

Е. М. Готлиб, А. Р. Валеева, Е. С. Ямалеева, И. Д. Твердов, А. В. Долгова

СРАВНЕНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ЗОЛЫ РИСОВОЙ И ГРЕЧНЕВОЙ ШЕЛУХИ В ЭПОКСИДНЫХ АНТИФРИКЦИОННЫХ ПОКРЫТИЯХ

В данной работе рассматривается вопрос утилизации рисовой и гречневой шелухи, сравнение их модифицирующего эффекта в эпоксидных антифрикционных покрытиях, для этого определен элементный состав этих наполнителей при помощи рентгенофлуоресцентного анализа, проведен анализ их структуры методом сканирующей электронной микроскопии, определены кислотно-основных характеристик поверхности наполнителей рН-методом, вычислена площадь поверхности пор золы рисовой и гречневой шелухи, их маслоемкость, проведен золь-гель анализ для оценки густоты пространственной сетки наполненных эпоксидных покрытий, а также определена их износостойкость и твердость

В ходе исследований установлена оптимальная температура получения золы из шелухи риса и гречихи, способствующая увеличению износостойкости, твердости и уменьшению коэффициента статического трения наполненных эпоксидных покрытий. Показано, что оптимальной температурой получения золы рисовой шелухи является 500 °С, а золы шелухи гречихи – 800 °С.

При этом зола рисовой шелухи является более эффективным наполнителем эпоксидных полимеров, чем зола гречневой шелухи, поскольку она повышает твердость материалов и обеспечивает большее снижение коэффициента их трения.

Ключевые слова: гречневая и рисовая шелуха, зола гречневой и рисовой шелухи, коэффициент трения, износостойкость, твердость.

E. M. Gotlib, A. R. Valeeva, E. S. Yamaleeva, I. D. Tverdov, A. V. Dolgova

COMPARISON OF THE MODIFYING EFFECT OF RICE ASH AND BUCKWHEAT HUSK IN EPOXY ANTIFRICTION COATINGS

This paper discusses the issue of utilization of rice and buckwheat husks, a comparison of their modifying effect in epoxy antifriction coatings, for this, the elemental composition of these fillers was determined using X-ray fluorescence analysis, their structure was analyzed by scanning electron microscopy, and the acid-base characteristics of the filler surface were determined by the pH method., the surface area of the pores of the ash of rice and buckwheat husks, their oil absorption were calculated, a sol-gel analysis was carried out to assess the density of the spatial network of filled epoxy coatings, and their wear resistance and hardness were determined.

In the course of the research, the optimal temperature for obtaining ash from rice and buckwheat husks was established, which contributes to an increase in wear resistance, hardness and a decrease in the static friction coefficient of filled epoxy coatings. It is shown that the optimal temperature for obtaining rice husk ash is 500 °С, and buckwheat husk ash – 800 °С.

At the same time, rice husk ash is a more effective filler for epoxy polymers than buckwheat husk ash, since it increases the hardness of materials and provides a greater decrease in their friction coefficient.

Keywords: buckwheat and rice husks, buckwheat and rice husk ash, coefficient of friction, wear resistance, hardness.

Введение

Современный уровень развития народного хозяйства страны, сырьевой базы отраслей промышленности требует кардинально нового подхода к проблеме применения ресурсов. Сущность данного подхода заключается в необходимости создания системы ресурсосбережения, комплексной переработки сырья, расширения сырьевой базы путем вторичного использования ресурсов, путем внедрения безотходных экологически чистых технологий, позволяющих минимизировать количество отходов, загрязняющих окружающую среду.

В перерабатывающей промышленности из многокомпонентного сельскохозяйственного сырья растительного происхождения для получения основного продукта перерабатывается только 15–30 % сырья, остальное переходит в отходы и побочные продукты. Они являются вторичными сырьевыми ресурсами, содержащими ценнейшие вещества – витамины, белки, клетчатку, микроэлементы, которые могут быть использованы в дальнейшем либо в натуральном виде в качестве сырья для других отраслей промышленности, либо после переработки – в качестве продукции пищевого, кормового и технического назначения [5].

Особый интерес, благодаря своему химическому составу, в качестве наполнителей эпоксидных композиций представляют рисовая (далее – РШ) и гречневая шелуха (далее – ГШ), а также их зола. Так в составе золы РШ (далее – ЗРШ) содержится до 95–98 % диоксида кремния, обеспечивающего увеличение износостойкости, твердости и уменьшения коэффициента статического трения эпоксидных покрытий [2]. Наличие в составе золы ГШ (далее – ЗГШ) оксидов калия обеспечивает высокую механическую прочность, снижение коэффициента трения и увеличение термостойкости эпоксидных материалов [6].

В связи с тем, что рисовая культура произрастает только на территории Краснодарского края, транспортные расходы по перевозке РШ сильно возрастают. В тоже время Россия занимает второе место в мире после Китая по объемам производства гречневой крупы [9] и посевы гречихи более равномерно распределены по территории России.

В Республике Татарстан гречиха считается традиционной крупяной культурой, которой засеваются значительные площади, – 40–55 тыс. га. Ежегодные объемы производства колеблются от 35 до 45 тыс. тонн. При этом 18–22 % от общей массы исходного сырья при переработке зерна в крупу составляет оболочка гречихи, которая десятками тонн накапливается в местах переработки [7]. Так, в России в год образуется до 62,7 тыс. тонн шелухи гречихи, а в Республике Татарстан – до 15 тыс. тонн, ее стоимость составляет 4000–5000 руб. за тонну. Малая часть этого количества отходов находит свое практическое применение, то есть подвергается вторичному использованию.

Результаты и обсуждение

Химический состав лужки может колебаться в широких пределах и зависит как от сорта гречихи и риса, условий их выращивания, так и от характеристики технологического процесса переработки зерна (табл. 1–3) [10]. Оболочки зерна гречихи как представителя семейства гречишных по количественному составу занимают промежуточное положение между пленками хлебных и просовидных злаков. Их отличительная особенность – низкая зольность и повышенное содержание лигнина.

Данные рентгенофлуоресцентного анализа показали (табл. 1), что элементный состав минеральной части золы гречневой и рисовой шелухи практически не зависит от температуры их получения.

Из таблицы 1 видно, что состав ЗГШ заметно отличается от состава ЗРШ. Так, в составе ЗГШ обнаружено высокое содержание калия, которое снижается с увеличением температуры сжигания золы от 500 до 800 °С. В составе ЗРШ этого элемента в несколько раз меньше, зато на порядок больше концентрация кремния, кальция больше содержится в ЗГШ.

Таблица 1 – Содержание минеральных компонентов
в составе золы гречневой и рисовой шелухи, полученных при различных температурах

Наполнитель	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Rb	Sr
ЗГШ 350 °С	-	9,59	0,75	2,10	3,21	1,87	1,96	51,17	20,18	1,13	1,50	0,30	5,99	0,25	-
ЗГШ 500 °С	0,25	10,65	0,32	0,93	3,51	1,78	2,04	65,63	13,46	0,56	0,54	0,05	0,06	0,15	0,03
ЗГШ 800 °С	4,83	17,51	0,55	1,51	5,02	1,77	8,26	40,04	18,57	0,07	0,72	0,8	0,02	0,08	0,04
ЗРШ 350 °С	0,14	0,70	0,28	76,27	2,61	1,04	1,35	11,95	4,66	0,49	0,51	-	-	-	-
ЗРШ 500 °С	0,44	0,44	0,48	83,96	0,31	0,92	0,74	1,83	8,38	0,31	0,4	-	0,02	-	-
ЗГШ 800 °С	0,12	0,63	0,41	76,78	2,35	1,04	0,75	13,02	3,67	0,55	0,68	-	-	-	-

Анализ структуры ЗГШ методом сканирующей электронной микроскопии показал (рис. 1), что она характеризуется негладкой, имеющей рельефные выступы поверхностью, образованной ориентированными в продольном и трансверсальном направлении фибриллами. В целом формируется объёмная макропористая волокнистая структура [8]. Зола ГШ имеет вытянутые, лепестковые включения (рис 1), что может обеспечивать ее микроармирующий эффект при применении в качестве наполнителя оксидных материалов.

В связи с тем, что частицы ГШ имеют небольшую толщину 0,13–0,18 мкм при достаточно больших размерах, она обладает высокой удельной поверхностью, что должно обеспечить хорошую смачиваемость оксидным связующим, при использовании ее в качестве наполнителя.

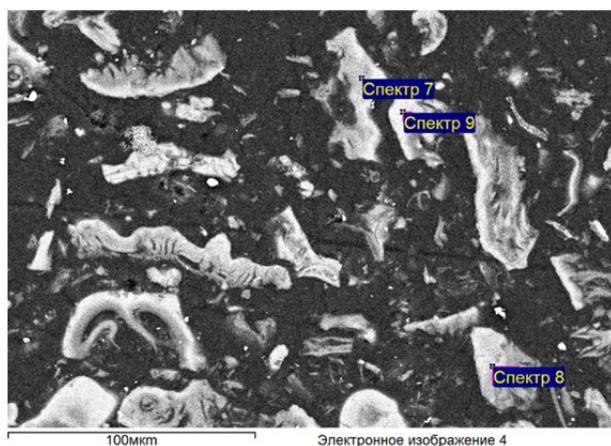
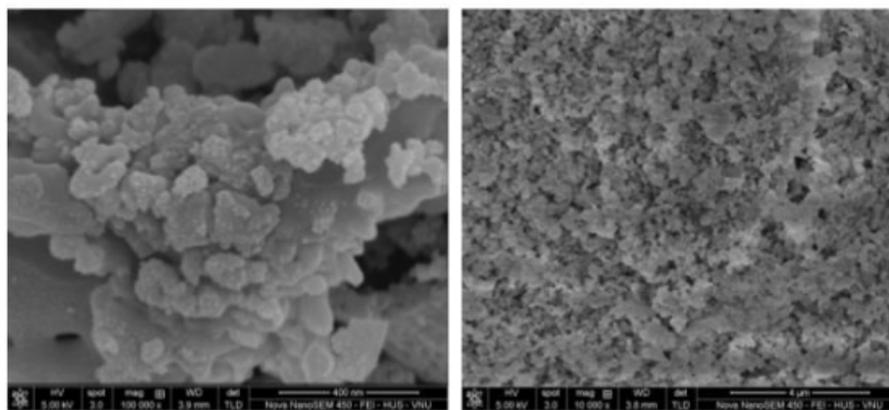


Рисунок 1. Электронно-микроскопический снимок золы шелухи гречихи

Шелуха гречихи составляет 16–22 % массы зерна, она окрашена в темно-коричневый цвет и состоит из грубых толстостенных клеток, частично заполненных коричневыми пигментами – фагопирином.

На рисунке 2 представлена микроструктура ЗРШ, частицы которой имеют сферическую форму. Из этого рисунка видно, что меньший размер частиц характерен для ЗРШ, полученной при 800 °С.



а)

б)

Рисунок 2. Микроструктура ЭРШ 350 °С (а) и ЭРШ 800 °С (б), при помощи электронно-сканирующего микроскопа (увеличение 10^6)

Важным методом определения полноты отверждения эпоксидного материала является золь-гель анализ. Исследования показали, что содержание гель-фракции в эпоксидных композициях с ЗШГ уменьшается с 84 % до 74 % масс. ч. по сравнению с ненаполненным эпоксидным полимером (табл. 2).

Таким образом, в присутствии ЗШГ формируется менее плотная сетчатая структура. Однако стоит отметить, что увеличение температуры сжигания гречневой шелухи с 350 °С до 800 °С повышает содержание гель-фракции в наполненных ей эпоксидных композициях, то есть способствует более полному отверждению эпоксидного материала. Это может быть связано как с уменьшением содержания органической фазы в составе золы шелухи гречихи, так и с активацией процесса раскрытия эпоксидного кольца, за счет присутствия на поверхности ЗШГ гидроксилсодержащих групп.

В то же время модификация ЭРШ повышает содержание геля, то есть способствует формированию более плотно сшитой эпоксидной композиции.

Этот эффект, как и в случае ЗГШ, также зависит от температуры получения золы.

Зола шелухи как риса, так и гречихи имеет щелочную природу поверхности (табл. 2). При этом, ЗГШ, полученная при 800 °С, характеризуется более высокими значениями pH ее водных дисперсий.

Интересно отметить, что с ростом температуры получения pH ЗГШ закономерно растет, а ЭРШ – уменьшается.

Таблица 2 – pH водных дисперсий золы РШ и ШГ и характеристики сетчатой структуры наполненных ими эпоксидных композиций

№ п/п	Наполнитель	pH	Содержание геля, %
1	контроль	-	84,58
2	ЗГШ 350 °С	9,91	74,64
3	ЗГШ 500 °С	9,98	77,64
4	ЗГШ 800 °С	11,41	79,52
5	ЭРШ 350 °С	10,32	86,10
6	ЭРШ 500 °С	8,92	92,22
7	ЗГШ 800 °С	9,02	87,40

Одним из важных методов определения полноты отверждения эпоксидного материала является золь-гель анализ. Исследования показали, что содержание гель-фракция в эпоксидных композициях, содержащих золу шелухи гречихи, уменьшается с 84 % до 74 % масс. ч. (табл. 2). Таким образом, в присутствии ЗШГ формируется менее плотная сетчатая структура.

За счет того, что удельная поверхность пор ЗГШ во много раз меньше, чем у ЗРШ, то и маслосъемкость ее, соответственно, тоже меньше. Самая высокая маслосъемкость наблюдается у ЗРШ, полученной при температуре 350 °С (табл. 3).

Таблица 3 – Маслосъемкость и удельная поверхность образцов зола РШ и ШГ

№ п/п	Наполнитель	Удельная поверхность пор БЭТ, м ² /г	Маслосъемкость, г/г
1	ЗГШ 350 °С	0,719	53
2	ЗГШ 500 °С	1,045	61
3	ЗГШ 800 °С	3,564	68
4	ЗРШ 350 °С	48,93	146
5	ЗРШ 500 °С	24,85	126
6	ЗГШ 800 °С	3,74	110

Установлено, что введение в рецептуру оксидных материалов зола гречневой и рисовой шелухи, полученной при различных температурах, заметно снижает их износ (табл. 4). При этом, с ростом температуры получения как ЗГШ, так и ЗРШ их модифицирующий эффект по повышению износостойкости увеличивается. Максимальное снижение износа оксидных покрытий имеет место при применении зола обеих культур, полученной при 800 °С.

Таблица 4 – Эксплуатационные характеристики оксидных композиций

№ п/п	Наполнитель	Износ, $\times 10^{-6}$ м	Твердость, HSD	Коэффициент статического трения	Прочность при изгибе (σ_f), МПа
1	контроль	19	46,01	0,39	64,49
2	ЗГШ 350 °С	13,5	38,86	0,78	16,60
3	ЗГШ 500 °С	12,5	43,22	0,19	-
4	ЗГШ 800 °С	11,9	47,37	0,18	24,70
5	ЗРШ 350 °С	12,5	47,64	0,18	34,78
6	ЗРШ 500 °С	12,2	50,16	0,12	52,74
7	ЗГШ 800 °С	11,2	48,55	0,17	54,34

Эффект снижения износа обусловлен тем, что частицы оксидов металлов, входящие в состав зола гречневой и рисовой шелухи, препятствуют развитию деформаций в полимерной матрице, играя роль «шипов», скрепляющих структурные элементы сетчатого полимера, что затрудняет скольжение вдоль плоскостей сдвига [1, 3, 4].

В то же время ЗГШ, полученная при 350 °С и 500 °С, в отличие от ЗРШ, снижает твердость наполненных ею оксидных материалов. В случае применения в качестве наполнителя ЗШГ, полученной при 800 °С, имеет место небольшой рост твердости оксидных материалов (табл. 4). ЗРШ, полученная при 500 °С, заметно повышает твердость покрытий.

Исследуемые наполнители, полученные на основе гречневой и рисовой шелухи при температурах 500 и 800 °С, улучшают антифрикционные свойства, то есть значительно снижают коэффициент статического трения оксидных покрытий (табл. 4), причем в большей степени при наполнении ЗРШ. Максимальный эффект снижения этого показателя достигается при применении ЗШГ в 2 раза, а ЗРШ – в 3 раза. ЗГШ, полученная при 350 °С, напротив, повышает коэффициент трения оксидных материалов (табл. 4).

Прочность при изгибе оксидных материалов при наполнении золой шелухи риса и гречихи снижается, причем в большей степени при применении ЗГШ.

Таким образом, наиболее эффективно использовать в качестве наполнителя оксидных покрытий ЗГШ, полученную при температуре 800 °С, а ЗРШ – при 500 °С.

При этом зола рисовой шелухи является более эффективным наполнителем оксидных полимеров, чем зола гречневой шелухи, поскольку она повышает твердость материалов и обеспечивает большее снижение коэффициента их трения.

Это может быть связано с большей пористостью ЗРШ, по сравнению с ЗГШ, так как наличие развитой пористой структуры является одним из ключевых факторов, определяющих эффективность использования наполнителей при производстве полимерных материалов. Это обусловлено тем, что взаимодействие наполнителя и связующего происходит в значительной степени за счёт сорбционных процессов, что обеспечивает повышение эксплуатационных характеристик наполненных композиций.

В то же время, и использование ЗГШ в рецептуре эпоксидных материалов является достаточно перспективным, так как позволяет получать покрытия с повышенной износостойкостью и улучшенными трибологическими свойствами.

Выводы

1. Применение в качестве наполнителей эпоксидных композиций золы гречневой и рисовой шелухи, способствует увеличению их физико-механических свойств: износостойкости на 37 и 41%, твердости на 3 и 9 %, уменьшению коэффициента статического трения на 54 и 69 % соответственно.

2. Показано, что оптимальной температурой получения, способствующей обеспечению максимального модифицирующего эффекта, для золы гречневой шелухи является 800 °С, а для золы рисовой шелухи – 500 °С.

3. Экспериментально установлено, что зола рисовой шелухи является более эффективным наполнителем эпоксидных полимеров, чем зола гречневой шелухи. Так зола рисовой шелухи способствует большему повышению твердости материалов на 6%, чем зола гречихи, и обеспечивает большее снижение коэффициента их трения на 15%.

Литература

1. Ахметзянов, Р. Р. Разработка составов и технологии изготовления дисперсно наполненных композиционных материалов для узлов трения / Р. Р. Ахметзянов, Т. Н. Вагизов, Э. Р. Галимов // Вестник казанского государственного технического университета им. А. Н. Туполева. – 2019. – Т. 75, № 2. – С. 61–65.

2. Anti-friction epoxy coatings modified with rice husk / A. R. Valeeva, A. R. Gimranova, E. M. Gotlib, E. R. Galimov // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – № 3. – P. 1-8.

3. Земнухова, Л. А. Изучение сорбционных свойств шелухи риса и гречихи по отношению к нефтепродуктам / Л. А. Земнухова, Е. Д. Шкорина, И. А. Филиппова. – Текст : непосредственный // Химия растительного сырья. – 2005. – № 2. – С. 51–54.

4. Зола рисовой шелухи как наполнитель эпоксидных материалов / Е. М. Готлиб, Е. С. Ямалеева, И. М. Твердов [и др.]. – Текст : непосредственный // Актуальные проблемы науки о полимерах : сборник трудов Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов / Казанский национальный исследовательский технологический. – Казань, 2020. – С. 7.

5. Исследование состава липидов в отходах производства риса и гречихи / Л. А. Земнухова, С. В. Исай, Е. Д. Шкорина [и др.]. – Текст : непосредственный // Журнал прикладной химии. – 2006. – Т. 79, № 9. – С. 1554–1557.

6. Комаров, В. И. Проблема использования вторичных ресурсов отраслей пищевой и перерабатывающей промышленности и их влияние на окружающую среду / В. И. Комаров, Е. И. Лебедев, Т. А. Мануйлова. – Текст : непосредственный // Пищевая промышленность. – 1998. – № 2. – С. 6–10.

7. Мостовой, А. С. Разработка составов, технологии и определение свойств микро- и наноуплотненных эпоксидных композитов функционального назначения : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук : 05.17.06 / А. С. Мостовой. – Саратов, 2014. – 153 с. – Текст : непосредственный.

8. Полисахариды из отходов производства гречихи / Л. А. Земнухова, С. В. Томшич, Е. Д. Шкорина, А. Г. Клыков. – Текст : непосредственный // Журнал прикладной химии. – 2004. – Т. 77, № 7. – С. 1192–1196.

9. Получение наполнителей эпоксидных материалов на основе рисовой шелухи / Е. М. Готлиб, Т. Н. Ф. Ха, Г. Г. Исламова [и др.]. – Текст : непосредственный // Полимеры в строительстве. – 2019. – № 1 (7). – С. 26–35.

10. Холодилина, Т. Н. Исследование возможностей повышения питательной ценности гречневой лузги / Т. Н. Холодилина, С. В. Антимонов, В. П. Ханин. – Текст : непосредственный // Вестник Оренбургского Государственного Университета. – 2004. – № 10 (35). – С. 153–156.