

## Модификация эпоксидных смол жидкими продуктами переработки растительных отходов

### Modification of epoxy resins with liquid products of plant waste processing

*P.P. ЯРУЛЛИН, Н.В. БОЙЧЕНКО, М.В. СЛОБОЖАНИНОВА*

*R.R. YARULLIN, N.V. BOYCHENKO, M.V. SLOBOZHANINOVA*

Институт энергетики и перспективных технологий ФИЦ Казанский научный центр РАН, Казань, Россия  
Institute of Power Engineering and Advanced Technologies, FRC Kazan Scientific Center of RAS, Kazan, Russia  
yarullin\_r@mail.ru

Предложена методика модификации эпоксидных смол жидкими продуктами пиролиза растительных отходов, включающая методы предварительной подготовки пиролизной жидкости, ее очистки, а также способы ее введения в эпоксидные смолы. Рекомендована оптимальная концентрация отвердителя в эпоксидной композиции и разработан режим термообработки на основе стабильности получаемых прочностных свойств. Продемонстрирована эффективность предложенной методики на основе анализа прочностных характеристик эпоксидных композиций, модифицированных тремя видами пиролизной жидкости.

**Ключевые слова:** эпоксидная смола, модификация, растительные отходы, пиролиз, пиролизная жидкость, предел прочности при растяжении, термообработка

A methodology for modification of epoxy resin with liquid products of plant waste pyrolysis is proposed, including methods for preliminary preparation of pyrolysis liquid, its purification and methods for introducing it into epoxy resins. An optimal concentration of the hardener in the epoxy composition is recommended and a heat treatment mode is developed based on the stability of the obtained strength properties. The effectiveness of the proposed methodology is demonstrated based on the analysis of the strength characteristics of epoxy compositions modified with three types of pyrolysis liquid.

**Keywords:** epoxy resin, modification, plant waste, pyrolysis, pyrolysis liquid, tensile strength, heat treatment

DOI: 10.35164/0554-2901-2025-03-33-36

#### *Введение*

В настоящее время основной объем рынка потребления эпоксидной смолы (ЭС) составляют модифицированные смолы – это соединения, состоящие из нескольких компонентов и предназначенные для решения определенных задач в той или иной сфере промышленности [1–3]. При модификации ЭС возможно достижение высоких эксплуатационно-технических показателей, технологичности композиций и процесса их изготовления, экономичности и экологической полноценности. Если рассматривать, например, в качестве модификаторов растительные отходы, то задачи экономичности и экологической полноценности могут дополнять друг друга за счет удешевления стоимости производства и снижения расходов на охрану окружающей среды [4–8]. Существенные изменения в глобальной энергетической и экологической политике способствовали разработке новых методов переработки отходов сельского хозяйства [9], а получаемые при этом компоненты использовались в производственных процессах как в качестве возобновляемых источников энергии [10], так и в качестве исходного сырья для производства биокomпозитов [11, 12].

В нашей стране отходы лесозаготовительного и деревоперерабатывающего комплексов составляют значительную долю [13, 14]. Одним из перспективных способов переработки древесных отходов является процесс пиролиза, заключающийся в термическом разложении органических соединений биомассы (температура от 450°C до 550°C) при отсутствии окислителя. Процесс пиролиза позволяет получать газообразные, жидкие и твердые продукты. Жидкие продукты пиролиза, именуемые как жидкое биотопливо [15], бионефть [16], либо пиролизная жидкость (ПЖ) [17], имеют весьма разнообразный химический состав. Известно, что ПЖ на основе древесных отходов содержит в своем составе более 255 соединений и групп веществ, таких как кислоты, фенолы, спирты, сахара, сложные эфиры и другие [18–20]. В настоящее время известны исследования, касающиеся применения ПЖ из древесного сырья в качестве заменителя фенола при производстве

фенолоформальдегидных смол [21], для производства смолы древесной омыленной, пленкообразующих материалов, добавок для укрепления грунта [22], в составе композиций битумного вяжущего для дорожного строительства [23], при синтезе новолачных смол на биологической основе [24], в качестве отвердителя ЭС [25, 26]. Наличие в составе ПЖ из древесного сырья алифатических и фенольных гидроксильных групп (–ОН) позволяет использовать ее в качестве модификатора эпоксидных смол [27–33].

Несмотря на выявленные преимущества ЭС, модифицированных жидкими продуктами пиролиза, и активно продолжающиеся научные разработки в этой области, представленные в зарубежной литературе [25–33], данное направление не получило должного интереса у отечественных исследователей. Ограничением для использования результатов зарубежных исследований в российских условиях является существенное отличие сырьевой базы. Соответственно, требуются исследования, основанные на использовании доступных в российских регионах растительных отходов в качестве исходного сырья для получения жидких продуктов пиролиза и дальнейшей модификации ими эпоксидных композиций.

На сегодняшний день открытыми остаются следующие вопросы, связанные с использованием продуктов пиролиза растительного сырья в качестве модификатора ЭС: обеспечение стабильности химических свойств жидких продуктов пиролиза и получаемых эпоксидных композиций; достижение высоких прочностных и деформационных характеристик получаемых эпоксидных композиций; снижение вязкости ЭС, модифицированных продуктами пиролиза растительных отходов.

В данном исследовании в качестве реакционноспособного модификатора коммерческих ЭС было рассмотрено применение жидкого продукта термохимической переработки растительных отходов – ПЖ. Предложены методы предварительной подготовки ПЖ, ее очистки и способы введения в ЭС. Рекомендована оптимальная концентрация отвердителя в эпоксидной композиции и разработан режим термообработки на основе стабильности получаемых проч-

ностных свойств. Получены прочностные характеристики модифицированных эпоксидных композиций.

#### Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования выбрана смола эпоксидно-диановая неотверждённая марки ЭД-20 (изготовлена по ГОСТ 10587-84), произведенная ООО «Научно-производственная компания «Астат» (г. Дзержинск).

В качестве отвердителя ЭС использован широко распространенный и доступный отвердитель «холодного» отверждения полиэтиленполиамин (ПЭПА), произведенный ООО «Научно-производственная компания «Синтек» (г. Нижний Новгород) по ТУ 2413-001-90352779-2016. Производителем рекомендуется использовать от 10 до 20 масс. ч. отвердителя ПЭПА.

Для снижения хрупкости отвержденной ЭС и понижения ее вязкости в неотвержденном состоянии в качестве пластификатора был использован дибутиловый эфир фталевой кислоты – дибутилфталат (ДФБ) (ТУ 6-05-5119-82). Согласно рекомендациям производителя, в состав ЭС можно вводить ДФБ в соотношении до 1:4.

В данном исследовании в качестве модификатора рассмотрено три вида ПЖ: из отходов переработки березы, подсолнечника, смеси хвойных и лиственных деревьев. ПЖ получена путем проведения процесса пиролиза на оригинальной лабораторной установке при температуре 550°C. Химический состав ПЖ из смеси хвойных и лиственных деревьев и ее общий вид приведены на рис. 1.

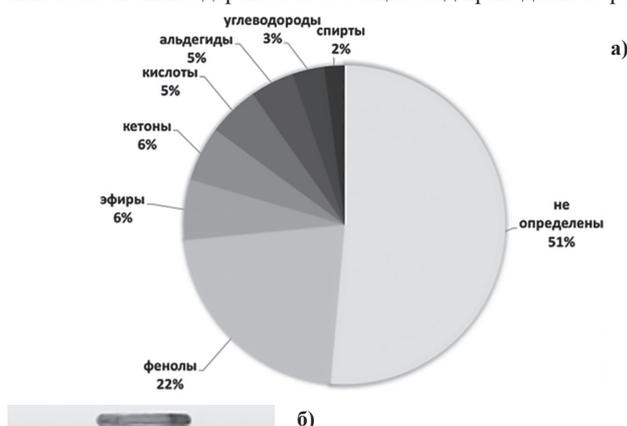


Рис. 1. Химический состав ПЖ (а) и ее общий вид (б).

Перед введением в эпоксидные системы ПЖ необходимо очистить от оставшихся после процесса пиролиза твердых частиц и удалить воду. Содержание воды в составе ПЖ может достигать до 30% в зависимости от влажности сырья. Если содержание воды выше 30%, то ПЖ расслаивается на две фазы: водорастворимые вещества и тяжелые пиролизные смолы. В связи с этим, для обеспечения однородности ПЖ необходимым условием является удаление воды одним из следующих способов:

- отстаивание;
- сушка в термощкафу при температуре от 100°C до 105°C;
- перегонка, в т.ч. вакуумная;
- водная экстракция.

Для очистки от твердых частиц рекомендуется [26] разбавить ПЖ одноатомными спиртами (в соотношении 1:1), такими как метанол или этанол. Разбавленную ПЖ необходимо отфильтровать под вакуумом через фильтровальную бумагу (красная – толщиной 5–8 мкм, либо белая толщиной 8–12 мкм). Далее смесь подвергают вакуумной перегонке при температуре 70°C для удаления разбавителя. После этого ПЖ нужно хранить в холодильнике при температуре 4°C до использования.

Введение ПЖ в ЭС можно осуществить механическим методом, как одним из наиболее простых способов модификации эпоксидных композиций. Однако в процессе модификации необходимо достичь равномерного распределения модификатора по объему эпоксидного полимера. Этого можно достичь следующими способами:

- смешение компонентов после предварительного нагрева ПЖ;
- смешение компонентов после предварительного нагрева ПЖ и добавление в качестве растворителя ацетона [26].

В данном исследовании были предварительно подготовлены однородные смеси ПЖ и ЭС в массовых соотношениях 1:4 и 1:8, в которые уже можно вводить ДФБ и отвердитель ПЭПА для получения эпоксидных композиций.

Образцы для проведения испытаний получены путем заливки подготовленных эпоксидных композиций в силиконовые формы, предварительно обработанные разделительным составом. Геометрия, размеры и количество образцов подбирались согласно ГОСТ 11262–2017: образец типа 1, количество образцов в одной партии – 5. При необходимости образцы после выемки из формы могут быть подвергнуты дополнительной термообработке в термощкафу.

После отверждения образцы проходят специальную подготовку, а именно – шлифование наждачной бумагой для удаления дефектов заливки и обработки торцевой поверхности.

Экспериментальные исследования по определению прочностных характеристик модифицированных эпоксидных систем при растяжении проведены согласно ГОСТ 11262–2017. По полученным среднearифметическим значениям прочности при растяжении вычислены величины стандартного отклонения по ГОСТ 14359-69.

Для проведения испытаний использовали универсальную электромеханическую испытательную установку LDS-5L, производитель Jinan Liangong Testing Technology Co., Ltd., Китай.

#### Результаты и их обсуждение

Процесс определения эффективного состава смеси целесообразно разбить на несколько последовательных этапов. На первом этапе оптимизирован состав базовой эпоксидной композиции «смола – отвердитель». Для выбранной пары «смола – отвердитель» найдено такое содержание отвердителя, при котором предел прочности при растяжении достигал максимума. Согласно полученным результатам, оптимальная массовая доля отвердителя ПЭПА для ЭС марки ЭД-20 составляет 12 масс. ч. (рис. 2).

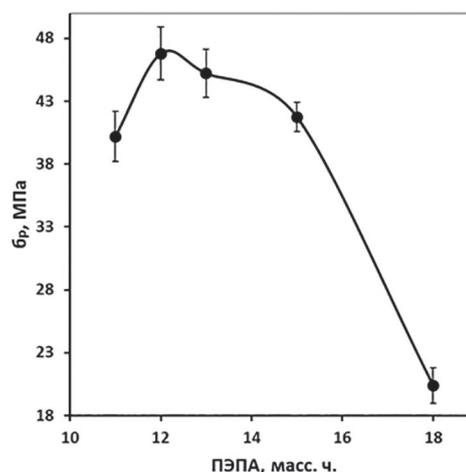


Рис. 2. Зависимость прочности при растяжении образцов отвержденной смолы ЭД-20 от содержания отвердителя ПЭПА.

Отверждение ЭС ЭД-20 достигается спустя 24–72 часа при температуре 22–24°C. Однако даже после 72 часов прочность ЭС достигает 65–70% от максимальной прочности. Дело в том, что процесс полной поликонденсации ЭС происходит длительное время и может затянуться до 120 суток. Особенностью терморезактивных смол, в число которых входят ЭС, является постоянное изменение их физико-механических характеристик до момента завершения поликонденсации. В связи с этим актуальным является нахождение способа ускорения процесса поликонденсации и, как следствие, стабилизации свойств ЭС.

Ускорить процесс полной поликонденсации ЭС позволяют методы термообработки (ТО) [34], заключающиеся в воздействии повышенной температуры на этапе полного отверждения. Режимы ТО оптимизируются для рассматриваемой эпоксидной композиции индивидуально.

В данном исследовании для определения режима ТО базовой эпоксидной композиции, состоящей из 100 масс.ч. ЭД-20, 25 масс.ч. ДФБ и 12 масс. ч. ПЭПА, были предложены следующие способы:

- ступенчатая ТО (Ст. ТО), заключающаяся в выдержке образцов при температуре 50°C в течение 4 ч., при 65°C – 2 ч. и при 80°C – 2 ч;  
- ТО при температуре 80°C в течение 8 ч.

С целью выбора оптимального режима ТО проведены исследования по определению прочности при растяжении базовой эпоксидной композиции. Образцы отвержденной на воздухе при комнатной температуре в течение 72 ч. эпоксидной композиции помещали в термошкаф и нагревали согласно предложенным вариантам ТО. Далее термообработанные образцы выдерживали при комнатной температуре от 8 до 18 суток, чтобы удостовериться в стабильности получаемых характеристик. В сравнительных целях были изготовлены и отверждены эпоксидные композиции без ТО, причем выдержка образцов на воздухе составляла 3 и 30 суток. Результаты проведенных исследований приведены на рис. 3.

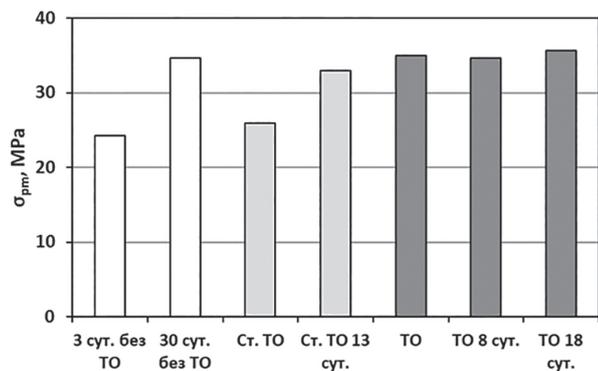


Рис. 3. Прочность при растяжении образцов эпоксидной композиции после термообработки на разных режимах.

Согласно полученным данным, режим ТО, заключающийся в выдержке при температуре 80°C в течение 8 ч., позволяет получить эпоксидную композицию со стабильными свойствами в рассматриваемом диапазоне времени. При этом полученные в результате ТО свойства образцов ЭС эквивалентны свойствам, которые были получены на образцах без ТО, но выдержанным при комнатной температуре в течение 30 суток. Необходимо отметить, что стабильность значений получаемой характеристики сохраняется в диапазоне времени до 18 суток. Таким образом, режим ТО при температуре 80°C продолжительностью 8 ч. выбран в качестве основного и реализован для всех дальнейших исследований.

Согласно представленной выше методике были подготовлены три варианта эпоксидных композиций, содержащие 100 масс.ч. ЭД-20, 12 масс.ч. ПЭПА и 12,5 масс.ч. ПЖ, полученной из отходов переработки березы (ПЖ\_Б), подсолнечника (ПЖ\_П), смеси хвойных и лиственных деревьев (ПЖ\_С). Данные по прочности при растяжении образцов модифицированных эпоксидных композиций представлены на рис. 4 в сравнении со значением прочности немодифицированной эпоксидной композиции, где в качестве пластификатора использован промышленный ДБФ в количестве 12,5 масс.ч.

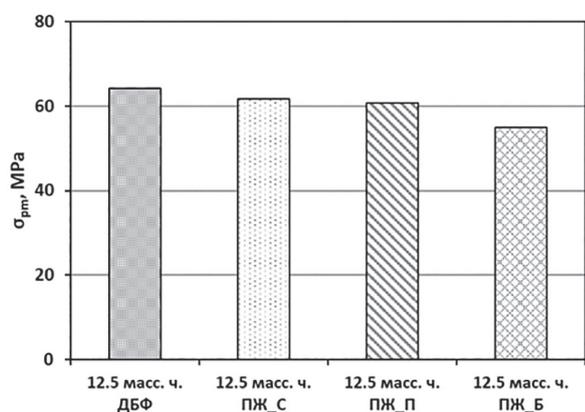


Рис. 4. Прочность при растяжении модифицированных эпоксидных композиций.

Исходя из результатов, представленных на рис. 4, можно заключить, что модификация базовой эпоксидной композиции, содержащей 100 масс.ч. ЭД-20 и 12 масс.ч. ПЭПА, жидкими продуктами пиролиза растительных отходов, а именно 12,5 масс.ч. ПЖ\_С и

12,5 масс.ч. ПЖ\_П, позволила получить эпоксидную композицию, которая по прочности при растяжении не уступает эпоксидной композиции, содержащей 100 масс.ч. ЭД-20, 12,5 масс.ч. ДБФ и 12 масс.ч. ПЭПА. Однако необходимы дальнейшие исследования по определению комплекса физико-механических и физико-химических характеристик модифицированных эпоксидных композиций.

#### Благодарности

Авторы выражают благодарность заведующему кафедрой «Химической технологии древесины» КНИТУ, д.т.н., профессору Башкирову В.Н. за предоставленную возможность проведения исследований на их оборудовании.

**Финансирование:** работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема №FMEG-2024-0004).

#### Заключение

Представленные результаты могут послужить основой для дальнейших исследований по применению жидких продуктов термохимической переработки растительных отходов для модификации эпоксидных смол и получению эпоксидных композиций различного функционального назначения. Разработанная методика получения эпоксидных композиций, модифицированных жидкими продуктами пиролиза растительных отходов, установленная оптимальная концентрация отвердителя, а также предложенные способы термообработки позволяют получать модифицированные эпоксидные композиции со стабильной прочностью при растяжении, не уступающие по уровню данной характеристике базовой эпоксидной композиции.

#### Литература

- Хозин В.Г. Усиление эпоксидных полимеров. Казань: Дом печати, 2004. 446 с.
- Яруллин Р.Р. Модификация эпоксидных смол как способ получения композиционных материалов с заданными технико-эксплуатационными характеристиками (обзор) // Пластические массы. 2024. №5–6. С. 11–17. DOI: 10.35164/0554-2901-2024-05-11-17
- Чурсова Л.В., Панина Н.Н., Гребенева Т.А., Кутергина И.Ю. Эпоксидные смолы, отвердители, модификаторы и связующие на их основе. СПб.: ЦОП Профессия, 2020. 576 с.
- S. Essid et al. Comparison of the properties of flax shives based particleboards prepared using binders of bio-based lignin and partially bio-based epoxy resin. // Int J Adhes Adhes. 2021. V. 109. P. 102915. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2021.102915>.
- Готлиб Е.М., Твердов И.Д., Ха Т.Н.Ф., Ямалеева Е.С. Волластит и диоксид, содержащие наполнители эпоксидных материалов на основе сельскохозяйственных и техногенных отходов // Вестник технологического университета. 2022. Т. 25, №8. С. 164–173. DOI: 10.55421/1998-7072\_2022\_25\_8\_164.
- B. Sala et al. Creep behaviour of eco-friendly sandwich composite materials under hygrothermal conditions. // Composites Part B. 2022. V.247. P. 110291. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.110291>.
- Xiao Y. et al. Biomass-derived polyphosphazene toward simultaneously enhancing the flame retardancy and mechanical properties of epoxy resins // Chemosphere. 2023. V. 311. P. 137058. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137058>.
- S.N. Sarmin et al. Enhancing the properties of date palm fibre reinforced bio-epoxy composites with chitosan – Synthesis, mechanical properties, and dimensional stability. // J. King Saud Univ. Sci. 2023. V. 35. P. 102833. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2023.102833>.
- Duque-Acevedo M., Belmonte-Ureña L.J., Cortés-García F.J., Camacho-Ferre F. Agricultural waste: review of the evolution, approaches and perspectives on alternative uses // Glob. Ecol. Conserv. 2020. V. 22. e00902. <https://doi.org/10.1016/j.gecco.2020.e00902>.
- Kovalev A.A. et al. Innovative organic waste pretreatment approach for efficient anaerobic bioconversion: Effect of recirculation ratio at pre-processing in vortex layer apparatus on biogas production // Int J Hydrogen Energ. 2024. V. 53. P. 208–217. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.12.044>.
- Tripathi N., Hills C.D., Singh R.S., Atkinson C.J. Biomass waste utilisation in low-carbon products: harnessing a major potential resource // npj Clim Atmos. 2019. 2. 35. <https://doi.org/10.1038/s41612-019-0093-5>.

12. Das O., Sarmah A.K., Bhattacharyya D. Biocomposites from waste derived biochars: Mechanical, thermal, chemical, and morphological properties // *Waste Manag.* 2016. V. 49. P. 560–570. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.007>.
13. Колесникова А.В. Анализ образования и использования древесных отходов на предприятиях лесопромышленного комплекса России // *Актуальные вопросы экономических наук.* 2013. №33. С. 116–120.
14. Мохирев А.П., Безруких Ю.А., Медведев С.О. Переработка древесных отходов предприятий лесопромышленного комплекса, как фактор устойчивого природопользования // *Инженерный вестник Дона.* 2015. №2. Ч. 2. <http://ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/3011>.
15. Грачев А.Н., Сафин Р.Г., Таймаров М.А., Гильфанов К.Х., Тунцев Д.В. Исследование свойств жидкого продукта быстрого пиролиза отходов деревообработки // *Проблемы энергетики.* 2009. №11–12. С. 80–83.
16. Прокопьев С.А., Пильщиков Ю.Н., Молодцев Ю.А., Киповский А.Я., Пиялкин В.Н. О возможности получения бионефти из отходов древесного сырья // *Лесной журн.* 2007. №6. С. 96–103.
17. Забелкин С.А., Файзрахманова Г.М., Герке Л.Н., Грачев А.Н., Башкиров В.Н. Синтез химических продуктов с использованием древесной пиролизной жидкости // *Лесной вестник.* 2012. №7. С. 131–135.
18. Achladas G.E. Analysis of biomass pyrolysis liquids: separation and characterization of phenols // *Journal of Chromatography.* 1991. V. 542. P. 263–275.
19. Milne T., Agblevor F., Davis M., Deutch S., Johnson D. A Review of the Chemical Composition of Fast-Pyrolysis Oils from Biomass // *Developments in Thermochemical Biomass Conversion.* Springer, Dordrecht. 1997. P. 409–424. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-1559-6\\_32](https://doi.org/10.1007/978-94-009-1559-6_32).
20. Микулинцева М.Ю., Пономарев Д.А., Грачев А.Н., Покрышкин С.А., Косяков Д.С. Химический состав фенольной фракции смолы абляционного пиролиза древесины // *Лесной журн.* 2019. №3. С. 132–142. DOI: 10.17238/issn0536-1036.2019.3.132.
21. Забелкин С.А., Грачев А.Н., Башкиров В.Н., Черезова Е.Н. Модификация фенолоформальдегидных смол жидкими продуктами пиролиза древесины // *Вестник Казанского технологического университета.* 2014. Т. 17, №10. С. 97–100.
22. Файзрахманова Г.М., Забелкин С.А., Грачев А.Н., Башкиров В.Н. Использование древесной пиролизной жидкости для получения химических продуктов // *Вестник Казанского технологического университета.* 2012. Т. 15, №15. С. 101–103.
23. Файзрахманова Г.М., Забелкин С.А., Башкиров В.Н., Грачев А.Н. Зависимость адгезионной прочности битумной композиции от содержания жидких продуктов термического разложения древесины березы // *Воронежский научно-технический Вестник.* 2014. Т. 3, №3(9). С. 98–102.
24. Xu J. et al. Biobased novolac resins cured with DGEBA using water-insoluble fraction of pyrolysis bio-oil: Synthesis and characterization // *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2022. V. 138. P. 104464. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2022.104464>.
25. Celikbag Y. et al. Pyrolysis oil substituted epoxy resin: Improved ratio optimization and crosslinking efficiency // *J. Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132. (28). P. 42239. DOI:10.1002/app.42239.
26. Liu Y. et al. Preparation and Characterization of Epoxy Resin Cross-Linked with High Wood Pyrolysis Bio-Oil Substitution by Acetone Pretreatment // *Polymers.* 2017. V. 9. P. 106. <https://doi.org/10.3390/polym9030106>.
27. Bridgwater A.V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading // *Biomass and bioenergy.* 2012. V. 38. P. 68–94. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>.
28. Barde M., Adhikari S., Via B.K., Auad M.L. Synthesis and characterization of epoxy resins from fast pyrolysis bio-oil // *Green Materials.* 2018. V. 6(2). P. 76–84. <https://doi.org/10.1680/jgrma.17.00038>.
29. Asafu-Adjaye O.A. et al. Fast Pyrolysis Bio-Oil-Based Epoxy as an Adhesive in Oriented Strand Board Production // *Polymers.* 2022. V. 14. P. 1244. <https://doi.org/10.3390/polym14061244>.
30. Saravana Sathiya Prabhakar R., Vasiraja N., Magesh Shankar E.R. Application of Prosopis juliflora based bio oil in natural fibre reinforced composite laminates // *Materials Today: Proceedings.* 2022. V. 62. P. 3411–3415. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.272>.
31. Pappa C., Feghali E., Vanbroekhoven K., Triantafyllidis K.S. Recent advances in epoxy resins and composites derived from lignin and related bio-oils // *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry.* 2022. V. 38. P. 100687. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2022.100687>.
32. Hidalgo P., Salgado L., Ibacache N., Hunter R. Influence of Biochar and Bio-Oil Loading on the Properties of Epoxy Resin Composites // *Polymers.* 2023. V. 15. P. 1895. <https://doi.org/10.3390/polym15081895>.
33. Agbo P., Mali A., Deng D., Zhang L. Bio-Oil-Based Epoxy Resins from Thermochemical Processing of Sustainable Resources: A Short Review // *J. Compos. Sci.* 2023. V. 7. P. 374. <https://doi.org/10.3390/jcs7090374>.
34. Moller J.C., Berry R.J., Foster H.A. On the Nature of Epoxy Resin Post-Curing // *Polymers.* 2020. Vol. 12. P. 466. DOI:10.3390/polym12020466.