



## ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ И АКТИВАЦИИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ЕГО СВОЙСТВА И МОДИФИЦИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ В ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРАХ

**Готлиб Елена Михайловна,**

доктор технических наук, профессор,  
Институт полимеров,  
Казанский национальный исследовательский  
технологический университет  
Казань, Россия  
E-mail: egotlib@yandex.ru

**Валеева Алина Равилевна,**

кандидат технических наук, ассистент,  
Институт авиации, наземного транспорта  
и энергетики,  
Казанский национальный исследовательский  
технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ  
Казань, Россия  
E-mail: alina.valeevaa@yandex.ru

**Вахитова Мария Юрьевна,**

лаборант-исследователь,  
Институт органической и физической  
химии им. А.Е. Арбузова,  
Казанский научный центр РАН  
Казань, Россия  
E-mail: vakhitova@iopc.ru

**Гимранова Альмира Рамазановна,**

кандидат технических наук, доцент,  
Институт авиации, наземного транспорта  
и энергетики  
Казанский национальный исследовательский  
технический университет им. А.Н. Туполева – КАИ  
Казань, Россия  
E-mail: miracle543543@mail.ru

Предмет исследования: получение диоксида кремния, влияние его структуры и дисперсности на эксплуатационные и механические свойства эпоксидных материалов.

Цель исследования: выбор оптимального способа получения диоксида кремния из рисовой шелухи путем изучения его фазового состава и размера частиц и исследования эксплуатационных и механических свойств наполненных им эпоксидных материалов.

Методы и объекты исследования: приведено получение диоксида кремния путем утилизации крупнотоннажного отхода сельскохозяйственного производства – рисовой шелухи путем её термической и химической обработки, изучены химические свойства диоксида кремния, измерена дисперсность частиц наполнителя, произведена модификация полимера полученным диоксидом кремния.

Основные результаты исследования: установлено, что на свойства полимерных материалов влияет дисперсность наполнителей, так, наименьшим износом, наибольшей твердостью и прочностью при отрыве обладают композиции, наполненные диоксидом кремния (ДК1), полученным термической обработкой рисовой шелухи с дисперсностью частиц 38 мкм. В ходе исследований обнаружено, что на свойства композиций влияет фазовый состав наполнителя. Наилучшими свойствами обладают эпоксидные композиции, наполненные ДК1 с фазовым составом: рентгеноаморфная фаза, кристобалит и кварцит.

**Ключевые слова:** диоксид кремния, рисовая шелуха, КАТАПАВ 1618С.50, пористость, фазовый состав, износостойкость, твердость.

## INFLUENCE OF THE METHOD OF OBTAINING FROM RICE HUSK AND ACTIVATION OF SILICON DIOXIDE ON ITS PROPERTIES AND MODIFYING EFFECT IN EPOXY POLYMERS

**Elena M. Gotlib**

Doctor of Technical Sciences, Professor,  
Institute of Polymers,  
Kazan National Research Technological University  
Kazan, Russia  
E-mail: egotlib@yandex.ru

**Alina R. Valeeva**

Candidate of Technical Sciences, Assistant  
Institute of Aviation, Land Transport and Energy,  
Kazan National Research Technical University  
named after. A.N. Tupolev - KAI  
Kazan, Russia  
E-mail: alina.valeevaa@yandex.ru

**Maria Yu. Vakhitova**

Research Assistant,  
Institute of Organic and Physical Chemistry  
named after. A.E. Arbuzova,  
Kazan Scientific Center of the Russian Academy  
of Sciences  
Kazan, Russia  
E-mail: vakhitova@iopc.ru

**Almira R. Gimranova**

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor,  
Institute of Aviation, Land Transport and Energy,  
National Research Technical University named  
after. A.N. Tupolev - KAI  
Kazan, Russia  
E-mail: miracle543543@mail.ru

Subject of research: production of silicon dioxide, the influence of its structure and dispersion on the operational and mechanical properties of epoxy materials.

Purpose of research: selection of the optimal method for obtaining silicon dioxide from rice husk by studying its phase composition and particle size and investigating the operational and mechanical properties of epoxy materials filled with it.

Methods and objects of research: the production of silicon dioxide by recycling large-scale agricultural waste - rice husks, through its thermal and chemical treatment is presented, the chemical properties of silicon dioxide are studied, the dispersion of filler particles is measured, the polymer is modified with the resulting silicon dioxide.

Main results of research: it was found that the properties of polymer materials are affected by the dispersion of fillers; compositions filled with silicon dioxide (DS1), obtained by heat treatment of rice husks with a particle dispersion of 38 microns, have the least wear, the greatest hardness and tear strength. During the research, it was discovered that the properties of the compositions are affected by the phase composition of the filler. The best properties are exhibited by epoxy compositions filled with DS1 with the phase composition: X-ray amorphous phase, cristobalite and quartzite.

**Keywords:** silica, rice husk, epoxy polymers, КАТАПАВ 1618С.50, porosity, phase composition, wear resistance, hardness.



## ВВЕДЕНИЕ

Получение аморфного диоксида кремния из традиционного минерального ископаемого сырья является достаточно дорогим из-за высокой энергоёмкости процесса [1]. В то же время его уникальным источником являются побочные продукты рисового производства, поскольку при этом утилизируются многотоннажные сельскохозяйственные отходы, методы, переработки которых достаточно просты и не требуют очень высоких температур [2, 3].

Технологические схемы переработки шелухи или соломы риса определяют [4, 5] качество получаемых кремнеземов, то есть содержание основного вещества, агрегатное состояние, средний размер частиц, кислотно-основные характеристики поверхности, объем пор.

Свойства диоксида кремния, получаемого из рисовой шелухи или соломы, можно [6, 7] эффективно регулировать путем обработки их поверхности ПАВ, в частности, четвертичными аммонийными солями (ЧАС).

### Экспериментальная часть

В работе использовалась эпоксидная диановая смола ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), отверждаемая аминоалкилфенолом (АФ-2) (ТУ 2494-052-00205423-2004) при комнатной температуре в течение 7 суток.

Наполнитель диоксид кремния (ДК), полученный:

- сжиганием рисовой шелухи (РШ) при температуре 500 °С в течение 3 часов (ДК<sub>1</sub>) [8];
- методом щелочной варки [9], путем сжигания РШ при 550 °С 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, который обрабатывался дистиллированной водой, затем сушился при температуре 100 °С и далее сжигался при 575 °С (ДК<sub>2</sub>);
- сжиганием при температуре 500 °С в течение 5 часов предварительно экстрагированной этанолом рисовой соломы (РС) [10], с последующей обработкой ее 18 % раствором NaOH в соотношении 1:10 при температуре 60 °С в течение 150 минут, и далее – 30 % серной кислотой при 60 °С до pH 11,5–11,6, затем сухой осадка при 100 °С и сжиганием его при 575 °С (ДК<sub>3</sub>).
- ДК<sub>1</sub> обрабатывали по методике, описанной в работе [7] 50 % раствором в изопропиловом спирте алкилбензилдиметиламмоний хлорида (КАТАПАВ 1618С.50) при соотношении 5:1 (ДК<sub>4</sub>).
- ДК<sub>1</sub> сушили 4 часа при 100 °С (ДК<sub>5</sub>) для удаления остаточной влаги.

• активация поверхности ДК<sub>5</sub> проводилась [7] при соотношении компонентов 1:1 КАТАПАВ 1618С.50 (ДК<sub>6</sub>), а также с отогнанным из этого ЧАС (при 83 °С в течение 2 часов) растворителем (ДК<sub>7</sub>).

Рентгенофазный количественный анализ (РКФА) проводился на многофункциональном дифрактометре Rigaku SmartLab при параметрах съёмки: угловой интервал от 3 ° до 65 °, с шагом сканирования 0,02, с экспозицией 1 секунда в точке.

Анализ размера частиц модификаторов проводили методом лазерной дифракции в соответствии с ГОСТ Р 8.777-2011.

Площадь удельной поверхности пор модификаторов оценивали по адсорбции газа методом Брунауэра-Эммета-Теллера, согласно ISO 9277:2010, объем пор по методу ВJН, согласно ISO 15901-2, на анализаторе площади поверхности и размера пор «Nova 1200e».

pH водных вытяжек образцов ДК определялось с помощью комбинированного измерителя SevenMulti по ГОСТ 21119.3-91.

Количественный элементный анализ осуществлялся на CHNS анализаторе Vario macro Cube производства «Elementar» (Германия).

Образцы взвешивались на микровесах Sartorius Cubis II (Германия) в оловянных капсулах. Для расчетов использовалось программное обеспечение vario Macro Software.

Электронно-микроскопические исследования структуры ДК проводились на сканирующем электронном микроскопе Auriga фирмы Zeiss с источником электронов термоэмиссионного типа в диапазоне ускоряющих напряжений 0,1 – 30 кВ, при пространственном разрешении: 1,0 нм при 15 кВ и 1,9 нм при 1 кВ.

Испытания на износостойкость эпоксидных материалов проводились на вертикальном оптиметре ИЗВ-1 при следующем режиме: удельное давление контртела на испытываемую поверхность образца P = 1 МПа, скорость скольжения V<sub>ск</sub> = 1 м/сек, без смазки.

Твердость определялась по методу Шора ГОСТ 24621-91.

Адгезионная прочность определялась методом отрыва на образцах алюминия по ГОСТ 32299-2013.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом РКФА определен фазовый состав (таблица 1) полученных диоксидов кремния и установлено, что ДК<sub>1</sub> содержит 97 % аморфной фазы. В его составе обнаружены также небольшие количества кристобалита – кристаллического минерала класса кремнеземов и кварца – полиморфной модификации

**Таблица 1.** Фазовый состав и кислотно-основные свойства поверхности полученных из РШ и РС диоксидов кремния.

Модификатор	Фазовый состав	Содержание, мас. %	pH
<b>ДК<sub>1</sub></b>	Рентгеноаморфная фаза	97	9,95
	Кристобалит	2	
	Кварц	1	
<b>ДК<sub>2</sub></b>	Рентгеноаморфная фаза	100	7,93
<b>ДК<sub>3</sub></b>	Рентгеноаморфная фаза	100	6,51

диоксида кремния. В то же время ДК<sub>2</sub> и ДК<sub>3</sub> являются полностью аморфными.

Щелочной характер поверхности ДК связан с присутствием в их составе достаточного количества примесей щелочных и щелочно-земельных металлов [11]. Катионный КАТАПАВ, у которого поверхностная активность при растворении в воде обуславливается катионами, содержащими длинноцепочечный гидрофобный радикал [12], несколько снижает pH ДК<sub>1</sub> до 9,51.

Существенное влияние на пористость ДК оказывает способ его получения из рисовой шелухи (таблица 2).

Так, ДК<sub>2</sub> и ДК<sub>3</sub> имеют существенно больший объем микро- и мезопор, чем ДК<sub>1</sub>. Также у них значительно больше площадь микропор и удельная поверхность мезопор. У ДК<sub>2</sub> больше и средний диаметр мезопор. Это обусловлено способом получения данных диоксидов кремния, связанным с использованием химических реагентов.

Активация поверхности диоксида кремния КАТАПАВ значительно уменьшает его пористость (таблица 2). При этом средний диаметр пор не существенно изменяется, а их удельная поверхность значительно падает. Снижение пористости ДК, при активации

**Таблица 2.** Характеристики пористости структуры полученных различными методами диоксидов кремния.

Образец	Объем микропор по t-методу, см <sup>3</sup> /г	Площадь микропор по t-методу, м <sup>2</sup> /г	Удельная поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	Общий объем пор по ВЖН, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор по ВЖН, нм
<b>ДК<sub>1</sub></b>	0,002	3,4	27,9	0,08	4,1
<b>ДК<sub>2</sub></b>	0,020	42,6	250,2	0,79	11,5
<b>ДК<sub>3</sub></b>	0,023	50,32	253,1	0,16	3,5
<b>ДК<sub>4</sub></b>	0,0015	2,1	5,94	0,013	4,35

ЧАС, обусловлено проникновением КАТАПАВ в его поры [12].

Как следует из данных электронной микроскопии (рисунок 1), более равномерную структуру имеет ДК<sub>2</sub>. У него и меньший размер частиц.

Анализ гранулометрического состава ДК, полученных на основе отходов рисового производства, показывает, что распределение по размерам их частиц носит унимодальный характер (рисунок 2).

Средний размер частиц ДК<sub>1</sub> – 38 мкм, ДК<sub>2</sub> – 40 мкм, ДК<sub>3</sub> – 30 мкм, ДК<sub>4</sub> – 15 мкм.

Активация ДК1 КАТАПАВ 1618С.50 обуславливает значительное снижение среднего размера частиц этого кремнезема примерно в 20

раз. Это можно связать с уменьшением склонности частиц кремнезема к агломерации [13].

Одновременно имеет место резкое сужение распределения частиц ДК по размерам, что указывает на рост однородности структуры в результате поверхностной активации (рисунок 2).

Образцы ДК<sub>2</sub> и ДК<sub>3</sub>, полученные с применением кислот и щелочей, а также активированный ДК<sub>6</sub> имеют несколько большую концентрацию водорода, а обработанный аминсодержащим КАТАПАВ наполнитель – и азота, и углерода (таблица 3).

Свойства диоксида кремния оказывают влияние на его модифицирующий эффект в эпоксидных композициях.

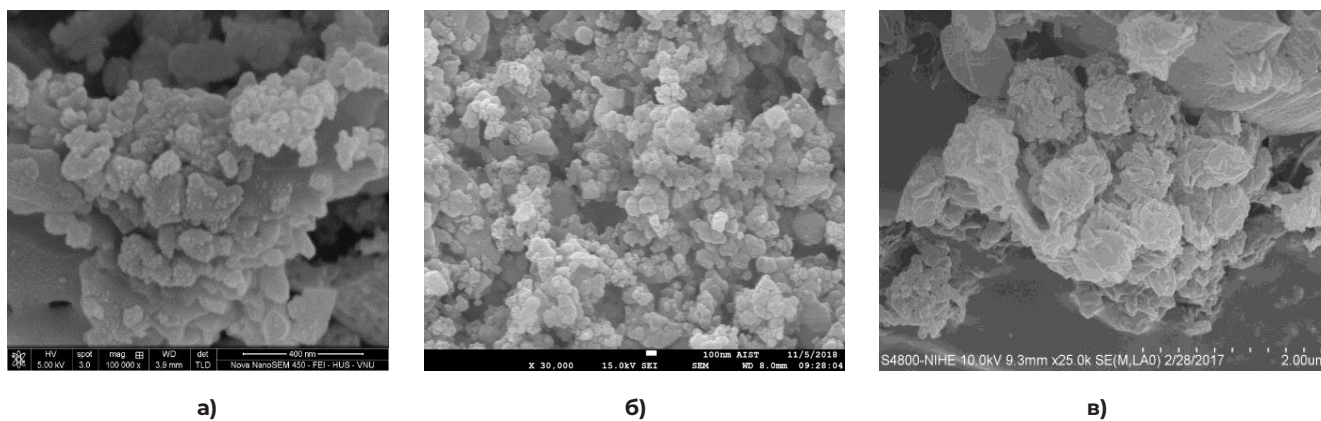


Рисунок 1. Электронно-микроскопический снимок структуры: а) ДК<sub>1</sub>; б) ДК<sub>2</sub>; в) ДК<sub>3</sub> (увеличение 10<sup>5</sup>х).

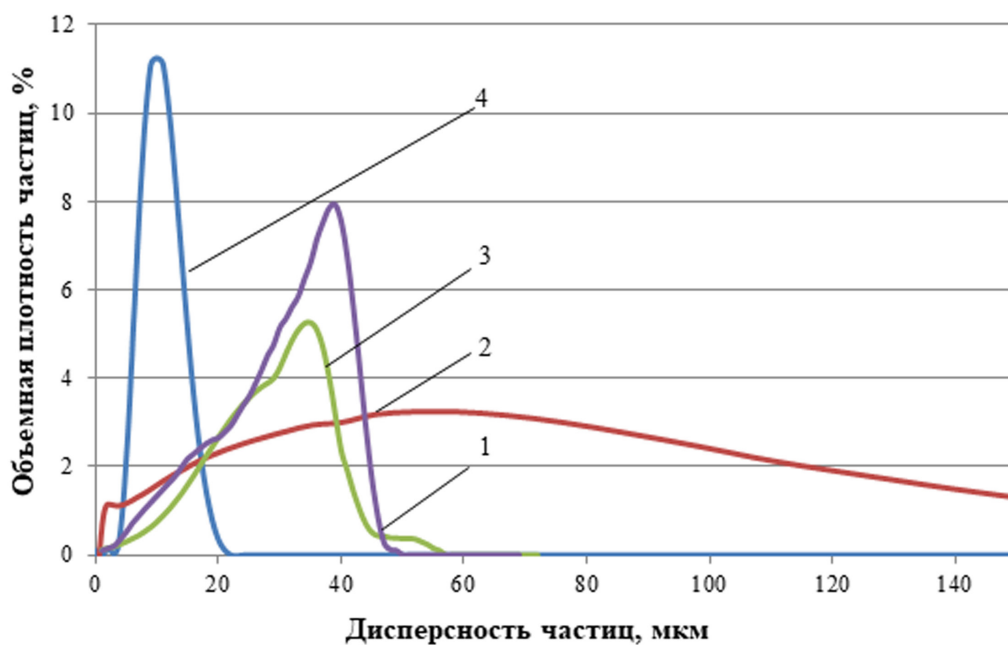


Рисунок 2. Кривые распределения по размерам частиц: 1 – ДК<sub>1</sub>; 2 – ДК<sub>2</sub>; 3 – ДК<sub>3</sub>; 4 – ДК<sub>4</sub>.

Таблица 3. Результаты элементного анализа образцов диоксидов кремния.

Образец	C, %	H, %	N, %
ДК <sub>1</sub>	3,93	0,21	0,32
ДК <sub>2</sub>	1,15	0,87	<0,5
ДК <sub>3</sub>	0,28	1,11	<0,5
ДК <sub>4</sub>	1,29	<0,5	<0,5
ДК <sub>5</sub>	0,48	<0,5	<0,5
ДК <sub>6</sub>	17,49	3,02	0,90
ДК <sub>7</sub>	0,93	<0,5	<0,5

**Таблица 4.** Эксплуатационные свойства эпоксидных композиций, наполненных ДК, полученных из РШ по различным технологиям.

Тип наполнителя	Износ, 10-6 м	Твердость, HSD	Прочность при отрыве, к стали, МПа
<b>Базовый состав</b>	19,1	46,1	3,02
<b>ДК<sub>1</sub></b>	11,2	48,6	3,24
<b>ДК<sub>2</sub></b>	13,1	37,9	3,16
<b>ДК<sub>3</sub></b>	13,5	35,4	3,09
<b>ДК<sub>4</sub></b>	10,5	60,6	3,38
<b>ДК<sub>5</sub></b>	10,8	56,9	3,32

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

Установлено (таблица 4), что все исследованные образцы диоксида кремния снижают износ эпоксидных материалов, а полученные без использования химических реагентов ДК еще повышают и твердость. Причем эти эффекты растут при активации наполнителей КАТАПАВ.

Полученные данные показывают (таблица 4), что адгезионная прочность при отрыве к стали наполненных эпоксидных покрытий несколько повышаются наполнении ДК.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Повышение адгезионных характеристик, твердости и износостойкости наполненных ДК эпоксидных материалов может быть связано с их аморфной фазовой структурой, обеспечивающей высокую эффективность межфазных взаимодействий.

Установлено, что больший модифицирующий эффект обеспечивает диоксид кремния, полученный простым сжиганием рисовой шелухи, без применения кислот и щелочей. Возможно, это связано с меньшим объемом и удельной поверхностью его пор (таблица 2) и более узким распределением частиц по размерам (рисунок 2).

Значительное снижение размера частиц диоксида кремния при обработке КАТАПАВ и рост однородности его структуры должны обеспечивать более равномерное распределение наполнителя в эпоксидной матрице [12], что и является причиной увеличения эксплуатационных характеристик [7], наполненных материалов (таблица 4).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fernandes, I. J. Replacement of Commercial Silica by Rice Husk Ash in Epoxy Composites / I.J. Fernandes, R. Santos, E. Santos, T. L. Rocha, N. S. D. Junior, C. A. Moraes // A

Comparative Analysis Materials Research. – 2018. – 21. – N. 3. – P. 263–268.

2. Nwosu-Obieogu, K. Utilization of Rice Husk as Reinforcement in Plastic Composites Fabrication - A Review / K. Nwosu-Obieogu, L. Chiemenem, K. Adekunle // American Journal of Materials Synthesis and Processing. – V. 1. – N. 3. – 2016. – P. 32–36.

3. Rohani, A. B. Production of High Purity Amorphous Silica from Rice Husk / A. B. Rohani, Y. Rosiyah, N. G. Seng // Procedia Chemistry. – 2016. – V. 19. – P. 189 – 195.

4. Земнухова, Л. А. Состав и строение образцов аморфного кремнезема, полученных из шелухи и соломы риса / Л. А. Земнухова, А. Е. Панасенко, Е. А. Цой, Г. А. Федорищева, Н. П. Шапкин, А. П. Артемьянов, В. Ю. Майоров. – Текст: непосредственный // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50. – № 1. – С. 82–89.

5. Готлиб, Е. М. Влияние наполнителей, полученных на основе отходов переработки зерна, на химическую стойкость эпоксидных материалов / Е. М. Готлиб, Е. С. Ямалеева, А. Р. Валеева, А. Р. Гимранова, Р. Ш. Нцуму. – Текст: непосредственный // Ползуновский Вестник. – № 3. – 2022. – С. 222–230.

6. Шмакова, Н. С. Влияние катионных поверхностно-активных веществ на физико-механические свойства полимерных композиций / Н. С. Шмакова, И. А. Кирш, В. А. Романова. – Текст: непосредственный // Вестник ВГУИТ. – 2020. – № 1. – С. 225–229.

7. Готлиб, Е. М. Эпоксидные материалы, наполненные активированной четвертичными аммонийными солями золой рисовой шелухи / Е. М. Готлиб, А. Р. Валеева, Е. Н. Черезова, А. Г. Соколова. – Текст: непосредственный // Известия ВУЗ строительство. – 2022. – № 2. – С. 31–41.

8. Готлиб, Е. М. Влияние температуры получения золы рисовой шелухи на ее состав и модифицирующий эффект / Е. М. Готлиб Е.М., Р. Ш. Нцуму, А. Р. Валеева, Е. С. Ямалеева. – Текст: непосредственный // Вестник технологического университета 2020. – Т. 23. – № 11. – С. 49–51.

9. Нгуен, З. Х. Использование сжигаемых рисовых остатков для производства наносилики / З. Х. Нгуен, Л. А. Зенитова, К. З. Ле, Д. Т. Т. Буи. – Текст: непосредственный // Бутлеровские сообщения. – 2019. – Т. 57. – № 3. – С. 155–161.
10. 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. – Текст: непосредственный // Экология и Промышленность Россия. – Т. 23. – № 4. – С. 30–35.
11. Арефьева, О. Д. Кислотно-основные свойства аморфного диоксида кремния из соломы и шелухи риса О. Д. Арефьева, П. Д. Пироговская, А. Е. Панасенко, А. В. Ковехова, Л. А. Земнухова. – Текст: непосредственный // Химия растительного сырья. – 2021. – № 1. – С. 327–335.
12. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман; пер. с англ. – 4-е изд., электрон. – М. : Лаборатория знаний, 2020. – 531 с. – Текст: электронный.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Коллективный спектро-аналитический Центр физико-химических исследований строения, свойств и состава веществ и материалов ФИЦ КазНЦ РАН за проведение элементного анализа, выполненного в рамках государственного задания ФИЦ КазНЦ РАН.