

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Готлиб Елена Михайловна

Официальные оппоненты:

Устинова Татьяна Петровна, доктор технических наук, профессор, Энгельсский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», кафедра «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств», профессор.

Амирова Лилия Миниахмедовна, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева-КАИ», Научно-образовательный центр "Центр композитных технологий" - Научно-исследовательская лаборатория № 6, ведущий научный сотрудник.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова», г. Чебоксары.

Защита диссертации состоится 18 июня 2025 г. в 12.00 на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета.

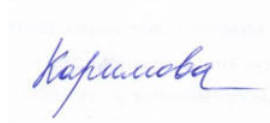
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=546079>

Отзывы на автореферат и диссертацию в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученый совет, e-mail: uprak@kstu.ru

Автореферат разослан «_____» _____ 2025 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета



Каримова Лиана Кати́фьяновна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 диоксид 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 биodeградации под действием почвенных микроорганизмов, за счет наполнения продуктами переработки отходов рисовой шелухи и соломы, полученных различными способами, диоксид 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, 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 прокаленной 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 диопсид 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 обжига 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.

Объекты исследования.

Эпоксидные композиции на основе ЭД-20, отвержденные аминафенолом АФ-2. Наполнители: шелуха риса, произрастающего в Краснодарском крае, Россия (РШР), и республике Конго (РШК); зола рисовой (ЗРШК) и гречневой (ЗГШ) шелухи, полученная обжигом их в течение 3 часов при температурах 350°C (ЗРШР₁, ЗГШ₁), 500°C (ЗРШР₂, ЗГШ₂) и 800°C (ЗРШР₃, ЗРШК₃ и ЗГШ₃), соответственно; диоксид кремния (ДКЩ), полученный методом щелочной варки, путем сжигания РШ при 550°C в и обработки ее 25%ным раствором NaOH и 12%ным раствором соляной кислоты; диоксид кремния (ДКС), полученный сжиганием предварительно экстрагированной этанолом рисовой соломы при температуре 500°C, с последующей обработкой ее 18%ным раствором NaOH, и далее - 30%ной серной кислотой; промышленный диоксид кремния Аэросил 300; диопсид содержащий наполнитель (СД), синтезированный твердофазным методом в лабораторной муфельной печи при температуре 1100°C в течение 3 часов, на основе ЗРШР₂ и доломита, при содержании этих компонентов 33% и 62%, соответственно, и добавлении плавня – борной кислоты, в количестве 5%, природный диопсид содержащий наполнитель (ПД), полученный из промежуточного слоя породы Бурутуйского месторождения.

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 диопсидом

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 диопсид содержащего наполнителя и помощь в расшифровке рентгенограмм.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, научная новизна и практическая значимость, описана методология проведения экспериментов, изложены основные положения, выносимые на защиту, отмечено соответствие диссертации паспорту научной специальности, представлена апробация научных результатов, личный вклад автора, обоснована достоверность полученных данных, представлены сведения о структуре и объеме работы.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы, посвященный наполнителям полимерных материалов на основе отходов производства риса и гречихи и кальций магниевых силикатов.

Во второй главе приведены характеристики эпоксидного олигомера, отвердителя и исследуемых наполнителей, а также описаны методы экспериментальных исследований.

В третьей главе представлены результаты изучения состава, структуры и свойств наполнителей, получаемых на основе отходов рисового и гречневого производства, и эксплуатационных характеристик наполненных ими эпоксидных материалов.

В четвертой главе описаны состав и свойства диопсида, полученного методом твердофазного синтеза на основе золы рисовой шелухи и доломита, в

сравнении с природным диопсид содержащим наполнителем, и изучение их модифицирующего эффекта в эпоксидных композициях.

В пятой главе представлены результаты исследования устойчивости наполненных эпоксидных материалов к действию повышенных температур, агрессивных сред, климатических факторов и почвенных микроорганизмов.

В заключении приведены общие выводы по работе.

В приложении представлены акты апробации результатов исследований, рекомендуемая технологическая схема получения наполненных материалов и ориентировочная стоимость используемого сырья .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав, структура и свойства наполнителей, получаемых на основе отходов рисового производства, и эксплуатационные характеристики наполненных ими эпоксидных материалов.

Исследования показали, что полученная при 800°C зола из шелухи риса, выращиваемого в Конго (ЗРШК₃), и в России (ЗРШР₃), полностью отличается по своему фазовому составу , и является, соответственно , кристаллической и содержащей 75% аморфной фазы. ЗРШР, полученная при более низких температурах, содержит большее количество аморфной фазы (табл.1).

Таблица 1 Фазовый состав наполнителей на основе отходов переработки риса

№ п/п	Фазовый состав, масс. %	РШР	ЗРШР ₁	ЗРШР ₂	ЗРШР ₃	ДКЩ	ДКС	ЗРШК ₃
1	аморфная фаза	85	95	96	75	100	100	-
2	Кристобалит	6	-	2	23	-	-	-
3	Тридимит	6	-	-	1	-	-	-
4	Карфолит	3	-	-	-	-	-	-
5	Кальцит	-	2	-	1	-	-	-
6	Кварц	-	3	2	-	-	-	48
8	Мусковит	-	-	-	-	-	-	52

С ростом температуры прокаливания РШР , пористость этих силикатов закономерно снижается (табл. 2).

В тоже время, диоксиды кремния (ДКЩ и ДКС), полученные с применением химических реагентов, представляют собой полностью аморфные кремнеземы (табл.1) с большим объемом пор, чем у ЗРШР и ЗРШК (табл. 2).

Таблица 2 – Пористость наполнителей, полученных на основе рисовой шелухи и соломы, в сравнении с аэросилом

Наполнитель	Объем микропор по t-методу, см ³ /г	Общий объем пор по ВЖН, см ³ /г	Средний диаметр пор по ВЖН, нм
ЗРШР ₁	0,003	0,15	3,96
ЗРШР ₂	0,002	0,08	4,03
ЗРШР ₃	0,001	0,02	3,94
ДКС	0,023	0,46	3,53

ДКЩ	0,020	0,79	4,52
Аэросил	0,021	0,25	3,31
ЗРШК ₃	0,003	0,04	3,29

Аэросил имеет больший общий объем пор, чем зола рисовой шелухи, и меньший, чем ДКС и ДКЩ (табл. 2).

Анализ кривых распределения пор по размерам свидетельствует о том, что у ЗРШР, полученной при температурах 350 и 500°C, поры имеют примерно одинаковый диаметр (от 8, до 20 нм), а у ЗРШР₃ фиксируются поры с размерами более 40 нм и растет неоднородность пористой структуры.

ЗРШК₃ имеет более равномерную пористую структуру, с микропорами размера от 3 до 10 нм, и максимальным количеством пор диаметром 4 нм. У ДКЩ и ДКС размер пор варьируется от 3-4 до 30-40 нм. Аэросил характеризуется полимодальным распределением пор по размерам, диаметр которых, в основном, менее 5 нм, у него небольшая доля пор достигает размера 20 нм.

рН водной вытяжки всех исследованных образцов золы рисовой шелухи (9-10) свидетельствуют о щелочном характере их поверхности. ДКЩ и ДКС имеют более низкие (7-8), близкие к нейтральным, значения рН, из-за участия в процессе их получения кислот. У аэросила четко выраженный кислотный характер поверхности (4).

Содержание органической фазы в ЗРШР закономерно уменьшается (с 15 до 0,5%) при росте температуры ее получения, также, как и маслосодержание (со 146 до 110 г/г).

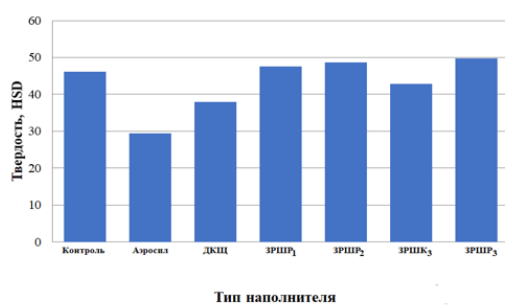
Интересно отметить, что маслосодержание золы, полученной на основе шелухи риса из Конго, в несколько раз меньше (37 г/г), чем у ЗРШР₃, несмотря на большую общую пористость ЗРШК₃ (табл.2), из-за значительно меньшего размера ее пор.

Кривые распределения по размерам частиц ЗРШР имеют одинаковую форму с одним максимумом, не зависимо от температурных режимов отжига шелухи риса. Их средний размер примерно одинаковый – 34-37 мкм. Однако, у ЗРШР₂, высота максимума выше, чем у ЗРШР₁ и, он смещен в область меньших размеров частиц наполнителя.

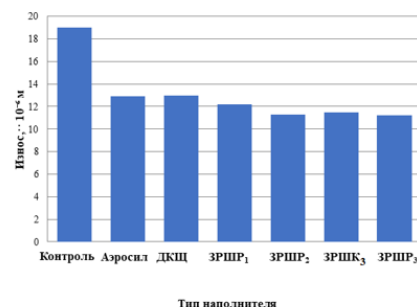
Диоксиды кремния, полученные с применением химических реагентов, характеризуются бимодальным распределением частиц по размерам и их диаметр больше, чем у ЗРШР.

Модификация эпоксидных композиций продуктами переработки рисовой шелухи и соломы, независимо от способа их получения, обуславливает заметное снижение износа. ЗРШР, содержащая кристаллическую фазу, также незначительно повышает твердость полимеров, а применение чисто аморфных (ДКС и ДКЩ) силикатных наполнителей (рис.1) уменьшает этот показатель.

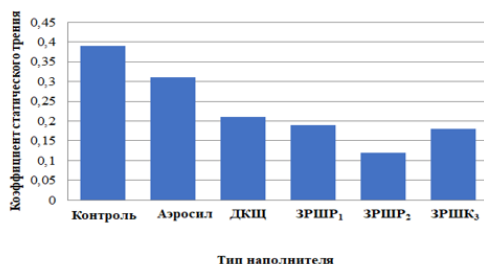
Все исследованные силикаты, получаемые из отходов переработки риса, значительно снижают коэффициент статистического трения эпоксидных материалов (рис.1). Лучшие антифрикционные свойства обеспечивает ЗРШР₂.



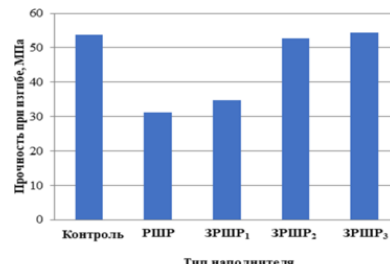
(а)



(б)



(в)



(с)

Рисунок 1 – Твердость (а), износостойкость (б), коэффициент трения (в) и прочность при равномерном отрыве от стали (с) эпоксидных материалов, наполненных 10 мас.ч. продуктов переработки отходов получения рисовой крупы, в сравнении с аэросилом.

Адгезионная прочность к стали эпоксидных материалов растет с повышением температуры получения золы рисовой шелухи (рис.1).

Прочность при изгибе наполненных ЗРШР₁ и ЗРШР₂ эпоксидных материалов снижается, а при применении золы, полученной при 800 °С, остается примерно на уровне не наполненного полимера. Это связано с уменьшением содержания гель-фракции, а, следовательно, степени поперечного сшивания эпоксидных материалов при наполнении.

Все исследованные силикатные наполнители ускоряют процесс отверждения эпоксидных смол АФ-2, на что указывает снижение жизнеспособности наполненных композиций (с 45 до 35-38 мин), наибольшее (до 28 мин), при использовании ЗРШР₂.

Таким образом, способ получения наполнителей на основе рисовой шелухи и соломы заметно влияет на их фазовый состав, пористость и структуру, что определяет эффективность модифицирующего действия в эпоксидных материалах.

Наполнители, получаемые переработкой отходов рисовой крупы, уменьшают значения (от 80 до 30 МПа) динамического модуля эпоксидных материалов и сдвигают α максимум механических потерь в область более низких температур (с 60 до 40 °С).

Наиболее перспективным наполнителем эпоксидных полимеров является зола рисовой шелухи, полученная при 500°С, применение которой обуславливает большой рост износостойкости, адгезионной прочности и твердости эпоксидных материалов, и снижение коэффициента их трения. Это

обусловлено оптимальным содержанием у нее аморфной и органической фаз, пористостью, долей органической составляющей и распределением частиц по размерам.

Кроме того, получение ЗРШР₂ не требует использования растворов кислот и щелочей, меньше по длительности процесса и его энерго-и трудоемкости, по сравнению с другими исследованными силикатами из отходов рисового производства. .

Изучение свойств золы гречневой шелухи и ее модифицирующего эффекта в эпоксидных композициях

В фазовом составе золы гречневой шелухи обнаружены преимущественно кристаллические компоненты: фэйрчилдит, оксид и карбонат магния, хлорат калия и гидроортофосфат, кальция.

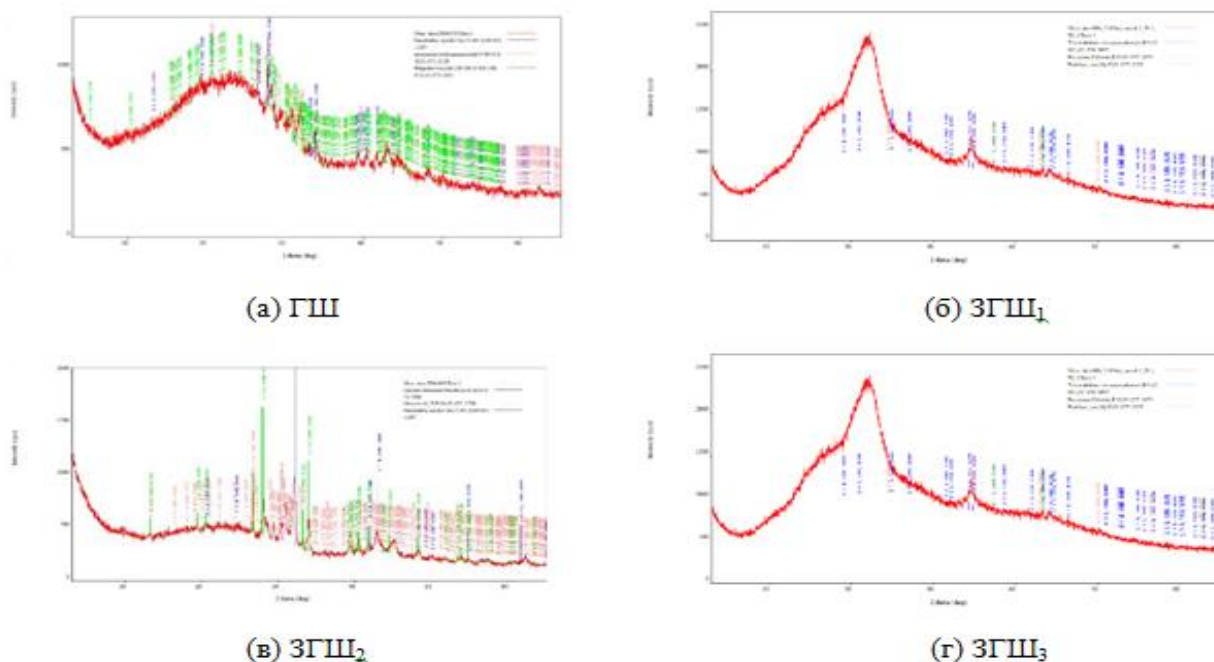


Рисунок 2 – Дифрактограммы гречневой шелухи (а) и ее золы ЗГШ₁(б), ЗГШ₂ (в), ЗГШ₃ (г)

Площадь удельной поверхности пор золы ГШ выше, чем у исходной шелухи, и закономерно растет с повышением температуры ее получения (табл. 3). При этом, пористость ЗГШ существенно ниже, чем у производных рисовой шелухи и соломы (табл2).

Таблица 3 - Площадь удельной поверхности пор, рН водных дисперсий, содержание органической фазы и маслосемкость ГШ и ее золы

Наполнитель	Площадь удельной поверхности пор по БЭТ, м ² /г	Маслосемкость г/г	Содержание углерода, %	рН водных дисперсий
ГШ	0,146	-	65,2	9,6
ЗГШ ₁	0,719	53,4	56,7	9,7
ЗГШ ₂	1,045	61,2	54,6	9,8
ЗГШ ₃	3,564	68,3	41,3	11,4

ГШ и ее зола имеют щелочную природу поверхности, что связано с

относительно высоким содержанием в их составе основных окислов, (например, оксида калия).

Содержание углерода в составе золы гречневой шелухи закономерно уменьшается, аналогично ЗРШР, при росте температуры ее получения (табл. 3). Интересно отметить, что остаточное содержание органической фазы в золе гречневой шелухи значительно больше, чем в рисовой.

С ростом температуры получения золы гречневой шелухи имеет место закономерное уменьшение размера ее частиц и наблюдается более однородный гранулометрический состав. Следует отметить, что средний размер частиц золы гречневой шелухи (150-550 мкм), не зависимо от температуры отжига ГШ, примерно на порядок больше, чем у ЗРШР.

ЗГШ повышает износостойкость эпоксидных композиций и этот эффект растет с увеличением температуры ее получения, при этом твердость несколько снижается при применении ЗГШ₁ и ЗГШ₂ (табл. 4).

Продукты переработки отходов гречневой крупы снижают коэффициент статистического трения эпоксидных покрытий (табл. 4), то есть улучшают их антифрикционные свойства

Таблица 4 - Эксплуатационные характеристики эпоксидных полимеров, наполненных 10 мас.ч. ГШ и ее золы

Наполнитель	Износ, ×10 ⁻⁶ м	Твердость, НД	Коэф. статического трения	Прочность при равномерном отрыве, МПа	Прочность при изгибе, МПа
Контроль	19,0	46,01	0,39	3,01	53,78
ГШ	15,42	53,15	0,30	3,41	19,8
ЗГШ ₁	13,5	38,86	0,28	3,20	26,6
ЗГШ ₂	12,5	43,22	0,19	2,93	28,49
ЗГШ ₃	11,9	47,37	0,18	2,25	24,27

Адгезионная прочность к стали эпоксидных материалов, наполненных производными гречневой шелухи, растет, а прочность при изгибе значительно снижается.

Оптимальной температурой получения золы гречневой шелухи, способствующей обеспечению ее максимального модифицирующего эффекта, является 800°С.

В целом, зола гречневой шелухи оказывает меньшее модифицирующее действие в эпоксидных композициях, по сравнению с ЗРШР (табл. 4, рис.1).

Это может быть связано с преимущественно кристаллической структурой ЗГШ, большим содержанием остаточной органической фазы, а также во много раз меньшей пористостью и значительно большим средним размером частиц, относительно производных РШ.

Кроме того, наличие большого количества калия и меньшее содержание кремния в элементном составе золы гречневой шелухи также вносит свой отрицательный вклад.

Диопсид содержащие наполнители эпоксидных полимеров

Диопсид, представляющий собой кальций-магниевый силикат, кристаллизующийся в моноклинной сингонии, интересен как наполнитель

эпоксидных материалов, так как имеются литературные данные о положительном эффекте применения для этих композиций, других содержащих кальций и магний наполнителей (доломита и акерманита).

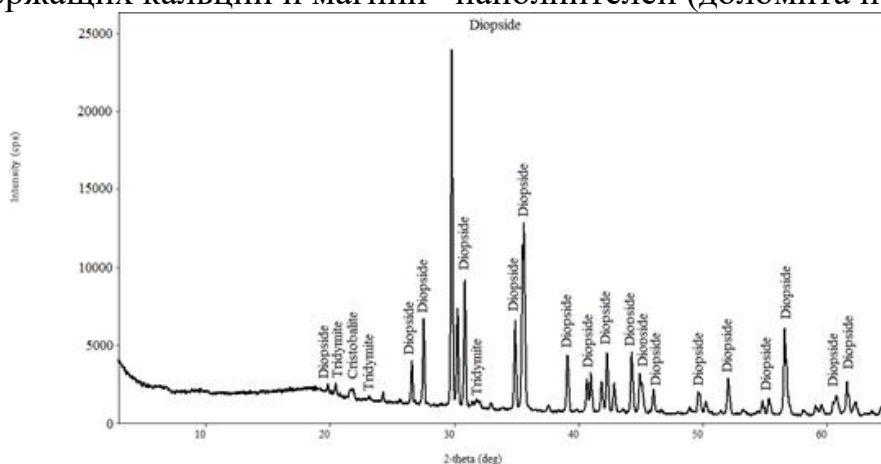


Рисунок 3 – РКФА спектр синтетического диопсида (СД)

У СД (рис. 3, табл. 5) высокое содержание диопсида в фазовом составе и небольшая концентрация примесей (кристаллических диоксидов кремния).

Таблица 5 - Фазовый состав природного (ПД) и синтетического (СД) диопсида содержащих наполнители (мас. %)

Наполнитель	ПД	СД
Доломит	47	-
Кальцит	36	-
Диопсид	8	97
Глинистые материалы	8	-
Кварц	1	-
Кристобалит	-	1
Тридимит	-	2

В природном минерале содержание диопсида на порядок ниже, чем в синтезированном на основе ЗРШР (табл.5). В его составе преобладают карбонаты (доломит и кальцит).

Общий объем пор и средний диаметр частиц синтетического диопсида (табл. 6) существенно ниже, чем у ПД.

pH водных дисперсий СД имеет нейтральный характер (табл. 6), что связано, очевидно, с использованием при его синтезе борной кислоты, как плавня, а у ПД - щелочная природа поверхности.

Таблица 6 – Свойства синтетического и природного диопсида содержащих наполнители

	Удельная поверхность пор по БЭТ, м ² /г	Общий объем мезопор по ВЖ, см ³ /г	Средний диаметр мезопор по ВЖ, нм	pH	Средний размер частиц, мкм
ПД	1,86	0,003	3,89	10,1	76
СД	0,614	0,001	4,113	8,2	18

Синтетический диопсид, полученный твердофазным методом на основе золы рисовой шелухи, впервые исследован нами в качестве наполнителя эпоксидных полимеров, в сравнении с природным диопсидом содержащим наполнителем. Установлено, что с ростом концентрации СД и ПД имеет место закономерное снижение коэффициента трения эпоксидных композиций, рост износостойкости и значительное повышение твердости (табл. 7).

Таблица 7 - Эксплуатационные характеристики эпоксидных материалов с природным и синтетическим диопсидом содержащими наполнители

Содержание наполнителя, мас.ч.	Твердость, HSD		Износ, $\times 10^{-6}$, м		Коэффициент трения	
Базовый состав	37,2		17,7		0,438	
	ПД	СД	ПД	СД	ПД	СД
5	54,1	60,2	16,2	15,8	0,431	0,311
10	53,8	58,5	13,4	12,5	0,328	0,270
15	48,7	48,9	12,7	11,0	0,287	0,211
20	47,9	46,4	11,8	10,8	0,213	0,172
25	48,9	42,8	11,4	10,8	0,186	0,179

Закономерно растет и жизнеспособность композиций при повышении содержания как СД, так и ПД, увеличиваясь более, чем в 1,5 раза. У наполненных кальций магниевыми силикатами полимеров имеет место также увеличение прочности на изгиб и адгезии к стали (табл. 8).

Таблица 8 – Прочностные, адгезионные и технологические свойства эпоксидных материалов, наполненных СД и ПД

Содержание наполнителя, мас. ч.	Прочность при равномерном отрыве от стали, МПа		Прочность при изгибе, МПа		Жизнеспособность, мин	
Базовый состав	3,01		53,78		45	
	ПД	СД	ПД	СД	ПД	СД
5	3,10	3,18	62,6	63,68	48	47
10	3,26	3,37	66,4	68,06	54	52
15	3,55	3,62	60,9	63,25	62	58
20	2,16	2,43	49,15	41,09	67	64
25	1,97	1,51	40,08	41,49	71	67

Таким образом, как природный, так и синтетический диопсид представляют интерес в качестве наполнителей эпоксидных полимеров, так как они повышают износостойкость и прочность при изгибе и улучшают антифрикционные, адгезионные и технологические свойства наполненных эпоксидных материалов.

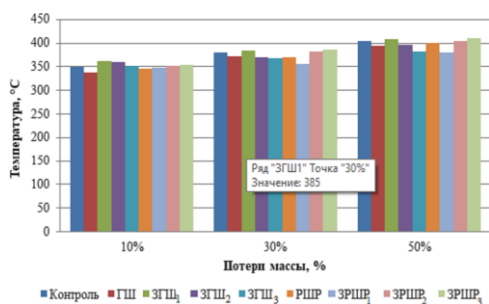
Синтетический диопсид обеспечивает большой модифицирующий эффект и для его получения используется отход ежегодно возобновляемого дешевого растительного сырья, что способствует решению экологических задач.

Устойчивость наполненных эпоксидных материалов к действию повышенных температур, агрессивных сред, микроорганизмов почвы и климатических факторов

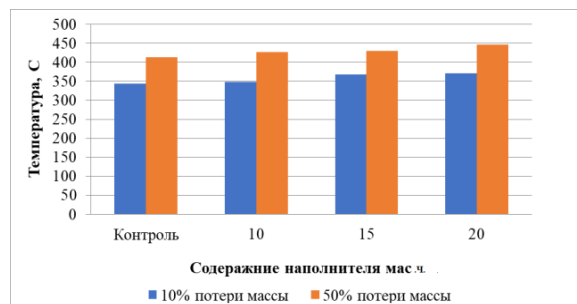
В условиях эксплуатации в качестве защитных антикоррозионных покрытий эпоксидные материалы подвергаются воздействию химических агрессивных сред и климатических факторов, а антифрикционных покрытий - повышенных температур, возникающих в узлах трения.

Данные, полученные методом термогравиметрии, свидетельствуют о существенно более высокой термостабильности рисовой шелухи, по сравнению с гречневой, что связано с большим содержанием в ее составе минеральных веществ, и росте этого показателя при увеличении температуры получения золы обеих зерновых культур.

Как гречневая, так и рисовая шелуха снижают характеристические температуры потери массы наполненных ими эпоксидных композиций, причем ГШ в значительно большей степени. При этом, в качестве наполнителя эпоксидных материалов, эксплуатирующихся при повышенных температурах, более рационально использовать золу гречневой шелухи, полученную при 350°C, а золу рисовой шелухи при 800°C (рис. 4а).



(а)



(б)

Рисунок 4 - Характеристические температуры потери массы эпоксидных композиций, наполненных гречневой и рисовой шелухой и их золой (а) и синтетическим диопсидом (б).

Диопсид содержащий наполнитель закономерно повышает (примерно на 30°C) характеристические температуры потери массы эпоксидных материалов при увеличении степени их наполнения (рис. 4б). Одновременно несколько растут температуры максимумов экзотермических процессов, фиксирующихся в диапазоне температур 350-550°C на ДТА кривых. Так как эти экзотермические эффекты наблюдаются одновременно с существенными потерями массы, можно предположить, что имеет место деструкция не прореагировавших компонентов эпоксидной композиции.

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

Нами установлено, что независимо от типа и содержания применяемого наполнителя, вида агрессивных жидкостей и времени испытаний, имеет место закономерное увеличение массы образцов наполненных эпоксидных

материалов (рис. 5), величина которого определяется вышеперечисленными факторами.

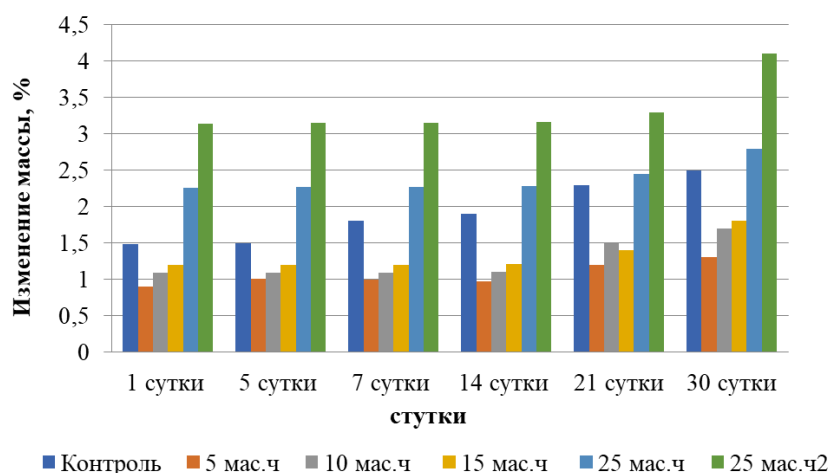


Рисунок 5– Набухание в воде эпоксидных композиций, наполненных СД.

Гречневая шелуха и ее зола уменьшают химическое сопротивление эпоксидных материалов, поэтому применение их в качестве наполнителей антикоррозионных покрытий является не рациональным.

Применение золы рисовой шелухи обуславливает большую химстойкость эпоксидных материалов, чем наполнение золой шелухи гречихи. Это связано с существенно большей степенью поперечного сшивания наполненных ЗРШР эпоксидных материалов и одновременно наличием в составе ЗГШ водорастворимых калийсодержащих компонентов. В тоже время, более пористая рисовая шелуха в большей степени снижает химическое сопротивление эпоксидных материалов, чем шелуха гречихи.

Самая низкая стойкость в агрессивных средах наблюдается для композиций, наполненных диоксидом кремния, полученным методом щелочной варки, из-за наличия у него пор относительно большого размера (порядка 25 нм) и их высокого общего объема.

Гидрофильность поверхности наполненных материалов вносит существенный вклад в их химическое сопротивление, в связи с чем, мы оценивали этот показатель по величине краевых углов смачивания.

Таблица 9 - Значения краевого угла смачивания (КУС) минеральным маслом поверхности наполненных эпоксидных материалов

Тип наполнителя (содержание 10 мас.ч. на 100 мас.ч. ЭД-20)	Среднее значение КУС
Базовый состав	15,9
РШР	13,7
ЗРШР ₂	19,3
ГШ	10,7
ЗГШ ₃	8,97

Установлено, что наполнение эпоксидных материалов золой рисовой шелухи придает им гидрофобные свойства, а золой гречневой шелухи – гидрофильные (табл. 9). В случае наполненных ЗГШ эпоксидных композиций это способствует, наряду с другими факторами, уменьшению их химического

сопротивления.

В тоже время, гидрофобизация поверхности эпоксидных полимеров, наполненных ЗРШР, полученной при 500°С, приводит к большей химической стойкости материалов. Потери массы их при экспозиции в агрессивных средах 30 суток составляют в среднем 2-3%. Этот наполнитель является наиболее перспективным для эпоксидных защитных покрытий, среди всех изученных нами продуктов переработки отходов получения рисовой и гречневой крупы.

Синтетический и природный диоксид обеспечивают большее химическое сопротивление наполненных ими эпоксидных композиций, по сравнению с силикатами на основе отходов риса и гречихи.

СД также обуславливает устойчивость эпоксидных материалов к действию ультрафиолетового облучения при экспозиции в камере искусственной погоды.

Одним из перспективных способов уменьшения количества «полимерных отходов», является разработка методов ускорения биodeградации материалов после окончания срока службы, за счет модификации синтетических полимеров наполнителями, полученными на основе растительного сырья.

Установлено, что внесение в почву рисовой и гречневой шелухи и СД обуславливает увеличение дыхательной активности почвенного микробиоценоза в 4,0; 1,6 и 1,4 раза, соответственно, по сравнению с этим показателем для контрольного образца почвы. Это свидетельствуют об использовании данных наполнителей микроорганизмами почвы в качестве субстрата. ЗГШ, из-за более высокого содержания органической составляющей, в большей степени активизирует процессы почвенного дыхания, чем ЗРШР. Исследованные силикаты увеличивают также биоразложение эпоксидных композиций в почве (рис. 6).

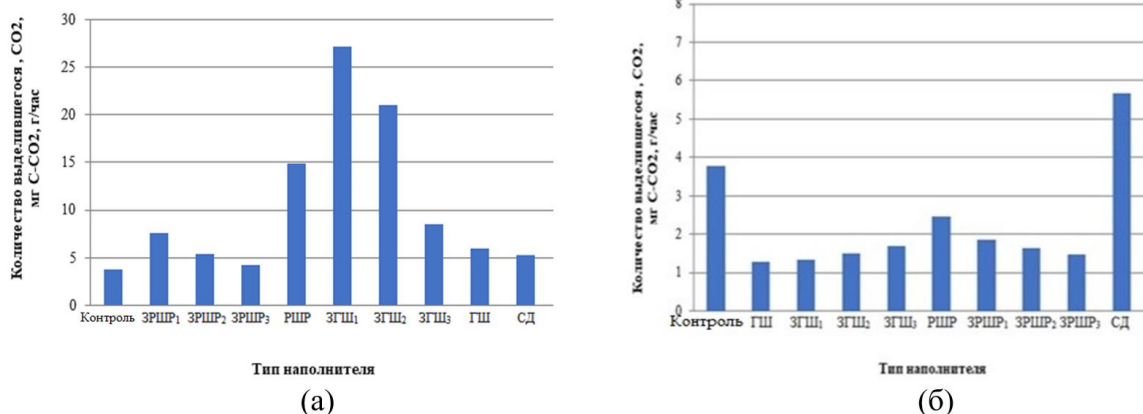


Рисунок 6— Дыхательная активность почвы в присутствии РШР, ГШ, их золы и СД (а) и наполненных 10 мас.ч. этих добавок эпоксидных материалов (б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Установлено влияние способа получения наполнителя из рисовой шелухи и соломы на его гранулометрический, фазовый и элементный состав, пористость, маслосемкость и кислотно-основные характеристики поверхности. Показано, что наполнители, полученные из отходов переработки риса, с использованием растворов кислот и щелочей, имеют

значительно больший общий объем пор, чем зола рисовой шелухи, полученная при всех исследованных температурах. Эти силикаты полностью аморфные, имеют близкие к нейтральным значения рН 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 точек 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 и менее трудоемким способом получения наполнителя на основе отходов рисового производства, обеспечивающим его больший модифицирующий эффект в эпоксидных материалах, является обжиг шелухи при 500⁰С, 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, термостойкости, адгезионных свойств, а также снижение коэффициента трения. При этом, более эффективно использовать золу, полученную при температуре 800⁰С, хотя ее модифицирующий эффект в эпоксидных композициях ниже, по сравнению с золой рисовой шелухи.

4. Показано, что синтетический диопсид на основе золы рисовой шелухи, как и природный диопсид содержащий наполнитель, являются эффективными наполнителями эпоксидных полимеров, улучшающими комплекс их эксплуатационных свойств и обеспечивающими их высокую устойчивость к действию традиционных агрессивных сред. Одновременно, синтезированный диопсид ускоряет биологическую деструкцию при экспозиции в почве материалов, после окончания срока эксплуатации, и увеличивает интенсивность развития спор плесневых грибов на их поверхности.

5. 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 эффективно использована в качестве наполнителя эпоксидных клеевых материалов для соединения металлических деталей оборудования на фирме Technostart.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России по специальности 2.6.11 Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов (технические науки)

1. Нцуму Р. Ш. Влияние температуры получения золы рисовой шелухи на ее состав и модифицирующий эффект / **Р. Ш. Нцуму**, Е. М. Готлиб, А. Р. Валеева, Е. С. Ямалеева // Вестник технологического университета. 2020. Т.23. №11. С. 49-52.

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

3. 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. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-66-6-43

4. Нцуму Р. Ш. Влияние наполнителей, полученных на основе отходов переработки зерна, на химическую стойкость эпоксидных материалов / **Р. Ш. Нцуму**, Е. М. Готлиб, Е. С. Ямалеева, А. Р. Валеева // Ползуновский Вестник. 2022. № 3. С. 222-230. DOI: 10.25712/ASTU.2072-8921.2022.03.030

5. Твердов И. Д. Диоксид 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. (К2). DOI: 10.25699/SSSB.2023.50.4.017

Статьи в научных журналах, входящих в международные базы данных и системы цитирования

6. 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 (**Scopus, Q2**)

Статьи в других рецензируемых научных изданиях перечня ВАК Минобрнауки России

7. 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

Статьи в сборниках материалов и тезисов Международных и Всероссийских конференций

8. 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.

9. Нцуму Р. Ш. Наполнители на основе рисовой шелухи, активированной аминосиланами / **Р. Ш. Нцуму**, Е. С. Ямалеева, А. Р. Валеева, Е. М. Готлиб // Материалы V Всероссийской молодежной конференции «Достижения молодых ученых: химические науки». Уфа. 2020. С. 354-356.

10. Валеева А. Р. Модифицированные золой рисовой шелухи износостойкие эпоксидные покрытия / А. Р. Валеева, Е. М. Готлиб, **Р. Ш. Нцуму**, А. Р. Гимранова // Материалы шестого научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». – М. 2020. I. С. 64-68.

11. 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.

12. Нцуму Р. Ш. Влияние размера частиц и температуры получения золы рисовой шелухи на свойства наполненных ею эпоксидных полимеров / **Р. Ш. Нцуму** Е. М. Готлиб, Е. С. Ямалеева, А. Р. Валеева // Материалы научной конференции "Химия и химическая технология в XXI веке". Томск. 2020, С. 564-566.

13. Готлиб Е. М. Модификация эпоксидных полимеров активированными ПАВ силикатами на основе рисовой шелухи / Е. М. Готлиб, А. Р. Валеева, **Р. Ш. Нцуму**, Э. Р. Галимов // Материалы XV Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Кирпичниковские чтения. Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений». Казань. 2021. С. 173-175.

14. 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 Международной научно-технической конференции «Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы. Казань. 2022. С. 32-37.

15. Нцуму Р. Ш. Термостойкость эпоксидных материалов, наполненных рисовой и гречневой шелухой и их золой / **Р. Ш. Нцуму** Е. М. Готлиб, А. Р. Валеева, А. Р. Гимранова // Материалы IX Международной конференции «Композит-2022». Энгельс. 2022. С. 171-174.

16. Перушкина Е. В. Микробиологическая деградация наполненных диоксидом эпоксидных композиций / Е. В. Перушкина, Е. М. Готлиб, **Р. Ш. Нцуму**, А. В. Долгова // Материалы III Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов ВУЗов «Актуальные проблемы науки о полимерах». Казань. 2023. С. 130-131.

17. Нцуму Р. Ш. Термостойкость эпоксидных композиций, наполненных диоксидом / **Р. Ш. Нцуму**, Е. С. Ямалеева, Е. М. Готлиб, Т. П. Султанов // Сборник научных трудов молодых ученых и специалистов: в 2 частях. Чебоксары. 2023. С. 104-107.