



# МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА БИОГЕННЫМ КРЕМНЕЗЕМОМ

## MODIFICATION OF EPOXY COMPOSITE MATERIAL BY BIOGENIC SILICA

Т.П.Щербакoвa\*, ст. науч. сотр., к.х.н., доцент, (ORCID: 0000-0002-9121-456X) /sher.taty@mail.ru

И.Н.Васенева\*, мл. науч. сотр., (ORCID: 0000-0003-3043-7249)/vaseneva-in@chemi.komisc.ru

T.P.Sherbakova\*, S. Researcher, Cand. of Sc. (Chemistry), Docent, (ORCID: 0000-0002-9121-456X) /sher.taty@mail.ru

I.N.Vaseneva\*, J. Researcher, (ORCID: 0000-0003-3043-7249) /vaseneva-in@chemi.komisc.ru

DOI: 10.22184/1993-8578.2019.12.7-8.424.433

Получено: 7.10.2019 г.

Методом окислительного озоления и щелочной экстракции получены образцы биогенного кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ) с содержанием целевого компонента 76,4–99,9%. Исследовано их влияние на теплостойкость и механическую прочность композиционного материала на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, отвержденного изо-метилтетрагидрофталевым (изо-МТГФА) ангидридом.

Samples of biogenic silica ( $\text{SiO}_2$ ) were obtained with a target component content of 76.4–99.9% by means of calcination in oxidative ashing and alkaline extraction. Influence of the prepared silica on the heat resistance and mechanical strength of a composite material was studied based on the ED-20 epoxy oligomer cured by iso-methyltetrahydrophthalic (iso-MTHPA) anhydride.

### ВВЕДЕНИЕ

Аморфный кремнезем обладает высокой химической активностью и на этом основано его широкое применение как наполнителя и модификатора [1]. Анализ мирового рынка синтетического (осажденного и пирогенного) аморфного кремнезема показывает наличие целого ряда технических наименований и торговых марок с характерными физико-химическими параметрами, например, "Аэросил", "белая сажа" [2]. Тем не менее получение пирогенного кремнезема (содержание основного вещества,  $\text{SiO}_2$ , 99,5% и выше) требует больших энергозатрат и защитных мер по взрывобезопасности. Осажденный кремнезем (содержание  $\text{SiO}_2$  варьируется в диапазоне 60,0–90,0%) получают, как правило, из "жидкого стекла" ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), что в техническом плане немного проще и безопаснее [3]. Способ получения определяет свойства конечного продукта:

размер и форму частиц, наличие или отсутствие пор, свойства поверхности [2].

Широкое применение кремнезема в качестве наполнителей полимерных материалов делает его перспективным объектом современных научных исследований [4–7]. Пирогенный диоксид кремния эффективно повышает механическую прочность эпоксидных композитов [4, 5].

Перспективность биогенного кремнезема и способы его выделения из растительной массы рассмотрены в работах [8–17]. Российскими специалистами разработаны способы получения высокочистого (до 99,99%) аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи с выходом до 22,0 мас.% [2, 8, 10].

Целью исследования стало выделение кремнезема из растений кремнефилов (шелухи риса, хвоща лесного) и исследование его в качестве наполнителя эпоксиангидридного полимера.

\* Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр "Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук" (Обособленное подразделение Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН), г. Сыктывкар / Federal State Budgetary Institution of Science Federal Research Center "Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences", Syktyvkar.



## МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являлись: кремнезем рисовой шелухи (РШ) и хвоща лесного (ХЛ), полученные методом окислительного озоления и методом осаждения из щелочных растворов. Компонентный состав растительных образцов исследован согласно методикам, представленным в монографии [18]. Содержание лигнина определяли сернокислотным методом в модификации Комарова, содержание целлюлозы – методом Кюршнера (экстракцией растительного образца азотно-спиртовой смесью). Для определения валового содержания кремнезема применяли метод сплавления со щелочами [19].

Исследуемые объекты (с вариацией предварительной подготовки: измельчение, экстракции раствором кислоты, экстракции раствором гидроксида натрия) подвергали озолению в муфельной печи в токе воздуха. Образцы массой 0,2–0,3 г нагревали от 25 до 600–1000°C со скоростью 8°C/мин в динамической атмосфере воздуха со скоростью потока 5 л/мин.

Образцы подвергали экстракции водой и/или 0,1 н. раствором соляной кислоты (HCl) при температуре 90°C в течение 60 мин с последующей фильтрацией и сушкой [11–12].

Образцы подвергали экстракции 2,5 н. раствором гидроксида натрия (NaOH) при температуре 90°C в течение 60 мин с получением экстракта щелочерастворимых компонентов растительной матрицы (кремнезема, лигнина, пектиновых веществ, гемицеллюлоз) и твердым остатком (целлюлозы).

Микрофотографии образцов были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega III SBU (фирма Tescan, Чехия, 2010 г.). Качественный элементный состав определяли с помощью рентгеновского энергодисперсионного микроанализатора AZTECENERGY/X-ACT TESCANVEGA 3 SBU.

Характеристики пористой структуры (удельную площадь поверхности ( $S_{уд}$ ), суммарный объем пор ( $V_S$ ), диаметр пор ( $d_{пор}$ )) определяли с помощью прибора NOVASTationA. Площадь удельной поверхности согласно методу БЭТ рассчитывали по изотерме тепловой сорбции азота.

Рентгеноструктурный анализ проводили с помощью дифрактометра рентгеновского SHIMADZU XRD-6000 (SHIMADZU, Япония, 2007 г.).

В качестве модифицируемого объекта выбрана композиция на основе эпоксидного олигомера ЭД-20, отвержденного изо-метилтетрагидрофтальвым ангидридом (изо-МТГФА).

Композиции готовились следующим образом: в эпоксидное связующее состава – эпоксидная диановая смола ЭД-20 (100 мас.%), изо-МТГФА (80 мас.%), ускоритель 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол (1,5 мас.%), вводили наполнители (исследуемые образцы биогенного кремнезема) в количестве 0,5–10 мас.% от основного состава композиции. Смешение компонентов проводилось при температуре 70–90°C, гомогенизация системы достигалась путем диспергирования частиц наполнителя в низковязком отвердителе с помощью ультразвукового генератора IL-10-0.1 с частотой

## INTRODUCTION

Amorphous silica has a high chemical activity and it makes the basis for its widespread use as a filler and modifier [1]. Analysis of the global market of synthetic (precipitated and pyrogenous) amorphous silica shows a number of technical descriptions and trademarks with specific physical and chemical parameters, such as "Aerosil", "silica white", etc. [2]. Nevertheless, it is necessary to spend a lot of electrical energy and apply security measures to ensure explosion safety in order to obtain pyrogenous silica (with

the content of base substance, SiO<sub>2</sub>, 99.5% and higher). Usually, the precipitated silica (SiO<sub>2</sub> content varies in the range of 60.0–90.0%) and can be obtained from "liquid glass" (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) because of technical simplicity and safety [3]. The production method determines the properties of the end product, such as dimensions and shapes of the particles, presence or absence of pores and surface properties [2].

The widespread usage of silica as a filler for polymer materials makes it a perspective object of modern scientific research [4–7]. Perspectives of biogenic silica

and methods of its extraction from the plant biomass are considered in [8–17]. Russian specialists have developed the production methods of high-purity (up to 99.99%) amorphous silicon dioxide from rice hull with a yield of up to 22.0 weight percentage [2, 8, 10].

The aim of the study was to extract silica from plants of silicophiles (rice hull, bottlebrush) and its study as a filler for the epoxy anhydride polymer.

## METHODS OF RESEARCH

The research objects were: silica extracted from rice hull (RH)



Таблица 1. Компонентный состав исследуемых образцов

Table 1. The composition of the samples

Биомасса Biomass	ash, мас.% weight percents	L, мас.% weight percents	PS, мас.% weight percents	Cell, мас.% weight percents
РШ	21,0±1,0	41,0±1,0	8,0±1,2	38,5±0,5
ХЛ	8,2±0,6	7,0±0,4	54,0±0,6	20,0±0,5

22 кГц и мощностью 1000 Вт с последующим смешиванием со смолой и другими компонентами. Отверждение композиций проводилось по ступенчатому режиму при температуре: 120 °С – 1 ч и 160 °С – 3 ч.

Исследование кинетики отверждения эпоксиполимерной матрицы и температуры стеклования проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе SHIMADZU DSC-60.

Тепловые эффекты при поликонденсации ЭД-20 с изо-МТГФА в присутствии биогенного кремнезема определены на основании данных ДСК, полученных в интервале температур 25–250 °С со скоростью нагрева 5 °С/мин. Для расчета энергии активации применяли режим: интервал температур – 25–250 °С, скорость нагрева – 3, 5, 10 °С/мин. На термограммах фиксировалась температура начала процесса  $T_{нач}$ , температура максимума тепловыделения  $T_{пик}$ , мощность тепловыделения  $Q$ .

and bottlebruch (BB) by oxidative ashing and precipitation from alkaline solutions. The component composition of plant samples was studied according to the methods described in the monograph [18].

The lignin content was determined by the sulfuric method modified by Komarov, the cytase content was determined by the Kürschner method (extraction of the plant sample with a nitrogen-alcohol mixture). The total content of silica was determined by melting with alkalis [19].

The studied objects (with variants of the preliminary

preparation, such as shredding, extraction with an acid solution, extraction with a sodium hydroxide solution) were subject to ashing in a muffle furnace in a stream of air. The samples of 0.2–0.3 g were heated from 25 to 600–1000 °С at the rate of 8 °С/мин in a dynamic air atmosphere at flow rate about 5 l/min.

Samples were extracted with water and/or 0.1 N hydrochloric acid solution (HCl) at 90 °С during one hour followed by filtration and drying [11–12]. Samples were extracted by 2.5 N with sodium hydroxide solu-

Таблица 2. Характеристика образцов на содержание кремнезема

Table 2. Silica content in samples

Биомасса Biomass	ash, мас.% weight percents	SiO <sub>2</sub> в золе, мас.% in ash, weight percents	SiO <sub>2</sub> в образце, мас.% SiO <sub>2</sub> in a sample, weight percents
РШ	21,0±1,0	83,0	16,9±0,5
ХЛ	8,2±0,6	86,0	7,3±0,3

Энергию активации реакции взаимодействия ЭД-20, изо-МТГФА и биогенного кремнезема рассчитывали методом кратных скоростей нагрева, который делает возможным определение энергии активации независимо от порядка реакции при ряде скоростей нагрева [20, 21].

Температуру стеклования полученных полимеров определяли по кривым ДСК (от 25 до 300 °С, скорость нагрева – 10 °С/мин).

Механические свойства полученных композиционных материалов (разрушающее напряжение при растяжении и изгибе) исследовали по стандартным методикам [22, 23] с помощью испытательной машины ИР 5057-60.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Источники биогенного кремнезема – рисовая шелуха и хвощ лесной характеризуются определенным компонентным составом (табл.1) и содержанием кремнезема (табл.2).

tion (NaOH) at 90 °С during one hour followed by preparation of the alkali-soluble components extract of the plant matrix (silica, lignin, pectic substances, hexosan) and solid residue (cellulose).

Micrographs of the samples were obtained using a Tescan Vega III SBU scanning electron microscope, Tescan, Czech Republic, 2010. Qualitative elemental composition was determined using an AZTECENERGY / X-ACT TESCANVEGA 3 SBU X-ray energy dispersive microanalyzer.

The characteristics of the porous structure (specific sur-

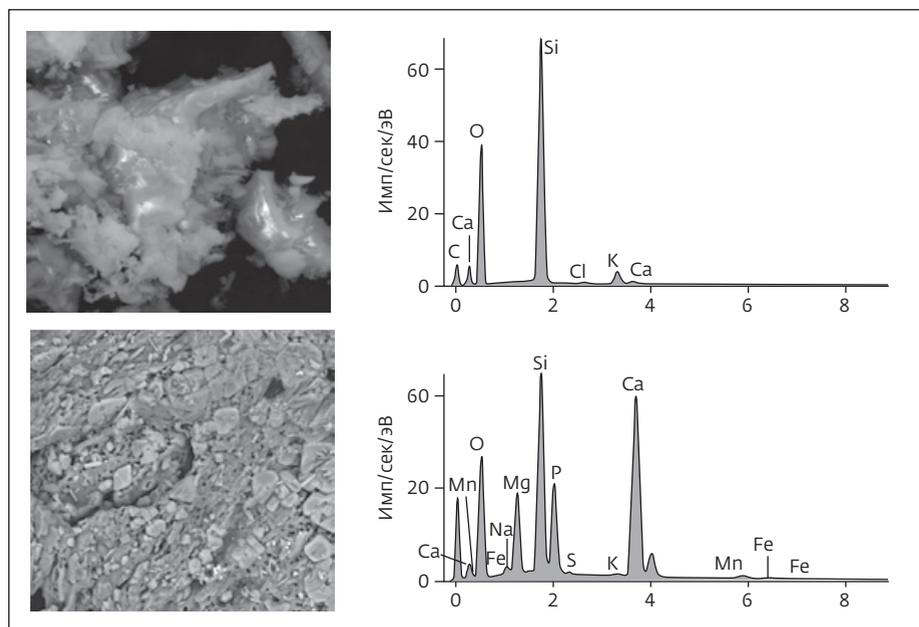


Рис.1. СЭМ и ЭДА образцов: а – РШ1; б – ХЛ1  
 Fig.1. SEM and EDX of the samples: a – RH1; b – WH1

Основное содержание биомассы представлено целлюлозой, полисахаридами и лигнином, с которыми кремний образует комплексы [24]. При этом содержание основных компонентов в растительных образцах широко варьируется. Выделение кремнезема из растительной массы проводили методом озоления и методом осаждения. Технологические характеристики полученных

кремнезёмов представлены в табл.3.

Степень чистоты кремнезёмов зависит от предварительной подготовки растительной биомассы. В результате озоления исходной растительной массы РШ1 получили кремнезём с содержанием основного вещества ( $\text{SiO}_2$ ) – 86,0%, а ХЛ1 – 83,0%.

На рис.1 представлены результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного анализа (ЭДА) образцов кремнезёма (РШ, ХЛ1).

Исследования морфологической структуры полученных кремнезёмов показали, что частицы кремнезёма образуют аморфные глобулы (РШ1) или чашуйки, собранные в агломераты (ХЛ1).

Степень чистоты полученных образцов анализировали посредством ЭДА (рис.1). Показано наличие в озолённых компонентах, которое также в зависимости от вида растительной массы широко варьируется.

Экстракция биомассы растворами минеральных кислот позволяет удалить из лигноцеллюлозной матрицы все растворимые минеральные

Таблица 3. Технологические характеристики полученных кремнезёмов  
 Table 3. Technological characteristics of the obtained silica

Образец Sample	Функциональная схема Function diagram	Технологическая характеристика Technological characteristics			
		$\rho_{\text{PC}}, \text{г/см}^3$ g/sm <sup>3</sup>	$\text{V}_{\text{O}_3}, \%$	$\text{C}_{\text{SiO}_2}, \%$	$\rho_3, \text{г/см}^3$ g/sm <sup>3</sup>
РШ1	Озоление Cinefaction	0,1003	20,00	86,0	0,1319
РШ2	Озоление Cinefaction	0,1200	19,68	99,8	0,2140
ХЛ1	Экстракция кислотой → озоление Acid extraction → cinefaction	0,0900	8,80	83,0	0,1500
ХЛ2	Экстракция кислотой → озоление Acid extraction → cinefaction	0,0990	8,60	99,5	0,1642
РШ3	Щелочная экстракция → осаждение Alkali extraction → sedimentation	0,1005	16,40	76,4	0,1640
РШ4	Экстракция кислотой → щелочная экстракция → осаждение Acid extraction → alkali extraction → sedimentation	0,1200	21,4	98,6	0,2515

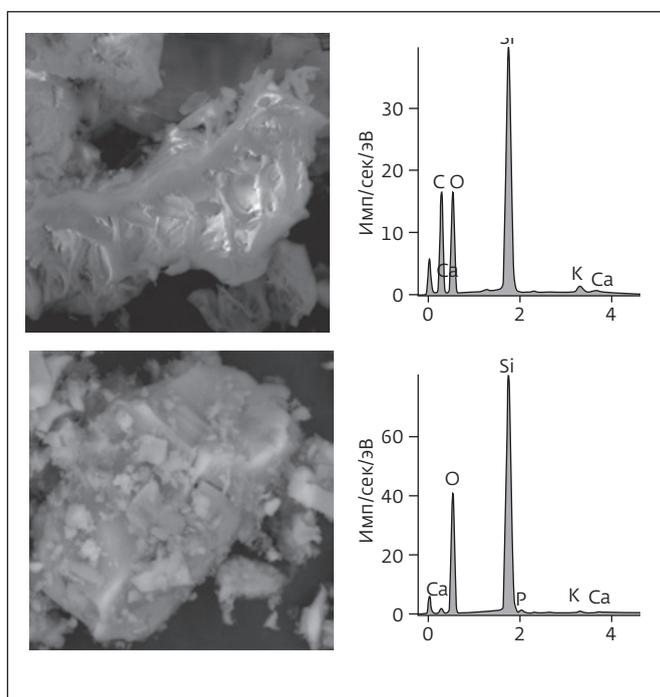


Рис.2. СЭМ и ЭДА образцов: а – РШ2; б – ХЛ2

Fig.2. SEM and EDX of the samples: a – RH2; b – WH2

компоненты, кроме кремния, и получить в процессе озоления аморфный кремнезем с чистотой до 99,9% [8, 10] (рис.2).

Учитывая физико-химические характеристики кремнезема, при выделении его из минерального или растительного сырья широко применяются методы щелочной экстракции [8, 10,

25]. При выщелачивании кремнезема из лигноцеллюлозной матрицы при последующей минерализации получен  $\text{SiO}_2$  высокой степени чистоты – 76,4% (РШ3), а предварительное кислотное выщелачивание повысило степень чистоты кремнезема до 98,6%. На рис.3 представлены результаты СЭМ и ЭДА кремнезема (РШ4).

При этом, кроме кремнезема, получен второй целевой продукт – рисовая целлюлоза, которая характеризуется небольшим содержанием кремния – 1,4–2,3%.

Полученные кремнеземы рентгеноаморфны (рис.4). Рентгенограммы характеризуются широким размытым максимумом в районе главного экстремума (пик  $\alpha$ -кристобалита)  $2\theta = 20\text{--}26$ , что свидетельствует об аморфном состоянии образцов.

Полученные кремнеземы характеризуются удельной поверхностью 240–260  $\text{m}^2/\text{г}$ , общим объемом пор – 44  $\text{cm}^3/\text{г}$ , средним радиусом пор 8,29  $\text{Å}$ .

Образцы кремнезема были протестированы в качестве наполнителей-модификаторов эпоксидных полимеров.

Природа модификатора оказывает значительное влияние на структуру и свойства эпоксидных композиций. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) изучен процесс отверждения эпоксидной смеси с модифицирующими кремнеземами. В табл.4 показаны тепловые эффекты и рассчитана энергия активации реакции ( $E_a$ ) поликонденсации эпоксидного

face area ( $S_{\text{уд}}$ ), total pore volume ( $V_s$ ), pore diameter ( $d_{\text{пор}}$ ) were determined using a NOVASTationA instrument. The specific surface area according to the BET method was calculated by the isotherm of thermal nitrogen sorption.

X-ray diffraction analysis was performed using a SHIMADZU XRD-6000 X-ray diffractometer, (SHIMADZU, Japan, 2007).

The composition based on the ED-20 epoxy oligomer cured with iso-methyltetrahydrophthalic anhydride (iso-MTHFA) was chosen as a modifiable object.

The compositions were prepared as follows: in the epoxy binder of the composition – ED-20 epoxy resin (100 wt.%), Iso-MTHFA (80 wt.%), accelerator 2,4,6-tris(dimethylaminomethyl) phenol (1.5 wt.%), fillers were introduced (test samples of biogenic silica) in the amount of 0.5–10 wt.% of the main composition.

The components were mixed at a temperature of 70–90  $^{\circ}\text{C}$ , homogenization of the system was achieved by dispersing the filler particles in a low-viscosity hardener using an IL-10-0.1

ultrasonic generator with a frequency of 22 kHz and a power of 1000 W, followed by mixing with resin and other components. The compositions were cured in a stepwise mode at a temperature of 120  $^{\circ}\text{C}$  for 1 hour and at a temperature of 160  $^{\circ}\text{C}$  for 3 hours.

Kinetics of curing the epoxy polymer matrix and the glass transition temperature was studied with the aid of the differential scanning calorimetry (DSC) method and a Shimadzu DSC-60 instrument.

Thermal effects during polycondensation of ED-20 with iso-

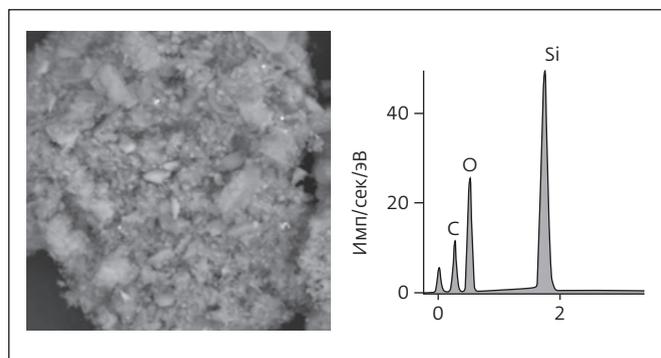


Рис.3. СЭМ и ЭДА образцов РШЗ  
Fig.3. SEM and EDX of the sample RH3

олигомера с изо-МТГФА в присутствии модификаторов (РШ1, ХЛ1, РШ2, ХЛ2, РШ3, РШ4).

Введение в эпоксидную композицию модификатора повышает температуру начала отверждения на 20,0–37,8% (до 114,0–130,8 °С), что может быть связано с образованием связей между функциональными группами кремнезема и компонентами эпоксиангидридной смеси, так как гидрофильные группы поверхности наполнителя полярные и способны образовывать водородные связи с такими же группами компонентов смеси.

Конечная температура отверждения несколько уменьшается для всех модифицированных композиций, за исключением ХЛ2 (на том же уровне), что указывает на ускорение процесса отверждения из-за изменения стехиометрии реакции поликонденсации эпоксидного

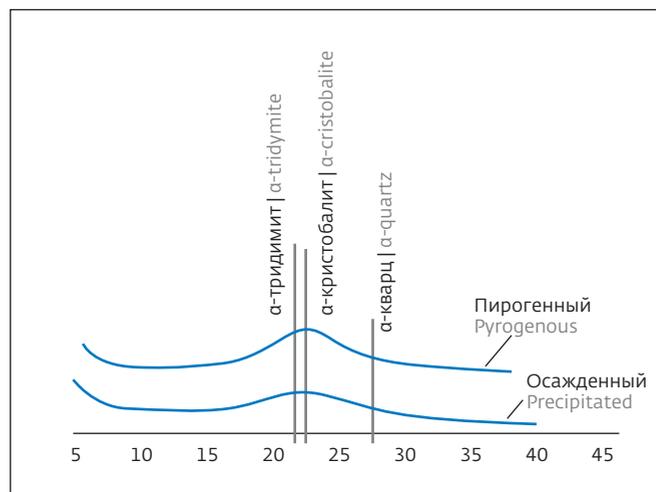


Рис.4. Рентгенограмма изучаемых кремнеземов  
Fig.4. XRD pattern of the studied silicas

олигомера с ангидридом в присутствии дополнительных неучтенных ОН-групп наполнителя.

Энергия активации реакции поликонденсации эпоксиангидридного полимера со всеми изучаемыми модификаторами снижается на 30,3–33,7%. Таким образом, можно сказать, что наблюдается механо-химическое взаимодействие модификаторов с эпоксиангидридной матрицей.

В соответствии с данными ДСК составлен оптимальный технологический (температурно-временной) режим получения эпоксиангидридного композита с расходом наполнителя – 0,5; 1; 5; 10 мас. %: при температуре 120 °С – 1 ч и 160 °С – 3 ч.

MTHFA in the presence of biogenic silica were determined based on DSC data obtained in the temperature range 25–250 °C at a heating rate of 5 °C/min. To calculate the activation energy, the following regime was used: temperature range – 25–250 °C, heating rate – 3, 5, 10 °C/min. Thermograms recorded the temperature of the beginning of the  $T_{нач}$  process, the temperature of the maximum heat release  $T_{пик}$ , and the heat release power  $Q$ .

The activation energy of the interaction reaction between ED-20, iso-MTHFA and bio-

genic silica was calculated by the method of multiple heating rates, which makes it possible to determine the activation energy regardless of the reaction sequence at a number of heating rates [20, 21].

The glass transition temperature of the obtained polymers was determined by DSC curves (from 25 to 300 °C, heating rate – 10 °C/min).

The mechanical properties of the obtained composite materials (ultimate tensile and bending stresses) were studied by standard methods [22, 23] using an IR 5057-60 testing machine.

## RESULTS AND DISCUSSION

Sources of biogenic silica, rice hull (RH) and bottlebrush (BB), are characterized by a specific component composition (see Table 1) and silica content (see Table 2).

The main biomass content is represented by cellulose, polysaccharides and lignin, with which silicon forms complexes [24]. Moreover, the content of the main components in plant samples varies widely. Silica was extracted from the plant mass by ashing and sedimentation. The technological characteristics of the obtained silica are presented in Table 3.

Таблица 4. Термодинамические характеристики модифицированной эпоксиангидридной смеси

Table 4. Thermodynamic characteristics of a modified epoxy anhydride mixture

Модификатор Modifier	$T_{нач}, ^\circ\text{C}$	$T_{пик}, ^\circ\text{C}$	$T_{кон}, ^\circ\text{C}$	$Q, \text{ Дж/г}$	$E_a, \text{ кДж/моль}$ kJ/mole
ЭАС	95	137	164	247	106
РШ1	119,2	137,3	150,5	327,9	75,7
ХЛ1	122,6	140,4	157,3	248,6	73,8
РШ 2	116,9	138,5	155,3	363,8	73,4
ХЛ 2	130,8	149,5	164,1	347,3	72,3
РШ 3	114,0	135,0	150,3	336,2	75,5
РШ 4	117,4	135,9	149,9	328,0	75,7

При исследовании влияния биогенного кремнезема на физико-механические свойства эпоксиангидридного композиционного материала получена зависимость относительного изменения модуля Юнга (рис.5, 6), имеющая схожий характер независимо от происхождения растительного кремнезема.

Как видно из представленных зависимостей, модуль упругости эпоксидного материала для всех примененных модификаторов в интервале

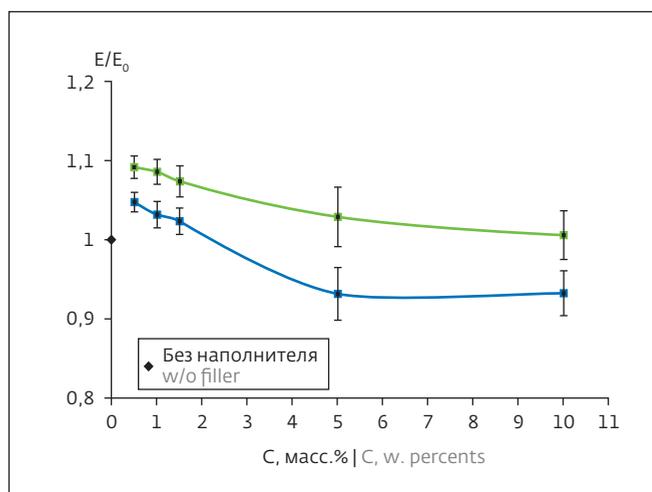


Рис.5. Зависимость относительного изменения модуля Юнга эпоксиангидридного композита от концентрации модификатора в сравнении с образцом без наполнения: 1 – ХЛ 1; 2 – ХЛ 2

Fig.5. The dependence of the relative change in the Young's modulus of the epoxy anhydride composite on the concentration of the modifier in comparison with the unmodified sample: 1 – WH 1; 2 – WH 2

малых концентраций (0,5-1,5 мас.%) повышается в среднем на 10%. При повышении концентрации модификатора до 5% и далее до 10% приводит к последовательному снижению относительного модуля упругости до значения контрольного образца или несколько падает. Это может быть связано

The degree of silica purity depends on the preliminary preparation of plant biomass. Silica with the content of the main substance ( $\text{SiO}_2$ ) – 86.0% and ChL1 – 83.0% was obtained by ashing the initial plant mass RSh1.

Fig.1 shows the results of scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive analysis (EDA) of silica samples (RSh, ChL1).

Studies of the morphological structure of the obtained silica showed that silica particles form amorphous globules (PSh1) or cups joined in agglomer-

ates (CL1). The degree of sample purity was analyzed by EDA (see Fig.1). Presence of the accompanying mineral components in the ash was shown, which also varies widely depending on the type of plant mass.

Extraction of biomass with solutions of mineral acids makes it possible to remove all soluble mineral components from the lignocellulosic matrix, except silicon, and obtain amorphous silica with a purity of up to 99.9% in the course of ashing [8, 10] (see Fig. 2).

Considering the physicochemical characteristics of silica, alkali

line extraction methods are widely used when it is extracted from mineral or plant materials [8, 10, 25]. When silica was leached from the lignocellulosic matrix with subsequent mineralization, high purity  $\text{SiO}_2$  was obtained – 76.4% (PSh3), and preliminary acid leaching increased the silica purity to 98.6%. Fig.3 shows the results of SEM and EDA of silica (RSh4).

In addition to silica, a second target product was obtained – rice cellulose, which is characterized by low silicon content – 1.4-2.3%.

The resulting silica are X-ray amorphous (see Fig.4). X-ray dif-

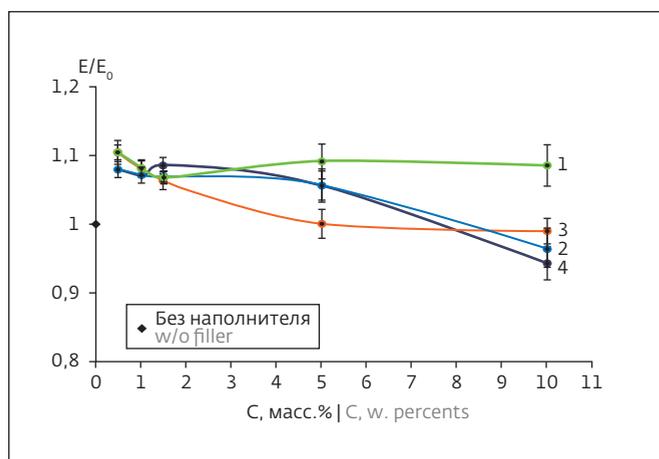


Рис.6. Зависимость относительного изменения модуля Юнга эпоксиангидридного композита от концентрации модификатора в сравнении с образцом без наполнения: 1 – РШ 1; 2 – РШ 2; 3 – РШ 3; 4 – РШ 4

Fig.6. The dependence of the relative change in the Young's modulus of the epoxy anhydride composite on the concentration of the modifier in comparison with the unmodified sample: 1 – RH 1; 2 – RH 2; 3 – RH 3; 4 – RH 4

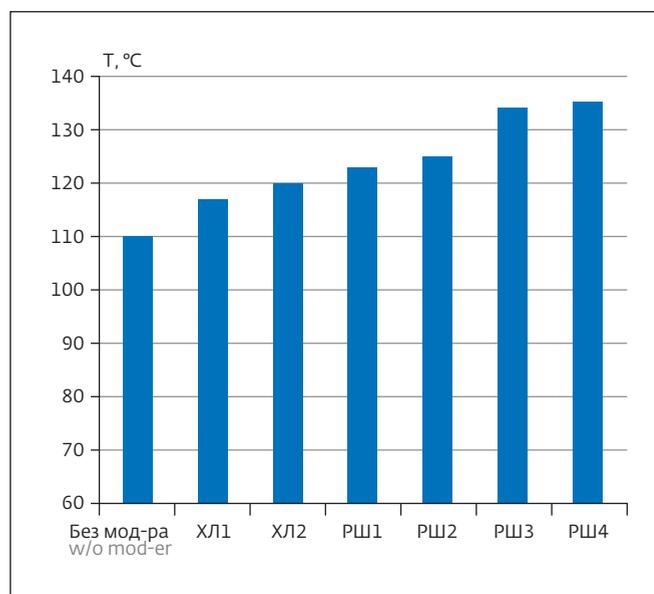


Рис.7. Температура стеклования модифицированных эпоксиангидридных полимеров.

Fig.7. Glass transition temperature of modified epoxy anhydride resins.

с дефектами в пространственной сетке трехмерной матрицы, образованными при хемосорбции компонентов реакции на поверхности наполнителя. Отличительное поведение образца с модификатором РШ1 можно объяснить более мелкодисперсным состоянием модификатора и, как следствие, более развитой поверхностью.

Температура стеклования характеризует структурные изменения полимера и его теплофизические свойства (рис.7).

На рис.7 показано, что температура стеклования эпоксиангидридного полимера модифицированного кремнеземом ХЛ повышается на 6,0–9,0%, а кремнеземом РШ – на 19,0–22,7%. Верхняя граница теплостойкости всех эпоксиангидридных

fraction patterns are characterized by a wide diffuse maximum in the region of the main extremum (peak of  $\alpha$ -cristobalite)  $2q=20-26$ , which indicates the amorphous state of the samples.

The resulting silica are characterized by a specific surface area of 240–260 m<sup>2</sup>/g, a total pore volume of 44 cm<sup>3</sup>/g, and the average pore radius of 8.29 Å.

Silica samples were tested as filler modifiers of epoxy polymers.

The nature of the modifier produces a significant effect on the structure and properties of epoxy compositions. Using differential scanning calorime-

try (DSC), the process of curing an epoxy mixture with modifying silica was studied. Table 4 shows thermal effects and activation energy parameters of the polycondensation of the epoxy oligomer reaction ( $E_a$ ) with isMTHFA in the presence of modifiers (RSh1, XL1, RSh2, XL2, RSh3, RSh4).

Introduction of a modifier into the epoxy composition increases the curing start temperature by 20.0–37.8% (to 114.0–130.8 °C), which may be due to formation of bonds between the functional groups of silica and the components of the epoxy

anhydride mixture, since the hydrophilic groups of the filler surface are polar and can form hydrogen communication with the same groups of components of the mixture.

The final curing temperature decreases slightly for all modified compositions, with the exception of XL2 (at the same level), which indicates an acceleration of the curing process due to a change in the stoichiometry of the polycondensation reaction of the epoxy oligomer with anhydride in the presence of additional OH-groups not taken into account.



композиционных материалов повышается, и, следовательно, рабочие температуры модифицированных растительным кремнеземом эпоксиангидридных материалов повышаются.

### Выводы

Предложен способ комплексной переработки кремнеземсодержащей растительной массы с получением целлюлозы и аморфного кремнезема высокой степени чистоты.

Показана перспективность использования биогенного кремнезема различного растительного происхождения в качестве модифицирующей добавки эпоксиполимерных композиционных материалов. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что введение биогенного кремнезема на стадии полимеризации олигомера марки ЭД-20 с изо-метилтетрагидрофта-левым ангидридом снижает энергию активации процесса до 30% за счет механохимического взаимодействия модификатора с эпоксиангидридной матрицей. Показано, что относительный модуль Юнга повышается на 10% при введении модификаторов в интервале малых концентраций (0,5–1,5 мас.%), а теплостойкость композита увеличивается до 25,0%, что весьма важно для эпоксидных составов.

*Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "Химия" Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра "Компьютерного центра Уральского отделения Российской академии наук".*

The activation energy of the polycondensation reaction of the epoxy anhydride polymer with all the studied modifiers is reduced by 30.3–33.7%. Thus, we can say that there is a mechanical and chemical interaction of the modifiers with the epoxy anhydride matrix.

In accordance with the DSC data, the optimal technological (temperature-temporal) mode for producing an epoxy anhydride composite with a filler flow rate of 0.5 was compiled; the filler consumption was 0.5; 1; 5; 10 wt.%: at a temperature of 120 °C – 1 hr, and at 160 °C – 3 hr.

When studying the influence of biogenic silica on the physical and mechanical properties of the epoxy anhydride composite material, a dependence of the relative change in Young's modulus (see Fig.5, Fig. 6) was obtained, which has a similar character regardless of the origin of plant silica.

As can be seen from the presented dependences, the elastic modulus of the epoxy material for all applied modifiers in the range of low concentrations (0.5–1.5 wt.%) increases by an average of 10%. When the modifier concentration is increased to

5% and further to 10%, it leads to a sequential decrease in the relative modulus of elasticity to the value of the control sample, or decreases slightly. This may be due to defects in the spatial network of the three-dimensional matrix formed during the chemisorption of reaction components on the surface of the filler. The distinctive behavior of the sample with the RSh1 modifier can be explained by the finer dispersed state of the modifier and, as a consequence, by a more developed surface.

The glass transition temperature characterizes the structural changes of the polymer and its

### ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Курс химии. В двух частях. Ч. II Специальная для К 93 с.тройтельных институтов и факультетов / Под ред. Киреева В.А.; изд.2-е, перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1975.
2. Обзор рынка диоксида кремния (белая сажа и аэросил) в СНГ. ГИ ООО "Инфолайн", 5 изд., Москва, июнь, 2017.
3. **Холомейдик А.Н.** Получение, состав и свойства кремний- и углеродсодержащих продуктов переработки плодовых оболочек риса. Дис. на соискание степени канд. хим. наук. Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук. – Владивосток, 2016.
4. **Завьялов А., Брусенцева Т.** Взаимодействие наночастиц диоксида кремния с полимерами // НАНОИНДУСТРИЯ. 2013. Вып. 1. С. 32.
5. **Лысенко В., Бардаханов С.** Влияние наноразмерного диоксида кремния на прочность эпоксидных композитов // НАНОИНДУСТРИЯ. 2013. Вып. 2. С. 36.
6. **Tutunchi A., Kamali R., Kianvash A.** Adhesive strength of steel-epoxy composite joints bonded with structural acrylic adhesives filled with silica nanoparticles // Journal of Adhesion Science and Technology, 29:3, (2015) 195.
7. **Piscitelli F., Buonocore G.G., Lavorgna M., Verdolotti L., Priol S., Gentile G., Mascia L.** Peculiarities in the structure – Properties relationship of epoxy-silica hybrids with highly organic siloxane domains. Journal of Polymer 63 (2015) 222.

8. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А., Егоров А.Г., Сергиенко В.И. Исследование условий получения, состава примесей и свойств аморфного диоксида кремния из отходов производства риса // Журнал прикладной химии. 2005. Т. 78. Вып. 2. С. 324.
9. Воронков М.Г., Зельчан Г.И., Лукевиц Э.Я. Кремний и жизнь. Биохимия, фармакология и токсикология соединений кремния. – Рига: Зинатне, 1978. С. 586.
10. Земнухова Л.А., Виноградов В.В., Былков А.А., Виноградов Д.В. Способ получения высококочистых аморфных диоксида кремния и углерода из рисовой шелухи. Пат. 2144498 РФ. 2000.
11. Земнухова Л.А., Юдаков А.А., Сергиенко В.И. Способ переработки кремнийсодержащего растительного сырья и установка для его осуществления. Пат. 2245300 РФ. 2005.
12. Зюбин Л.В. Способ получения из рисовой шелухи аморфного диоксида кремния. Пат. 2307070 РФ. 2007.
13. Земнухова Л.А., Хохряков А.А. Способ комплексной переработки рисовой шелухи и соломы. Пат. 2533459 РФ. 2014.
14. Хизриева И.Х., Алиев З.М., Айдемирова З.О. Способ получения геля кремниевой кислоты. Пат. 2525087 РФ. 2014.
15. Виноградов В.В., Виноградова Е.П. Способ переработки рисовой шелухи. Пат. 2436730 РФ. 2011.
16. Земнухова Л.А., Федорищева Г.А. Способ получения диоксида кремния. Пат. 2394764 РФ. 2010.
17. Габдуллин А.Н., Никоненко Е.А., Катышев С.Ф., Вайтнер В.В. Молодых А.С., Байкова Л.А., Косарева М.А. Способ получения высокодисперсного диоксида кремния. Пат. 2593861 РФ. 2016.
18. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонвич А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. – М.: Экология, 1991. С. 258.
19. ГОСТ 13997.3-84 Изделия огнеупорные. Методы испытаний. Часть 2: материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Методы определения двуоксида кремния. – М.: ИПК издательство стандартов, 2004.
20. Kissinger H.E. Reaction kinetics indifferential thermalanalysis. Anal.Chem. 1957. V. 29. N. 11. P. 1702.
21. Blaine R.L., Kissinger H.E. Homer Kissinger and the Kissinger equation. Thermochemica Acta. 2012. V. 540. P. 1.
22. Пластмассы. Метод испытания на растяжение [Plastics. Tensile test method]. ГОСТ-11262-80. Комитет стандартизации и метрологии СССР. Москва.
23. Пластмассы. Метод испытания на статистический изгиб [Plastics. Method of static bending test]. ГОСТ-4648-71. Комитет стандартизации и метрологии СССР. Москва.
24. Колесников М.П. Формы кремния в растениях // Успехи биологической химии. 2001. Т. 41. С. 301.
25. Виноградов В.В., Былков А.А. Способ подготовки рисовой шелухи для получения высококчистого диоксида кремния. Пат. № 2161124 РФ. 2000.

thermal and physical properties (see Fig.7).

Fig.7 shows that the glass transition temperature of the XL silica modified epoxy anhydride polymer increases by 6.0–9.0%, and that of RSh silica – by 19.0–22.7%. The upper limit of the heat resistance of all epoxy anhydride composite materials increases and, consequently, the working temperatures of the plant-modified silica-modified epoxy anhydride materials increase.

## CONCLUSIONS

A method for the integrated processing of silica-containing plant

mass and production of cellulose and high purity amorphous silica is proposed.

The prospects of using biogenic silica of various plant origin as a modifying additive of epoxy-polymer composite materials are shown. Using differential scanning calorimetry, it was found that the introduction of biogenic silica at the stage of polymerization of ED-20 oligomer with iso-methyltetrahydrophthalic anhydride reduces the activation energy of the process by up to 30% due to the mechanical and chemical interaction of the modifier with

the epoxy anhydride matrix. It was shown that the relative Young's modulus increases by 10% when keeping the modifiers in the range of low concentrations (0.5–1.5 wt.%), and the heat resistance of the composite increases to 25.0%, which is very important for epoxy compositions. ■

*The work was carried out using the equipment of the Chemistry CCE of the Federal State Budgetary Institution of Science of the Federal Research Center "Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences".*