol. 3. №. 51. P. 231-237.

28. Rohani A. B. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk / A. B. Rohani, Y. Rosiyah, N.G. Seng // *Procedia Chemistry*. 2016. Vol. 19. P. 189-195.
29. Chen S. Low temperature preparation of the β -CaSiO₃ ceramics based on the system CaO-SiO₂- BaO-B₂O₃ / S. Chen, X. Zhou, S. Zhang, B. Li, T. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. Vol. 505. №. 2. P. 613-618.
30. Hamisah I. Synthesis and Characterization of Nano – Wollastonite from Rice Husk Ash and Limestone / I. Hamisal, S. Roslinda, A. H. Muhammad, J. Azman // *Materials Science Forum*. 2013. Vol. 756. №. 5. P. 43-47.
31. Yazdani A. Investigation of hydrothermal synthesis of wollastonite using silica and nano silica at different pressures / A. Yazdani, H. R. Rezaie, H. Ghassai, J. Ceram // *Journal of Ceramic Processing Research*. 2010. Vol. 11. № 3.
32. Готлиб Е. М. Получение синтетического волластонита на основе рисовой шелухи / Е. М. Готлиб, Т. Н. Ф. ХА // *Вестник технологического университета*. 2019. Т. 22. №. 7. С. 42-46.
33. Соколова Ю. А. Синтетический волластонит на основе рисовой шелухи / Ю. А. Соколова, Е. М. Готлиб, Ха Тхи Нья Фьонг, А. Г. Соколова // *Фундаментальные, поисковые и прикладные исследования РААСН по научному обеспечению развития архитектуры, градостроительства и строительной отрасли РФ в 2018 г. Сборник научных трудов РААСН*. М.: Издательство АСН. 2019. Т.2. С 520-525.
34. Готлиб Е. М. Влияние природного и синтетического волластонита на основе золы рисовой шелухи на процесс отверждения эпоксидных клеевых композиций / Е. М. Готлиб, Ха Тхи Нья Фьонг, Е. Н. Черезова, А. Г. Соколова // *Экономика строительства*. №6. 2022. С. 77-86.
35. Gotlib E. M. Tổng hợp wollastonite trên cơ sở tro trau ứng dụng làm chất độn trong nhu'a epoxy và một số tính chất của chúng / E. M. Gotlib, Hà Thị Nha Phương, Nguyễn Thị Thanh Huyền, Trần, Thị Phương // *Journal analytical sciences*. Т 27. №. 1. 2022.

36. Gotlib E. M. Fillers of polymeric materials based on rice husk / E. M. Gotlib, E. S. Yamaleeva, Ha Thi Nha Phuong, D. Sadykova, A. Sokolova // Study Guide. 2019. 92 с.

37. Gotlib E. M. Epoxy Coatings Fillers on the Rice Husk Base / E. M. Gotlib, A. Sokolova, Ha Thi Nha Phuong, A. Khasanova // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 661 (2019) 012123.

38. Готлиб Е. М. Релаксационные свойства эпоксидных композиций, модифицированных синтетическим и природным волластонитом / Е. М. Готлиб, Т.Н.Ф. Ха, Е. С. Ямалеева // Вестник технологического университета. 2020. Т. 23. №.1. С. 38-42.

39. Gotlib E. M. Modification of polyvinylchloride by the silicates on the base of rice husk / E. M. Gotlib, D. F. Sadykova, E. S. Yamaleeva, A. Sokolova // The XXIV International Scientific Conference “Construction the Formation of Living Environment” (FORM- 2021): Moscow. 2021. Vol. 263. P. 1001-1008.

40. Готлиб Е. М. Волластонит – эффективный модификатор композиций для производства ПВХ-линолеума / Е. М. Готлиб, Р. В. Кожевников, Д. Ф. Садыкова, Е. С. Ямалеева // Материалы 9-й Международной научно- практической конференции «Современной состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии». Нижнекамск. 2016. 38 с.

41. Готлиб Е. М. Волластонит – эффективный наполнитель резин и композиционных материалов на основе линейных и сетчатых полимеров: монография / Е. М. Готлиб, Д. Ф. Садыкова, Е. С. Ямалеева, Р. В. Кожевников М.: LAP RU. 2018. 174 с.

42. Садыкова Д. Ф. Пластифицированные ПВХ материалы, модифицированные диоксидом кремния и волластонитом на основе золы рисовой шелухи: автореферат дис. кандидата технических наук: 05.17.06 / Д. Ф. Садыкова; [Место защиты: Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.]. Казань. 2021. 19 с.

43. Andrzejewski J. Injection Molding of Highly Filled Polyethylene-based Bio composites / J. Andrzejewski, M. Barczewski, M. Szostak //Buckwheat Husk and Wood

Flour Filler: A Comparison of Agricultural and Wood Industry Waste Utilization. Materials Science, Medicine Polymers. 2019.

44. Wloch M. Composites Filled with Powdered Buckwheat Husks. / M. Wloch, P. Landowska // Preparation and Properties of Thermoplastic Polyurethane. Materials. 2022. №15, P. 356.

45. Нцуму Р. Ш. Изучение влияния температуры получения золы гречневой шелухи на антифрикционные свойства и износостойкость эпоксидных покрытий / Е. М. Готлиб, Е. С. Ямалеева, А. Р. Валеева, Р. Ш. Нцуму // Бутлеровские сообщения. Казань. 2021. Т.68. №12. С. 70-75. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-68-12-70

46. Десятков А. В. Влияние формы частиц наполнителя на характер разрушения композитов на основе полиэтилена / А. В. Десятков, Н. Р. Пономарева, Ю. М. Будницкий // Успехи в химии и химической технологии. 2010. №3. С. 17-23.

47. Пономаренко А. А. Использование отходов сельского хозяйства при производстве изделий из полиэтилена / А. А. Пономаренко, И. А. Чельшева, Л. Г. Панова // Экология и промышленность России. 2006. № 8. С. 4-6.

48. Danchenko Y. Physic-Mechanical Properties of Composites Based on Secondary / Y. Danchenko, A. Kariev, V. Lebedev // Polypropylene and Dispersed of Plant Waste Materials Science Forum. Vol. 1006. 2020. P. 227-232.

49. Majewskia L. Evaluation of Suitability of Wheat Bran as a Natural Filler in Polymer Processing / L. Majewskia, A. Gaspar // BioRes. 2018. №. 13. 7037-7052.

50. Лаздин Р. Ю. Изучение влияния наполнителя природного происхождения на реологические свойства расплава вторичного полипропилена с целью выбора оптимального соотношения компонентов полимерного композита / Р.Ю. Лаздин, Р. К. Фахретдинов, Л. Р. Галиев, В. П. Захаров // Вестник Башкирского университета. 2018. Т. 23. №1 С.65-68.

51. Галыгин В. Е. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов / В. Е. Галыгин, Г. С. Баронин, В. П. Таров, Д. О. Завражин // Тамбов: изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ». 2012. 180 с.

52. Лим Л. А. Получение лигноцеллюлозных полимерных композитов на основе гречневой шелухи и полиэтилена / Л. А. Лим, Д. А. Макеич, Н. А. Прищенко // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 6. С. 514-514.

53. Готлиб Е. М. Влияние золы рисовой и гречневой шелухи на биоразлагаемость эпоксидных материалов / Е. М. Готлиб, Е. В. Перушкина, Р. Ш. Нцуму, Е. С. Ямалеева // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2022. Т.12. №3. С. 447-454. DOI: 10.21285/2227-2925-2022-12-3-447-454

54. Патент № RU 2507349 Панели, содержащие возобновляемые компоненты, и способ их изготовления САО Бэнджий (US) ЛАУ Те Хуа (US) СОНГ В. Давид (US) Правообладатель:Ю ЭС ДЖИ ИНТЕРИОРС, ИНК. (US) заявл.: 2009.03.30, опубл.: 2014.04.01. – Бюл. № 15. 26 с.

55. Патент 2678675С1 РФ. Биоразлагаемый полимерный композиционный материал на основе вторичного полипропилена / Захаров В. П., Баунова М. В., Кулиш Е. И., Садритдинов А. Р., Фахретдинов Р. К., Галиев Л. Р.; заявитель и патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Башкирский государственный университет»: заявл.: 2017.08.16, опубл.: 2018.07.13. – Бюл. № 20. 8 с.

56. Еремеева Н. М. Исследование свойств эпоксидных композиций на основе модифицированных целлюлозосодержащих материалов / Н. М. Еремеева, А. В. Никифоров, Е. С. Свешникова, Л. Г. Панова // Молодой ученый. 2015. № 24. С. 20-23.

57. Никифоров А. В. Разработка технологии пожаробезопасных компаундов на основе модифицированных целлюлозосодержащих растительных отходов: автореферат дис. кандидата технических наук: 05.17.06 / А. В. Никифоров; [Место защиты: Сарат. гос. техн. ун-т им. Гагарина Ю. А.]. Саратов. 2015. 20 с.

58. Панкеев В. В. Новые наполнители эпоксидных компаундов на основе модифицированных целлюлозосодержащих отходов / В. В. Панкеев, А. В. Никифоров, Е. С. Свешникова, Л. Г. Панова // Пластические массы. 2012. №. 5. С. 50-52.

59. Azadi M. Enhancing the mechanical properties of an epoxy coating with rice husk ash, a green product / M. Azadi, M. Bahrololoom, F. Heidari // *Materials Research*. 2018. №. 21: e20160562.
60. Fernandes I. J. Replacement of Commercial Silica by Rice Husk Ash in Epoxy Composites / I. J. Fernandes, R. V. Santos, E. C. A. d. Santosa // *A Comparative Analysis Journal of Coatings Technology and Research* 2011. №. 8. 117-123.
61. Бетехтин, А. Г. Курс минералогии. Учебное пособие [Текст] / А. Г. Бетехтин // Екатеринбург: КДУ. 2010. 373 с.
62. Фофанов Д. В. Рентгенографическое исследование структурного состояния образцов диопсида после длительного помола / Д. В. Фофанов, А. Д. Осауленко, А.М. Калинин // *Электронный журнал "Исследовано в России"*. 2005. №. 085. С. 889-901.
63. Верещагин В. И. Безусадочный облицовочный керамический материал на основе диоксидового сырья / В. И. Верещагин, А. Е. Бурученко, В. К. Меньшикова // *Современные проблемы науки и образования*. 2015. №. 1. 13 с.
64. Вакалова Т. В. Рациональное использование природного и техногенного сырья в керамических технологиях / Т. В. Вакалова, В. М. Погребенков // *Строительные материалы*. № 4. 2007. С. 58-62.
65. Суворова О. Пористые материалы на основе микрокремнезема и минеральных наполнителей. Экология и промышленность России / О. Суворова, Н. Манакова // 2019. №. 23. С. 32-35.
66. Бартеньева Е. А. Цементно-золевый теплоизоляционный пенобетон с дисперсными добавками волластонита и диопсида Автореф. Дисс. на соискание ученой степени кандидата технических наук, Новосибирск – 2021. 19 с.
67. Сидоров В. А. Влияние кремнийсодержащих наполнителей на свойства ПВХ материалов / В. А. Сидоров, П.А. Николаева // *Пожаровзрывоопасность*. 2004. №. 6. С. 57-62.
68. Козик В. В. Исследование материалов на основе полиэфирной смолы и диопсида / В. В. Козик, И. А. Бородина, Л. П. Борило, Ю. Г. Слизов // *Известия*

высших учебных заведений. Химия и химическая технология. Химия и химическая технология. 2004. Т 47, №. 1. С. 112-115.

69. Бородина И. А. Физико--химические свойства композиционных материалов на основе природных силикатов / А. В. Заболотская, А. С. Мухин, И. А. Бородина // Тезисы V Всероссийской конференции «Керамика и композиционные материалы». Сыктывкар. Коми НЦ УрО РАН. 2004. 172 с.

70. Бородина И. А. Влияние природных силикатов на отверждение ненасыщенных полиэфирных смол / И. А. Бородина, В. В. Козик, Л. П. Борило // Известия Томского Политехнического университета. 2005. Т. 308. №. 3. С. 118-122.

71. Бородина И. А. Синтез полимерных композиционных материалов на основе полиэфирных смол и природных силикатов / И. А. Бородина, В. В. Козик, Л. П. Борило // Материалы Российской науч.-практ. конф. «Полифункциональные химические материалы и технологии». Томск: Изд- во Томского Университета. 2004. С. 24-25.

72. Патент 6728654С1 РФ. Огнезащитная краска для древесины / Рябов С. Н, Борило Л. П., Заболотская А. В., Коротков А. С. заявитель и патентообладатель: Государственное образовательное учреждение Высшего профессионального образования "Томский государственный университет": заявл.: 2006.06.26, опубл.: 2007.12.27. – Бюл. № 36. 6 с.

73. Shivani P. Biological Evaluation of Diopside Bio-ceramic Synthesized from Sustainable / P. Shivani, N. Srivastava, M. Baranwa, K. Singh //Agro-food Waste Ashes Silicon. № 10. 2021.

74. Fiocco L. Wollastonite-Diopside Foams from Preceramic Polymers and Reactive Oxide Fillers Materials (Basel) / L. Fiocco, H. Elsayed, L. Ferroni // Bioactive. 2015. №. 8. P. 2480–2494.

75. Razavi M. Surface modification of biodegradable magnesium alloy bone implants using nanostructured diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) coating / M. Razavi, M. Fathi, O. Savabi // Applied Surface Science. 2014. № 288. P. 130-137.

76. Srinath P. A. A novel cost-effective approach to fabricate diopside bio ceramics / P. A. Srinath, A. K. Reddy // *Advanced powder technology*. Vol. 32. №3. 2021. P. 875-884.
77. Герасимова Л. Г. Функциональные материалы из минеральных и синтетических техногенных отходов / Герасимова Л. Г., Тукавкина В. В // *Фундаментальные исследования*. 2015. № 2. С. 2083-2091.
78. Готлиб Е. М. Волластонит и диопсид содержащие наполнители эпоксидных материалов на основе сельскохозяйственных и техногенных отходов / Е. М. Готлиб, И. Д. Твердов, Т. Н. Ф. Ха, Е. С. Ямалеева // *Вестник технологического университета*. 2022. Т. 25. № 8. С. 164-174.
79. Низамов Р. К. Обоснование эффективности наполнения ПВХ композиций тонкодисперсными отходами металлургических производств / Р. К. Низамов, Р. Р. Галеев, Л. А. Абдрахманова // *Строительные материалы*. 2005. № 7. С. 18–19.
80. Низамов Р. К. Модификация ПВХ композиций отходами металлургических производств / Р.К. Низамов, Э.И. Нагуманова, Р.Г. Галеев // *Известия вузов. Строительство*. 2006. № 3. С. 47–50.
81. Низамов Р. К. Наполнение и модификация ПВХ строительных материалов отходами металлургических производств / Р.К. Низамов, Р. Р. Галеев, Э. И. Нагуманова // *Материалы НТК «Долговечность строительных материалов и конструкций»*. Саранск. 2005. С. 88-91.
82. Мелконян В. Г. Исследование полимерных связующих с наполнителями из техногенных отходов / В. Г. Мелконян, П. В. Борков // *Успехи современного естествознания*. 2012. № 6. С. 38-38.
83. Barczewski M. Rotational molding of polylactide (PLA) composites filled with copper slag as a waste filler from metallurgical industry / M. Barczewski, A. Hejna, J. Aniśko // *Polymer testing*. № 108. 2022.
84. Gobetti A. Innovative Reuse of Electric Arc Furnace Slag as Filler for Different Polymer Matrixes / A. Gobetti, G. Cornacchia, G. Ramorino // *Minerals*. 2021. №11, 832 p.

85. Нцуму Р. Ш. Утилизация рисовой шелухи путем получения наполнителей на ее основе / Р. Ш. Нцуму Е. М. Готлиб, А. Р. Валеева // Материалы научной конференции «Безопасность, защита и охрана окружающей природной среды: фундаментальные и прикладные исследования». Белгород. 2020. С. 113-118.

86. Нгия Х. Н. Способ получения аморфного наноразмерного диоксида кремния из отходов рисового производства / Х. Н. Нгия, Л. А. Зенитова, Л. К. Зиен, and Д. Н. Чуен // Экология и Промышленность Россия. Том. 23. № 4. С. 30–35.

87. Нгуен, З. Х. Использование сжигаемых рисовых остатков для производства наносилики / З. Х. Нгуен, Л. А. Зенитова, К. З. Ле, Д. Т. Т. Буи // Бутлеровские сообщения. 2019. Т. 57. № 3. С. 155-161.

88. Патент 2801146С1 РФ. Способ получения диопсида / Твердов И. Д., Галимов Э. Р., Готлиб Е. М., Е. С. Ямалеева заявитель и патентообладатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева - КАИ": заявл.: 2022.11.29, опубл.: 2023.08.02 – Бюл. № 22. 10 с.

89. Н. Д. Яценко Роль жидкой фазы в формировании фазового состава и свойств строительной облицовочной керамики / Н. Д. Яценко , Н. А. Вильбицкая , А. И. Яценко// Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 1. С. 86-92.

90. Верещагин В .К. Керамические материалы на основе диопсида / В .К. Верещагин, А.Е. Меньшикова, Бурученко и др // Стекло и керамика. 2010. №11. С. 13–16.

91. Твердов И.Д. Диопсид как наполнитель эпоксидных полимеров / И.Д. Твердов, Е.М. Готлиб, Р.Ш. Нцуму, Е.С. Ямалеева // Южно-Сибирский научный вестник. – 2023. – № 4. С. 11-15.

92. Перушкина Е. В. Микробиологическая деградация наполненных диопсидом эпоксидных композиций / Е. В. Перушкина, Е. М. Готлиб, Р. Ш. Нцуму, А. В. Долгова // III Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов ВУЗов «Актуальные проблемы науки о полимерах». Казань. 2023. С. 130-131.

93. Madrid R. Production and characterization of amorphous silica from rice husk waste / R. Madrid, C. A. Nogueira, and F. Margarido // Proceedings of the 4th International Conference on Engineering for Waste and Biomass Valorization. 2012 P. 1817-1822.
94. Tun Y. Y. An Analysis on the Factors Affecting Rice Production Efficiency in Myanmar/ Y. Y. Tun // Journal of East Asian Economic Integration. 2015. Vol. 19. №2. P. 167-188.
95. Нгуен Мань Хиеу. Процессы термической переработки рисовой шелухи при получении активированного углеродного материала и их аппаратное обеспечение : автореферат дис. кандидата технических наук : 05.17.08 / Нгуен Мань Хиеу; [Место защиты: Нац. исслед. Том. политехн. ун-т]. Томск. 2018. 22 с.
96. Fernandes I. J. Review of the rice production cycle: By-products and the main applications focusing on rice husk combustion and ash recycling / I. J. Fernandes //Waste Management & Research. 2014. № 32. P.1034-1048.
97. Le V. H. Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk by sol – gel method / V. H. Le, C. Nhan, H. Thuc, and H. H. Thuc // Nanoscale Res. Lett. 2013.P. 1–10.
98. Туан Н. Синтез наночастиц SiO₂ из золы рисовой шелухи методом осаждения / Н. Туан // Научный журнал Университета Кантхо. 2014. № 32. С. 120–124.
99. Готлиб Е. М. Сравнение эксплуатационных свойств эпоксидных композиций, модифицированных продуктами переработки риса, выращенного в различных климатических условиях / Е. М. Готлиб, Р. Ш. Нцуму, А. Р. Валеева, Э. Р. Галимов // Материалы XI-й Международной научно-технической конференции «Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы – 2022»(МНТК-ИМТОМ – 2022») Ч.1. 2022. Казань. С. 32-37.
100. Готлиб Е. М. Влияние способа получения диоксида кремния из рисовой лузги на состав и модифицирующий эффект в эпоксидных композициях / Е. М. Готлиб, Л. А. Зенитова, А. Р. Валеева, Р. Ш. Нцуму // Бутлеровские сообщения. 2021. Т. 66. № 6. С. 43-47.

101. Valeeva A.R. Anti-friction epoxy coatings modified with rice husk / A. R. Valeeva, A. R. Gimranova, E. M. Gotlib, E. R. Galimov // IOP Conf. Series: Materials Sci- ence and Engineering, 2020. № 3 P. 1-8.
102. Rojas O. J. Cellulose chemistry and properties: fibers, nanocelluloses and advanced materials / O. J. Rojas // Springer. 2016. Vol. 271. P. 67– 72.
103. Nadlene R. The effects of chemical treatment on the structural and thermal, physical, and mechanical and morphological properties of Rice Hull Ash reinforced PVC composites / R. Nadlene [et al.] // Polym. Compos. 2018. Vol. 1. № 39. P. 274-287. 103
104. Арефьева О. Д. Кислотно-основные свойства аморфного диоксида кремния из соломы и шелухи риса / О. Д. Арефьева, П. Д. Пироговская, А. Е. Панасенко // Химия растительного сырья. 2021. № 1. С. 327-335.
105. Коробщикова Т. С. Исследование гранулометрического состава волластонита Синюхинского месторождения и его влияния на свойства наполненных полимерных композиций / Т. С. Коробщикова, Н.А. Орлова // Лакокрасочные материалы и их применение. 2010. № 5. С. 26-29.
106. Azadi M. Enhancing the mechanical properties of an epoxy coating with rice husk ash, a green product / M. Azadi, M.E. Bahrololoom., F. Heidari // Journal of Coat- ings Technology and Research. 2011. № 8. P.117-123.
107. Сугоняко, Д. В. Диоксид кремния как армирующий наполнитель полимерных материалов / Д. В. Сугоняко, Л. А. Зенитова // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 5. С. 94-100.
108. Крыжановский В. К. Изучение влияния высокодисперсных и наноразмерных неорганических добавок на структурно-физические характеристики эпоксидных матриц и свойства трибопластиков /В. К. Крыжановский [и др.] // Вопросы материаловедения. 2009. Т. 57. № 1. С. 66-76.
109. Чуцкова Е. Ю. Опыт применения ДСК для исследования кинетических закономерностей отверждения эпоксидного клея ВК-36Р / Е. Ю. Чуцкова, В. М. Алексашин, Д. Я. Баринов, Л. А. Дементьева // ТРУДЫ ВИАМ. 2015. № 1. С.12 .

110. Кондюрин А. В. Моделирование кинетики реакции отверждения эпоксидной смолы с триэтилентетрамином / А. В. Кондюрин, Л. А. Комар, А. Л. Свистков // Пластические массы. 2012. № 8. С. 42-48.
111. Zemnukhova L. A. Composition of inorganic components of buckwheat husk and straw / L. A. Zemnukhova, E. D. Shkorina, G. A. Fedorishcheva // Russian Journal of Applied Chemistry. 2005. Vol. 78. P. 324-328.
112. Чельшева И. А. Эпоксидные композиты, наполненные отходами обмолота сельскохозяйственного производства / И. А. Чельшева, Е. С. Свешникова, В. В. Панкеев, Л. Г. Панова // Волокна и пленки. 2011. – 189 с.
113. Гнеушева И. А. Биотехнологическая переработка отходов производства гречихи и получение ценных продуктов: автореферат дис. кандидата технических наук: 03.01.06 / И. А. Алексеевна; [Место защиты: Воронеж. гос. ун-т инжен. технологий]. — Воронеж. 2014. 24 с.
114. Нцуму Р. Ш. Наполнители на основе рисовой шелухи, активированной аminosиланами / Р. Ш. Нцуму, Е. С. Ямалеева, А. Р. Валеева, Е. М. Готлиб // Материалы V Всероссийской молодежной конференции «Достижение молодых ученых: химические науки». Уфа. 2020. С. 354-356.
115. Е. М. Готлиб, Е. С. Ямалеева, А. Р. Валеева, А. Р. Гимранова, Р. Ш. Нцуму Влияние наполнителей, полученных на основе отходов переработки зерна, на химическую стойкость эпоксидных материалов Ползуновский Вестник, № 3 2022. С. 222-230.
116. Логинова Е. В. Оценка свойств диоксидовой породы для применения в составах керамических масс / Е. В. Логинова // Вестник Хакасского техн. ин-та. 2010 № 29. С. 183–185.
117. Готлиб Е. М. Сравнение модифицирующего действия в эпоксидных полимерах природного и синтетического волластонита / Е. М. Готлиб, Т. Н. Ф. Ха, А. Р. Хасанова, Э. Р. Галимов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2019. № 13. С. 13–19.

118. Меньшикова В. К. Модификация керамических составов сырьевыми материалами Сибирского региона / В. К. Меньшикова, Л. Н. Демина // Вестник Евразийской науки. 2020 № 4. С. 18–26.

119. Adesakin A.O. Characterization and Evaluation of Mechanical Properties of Dolomite as Filler in Polymers / A.O. Adesakin, O.O. Ajayi, P. E. Imosili, P.E.; B. E. Attahdaniel, S. O. O. Olusunle // Chem. Mater. Res. 2013. № 3. P. 36–40.

120. Nizina T. A. Filled epoxy composites based on polyfraction microcalcite / T. A. Nizina, J. A. Sokolova, Chernov // Magazine of Civil Engineering. 2018. № 83. P. 83–91.

121. Твердов И. Д. Диопсид как наполнитель эпоксидных полимеров / И. Д. Твердов, Е. М. Готлиб, Р. Ш. Нцуму, Е. С. Ямалеева // Южно-Сибирский научный вестник. 2023. № 4. С. 11–15. DOI: 10.25699/SSSB.2023.50.4.017

122. Мостовой А. С. Эпоксидные композиты с повышенными эксплуатационными характеристиками, наполненные дисперсными минеральными наполнителями / А. С. Мостовой, А. С. Нуртазина, Ю. А. Кадыкова // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 3. С. 330–335.

123. Briscoe, B. J. Tribological applications of polymers and their composites: past, present and future prospects / B. J. Briscoe // Tribology of Polymeric Nanocomposites / Ed. by K. Friedrich. Amsterdam, 2008. P. 1–14.

124. Колесников, В. И. Эффективные упругие характеристики антифрикционных композитов на эпоксидной основе / В. И. Колесников, В. В. Бардушкин, А. В. Лапицкий, А. П. Сычев, В. Б. Яковлев // Вестник Южного научного центра РАН. 2010. Т. 6. № 1. С. 5–10.

125. Кусков В. Н. Строение и свойства анодной оксидной пленки на алюминии и сплаве Д16 / В. Н. Кусков., Н. Ф. Коленчин., П. Н. Шадрина, А. В. Сафронов // Фундаментальные исследования. 2012. № 11. С. 625–629.

126. Волков Д. П. Теплофизические свойства полимерных композиционных материалов / Д. П. Волков, А. Г. Егоров, М. Э. Мироненко // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2017. Т. 17 № 2. С. 287–293.

127. Клинецвич В. Н. Способы использования лузги гречихи посевной (обзор) / В. Н. Клинецвич, Е. А. Флюрик // Журнал Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. 2020. Т. 2, № 1. С. 68–81.
128. Кочнова З. А. Эпоксидные смолы и отвердители: промышленные продукты. / З. А. Кочнова, Е. С. Жаворонок, А. Е. Чалых // М.: ООО “Пэйнт-Медиа. 2006. 200 с.
129. Кириллов, В. Н. Стойкость новых композиционных материалов / В. Н. Кириллов, В. А. Ефимов, В. В. Кривонос [и др.] // Авиационная промышленность. 2004. № 4. С. 44-47.
130. Соломатов В. И. Химическое сопротивление материалов [Текст] / В.И. Соломатов, В. П. Селяев, Ю. А. Соколова. М.: РААСН. 2001. 284 с.
131. Шумкина А. А. Исследование реакционной активности доломитизированных карбонатных пород в щелочных средах / А. А. Шумкина, М. Н. Карев // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 21. С. 45-51.
132. Киселев М. Г. Определение краевого угла смачивания на плоских поверхностях» / М. Г. Киселев, В. В. Савич, Т. Н. Павич // Вестник ВНТУ. 2006. №1. С. 37-41.
133. Прохоренко С. В. Состояние и проблемы утилизации полимерных материалов/ С. В. Прохоренко, А. Д. Иванчева // Полимеры-деньги. 2007. № 4. С. 27-32.
134. Ерофеев В.Т. Биологическое сопротивление лакокрасочных материалов на основе эпоксидных связующих / В.Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов, Н. В. Черушова // Биоповреждения и биокоррозия в строительстве Саранск. 2004. С. 202-209.
135. Bazunova M. V. Modeling of the biodegradation process of polymer composites based on secondary polypropylene and natural fillers of plant origin / M. V. Bazunova, E. S. Khlobystova, E. I. Kulish, V. P. Zakharov // Vestnik Bashkirskogo Universiteta. 2018. Vol. 23. № 1. P. 56-60.

136. Фомин В. А. Биоразлагаемые полимеры, состояние и перспективы использования / В. А. Фомин, В. В. Гузеев // Пластические массы. 2001. № 2. С. 42-46.
137. Perez J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemi-cellulose and lignin: an overview / J. Perez, J. Munoz-Dorado, T. Rubia // International Microbiology. 2002. № 5. P. 53–63.
138. Sanchez C. Lignocellulosic residues: Biodegradation and bioconversion by fungi / C. Sanchez // Biotechnology Advances. 2009. Vol. 27. № 7. P. 185-190.
139. Pathak V. M. Review on the current status of polymer degradation: a microbial approach/ V. M. Pathak // Bioresources and Bioprocessing. 2017. Vol. 4. Is 1.
140. Нцуму Р. Ш. Биоразложение эпоксидной смолы, модифицированной рисовой шелухой и ее золой / Р. Ш. Нцуму, Е. М. Готлиб, Е. С. Ямалеева // Материалы XXV Международной научной конференции «Современные проблемы экологии». Тула. 2020. С. 23-28.
141. Готлиб Е. М. Влияние золы рисовой и гречневой шелухи на биоразлагаемость эпоксидных материалов / Е. М. Готлиб, Е. В. Перушкина, Р. Ш. Нцуму, Е. С. Ямалеева // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2022. Т.12. №3. С. 447-454.
142. Сакаева Э. Х. Биодеструкция полимерных композиционных материалов микроскопическими грибами / Э. Х. Сакаева, Ю. В. Куликова, Л. В. Рудакова // Теоретическая и прикладная экология. 2018. № 4. С. 68-74.
143. Каблов Е. Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения / Е. Н. Каблов, О. В. Старцев, А.С. Кротов. // Деформация и разрушение материалов. 2011. № 1. С. 34-40.
144. Ефимов В. А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 4. С. 412–423.
145. Кириллов В. Н. Влияние последовательного воздействия климатических и эксплуатационных факторов на свойства стеклопластиков / В. Н.

Кириллов, В. А. Ефимов, Т. Е. Матвеевкова, Т. Г. Коренькова // Авиационная промышленность. 2004. № 1. С. 45–48.

146. Nguyen D. Study of the chemical, climatic and thermal resistance of epoxy coatings filled with natural and synthetic wollastonite / D. Nguyen, T.N.P. Ha, E. S. Yamaleeva, E. Galimov, E Gotlib // Key Engineering Materials. 2021. Vol. 899. P. 317-325.

147. Готлиб Е. М. Влияние наполнителей на основе шелухи риса и гречихи на биodeградируемость в почве эпоксидных материалов / Е. М. Готлиб, Е. В. Перушкина, К. Р. Габдулхаев, Е. С. Ямалеева // Вестник технологического университета. 2023. Т. 26. № 6. С. 25-30.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Акт о внедрении



ETS KAB

Building our future together

Brazzaville, le 17 juin 2023

N°/ Réf: 0014/ADM/KAB/OCT/FK

Par la présente L'Etablissement KAB, immatriculé au RCCM N° CG/BZV/17A22955, NUI: E20171100003018130, exerçant dans la distribution de produits pétroliers confirme son intérêt pour les résultats de recherche sur le sujet « **MATERIAUX COMPOSITES EPOXY AVEC DES CHARGES À BASE DE COSSE DE RIZ ET DE CES CENDRES** »,

et exprime sa volonté de financer le travail de l'étudiant au doctorat **NTSOUMOU RUTHE SCHELTON** à KNRTU pour mener à bien les travaux de recherches conformément au contrat conclu dans le cadre du concours des projets de recherche d'étudiants diplômés de KNRTU "TechnoStart" pour une durée de deux (2) ans.

Brazzaville le 17 juin 2023



Le Gérant

Franck KOUASSI

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Акт о внедрении

Утверждаю
директор ООО «ВИТАХИМ КАЗАНЬ»
_____ С.В. Кутасов
11.03.2023

Акт о внедрении

Разработанные Нцуму Рют Шельтон в рамках выполнения его диссертационной работы на тему «ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИЦИИ С СИНТЕТИЧЕСКИМ ДИОПСИДОМ И НАПОЛНИТЕЛЯМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ НА ОСНОВЕ РИСОВОЙ И ГРЕЧНЕВОЙ ШЕЛУХИ»

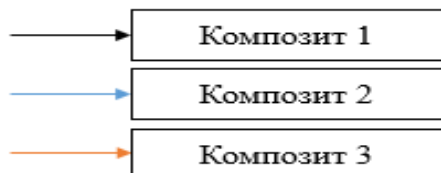
эпоксидные антифрикционные покрытия, наполненные диоксидом кремния из рисовой шелухи и диопсид содержащим наполнителем на его основе . полученные с использованием нашей продукции : диановой смолы ЭД-20 и отвердителя Агидол АФ-2 , прошли успешную опытно-промышленную апробацию, и показали высокую износостойкость , адгезионную прочность к стали и низкий коэффициент трения в сочетании с высокой термостабильностью и устойчивостью к эксплуатационным факторам.

Они использованы в сложных по конфигурации узлах трения , в качестве обладающих трибохимической активностью покрытий высоконагруженных подшипников скольжения .

Начальник отдела качества _____ А.М. Хайдаров

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Рекомендуемая технологическая схема получения композиционных материалов



ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Ориентировочная стоимость сырья для получения наполнителей и наполненных ими композиций

Стоимость компонентов для получения разработанных эпоксидных материалов :

ЭД-20 - 285 руб\кг

Отвердитель АФ-2 - 290 руб\кг

Наполнители : зола рисовой шелухи (промышленная) - 35 руб\кг,

зола гречневой шелухи - 320 руб\кг,

доломит- 20 руб\кг,

борная кислота -140 руб\кг,

диоксид синтетический $0,57*20 + 0,38*35 + 0,05*140 = 130,7$ руб\кг