

Композиционные материалы на основе фурановых аминопластов и наполнителя, полученных из возобновляемого сырья

Composite based on furan aminoplastics and filler obtained from renewable raw materials

Д.В. ТОКАРЕВ, Я.В. КАТАРИЯ, В.П. КАШПАРОВА, В.А. КЛУШИН, Н.В. СМЕРНОВА

D.V. TOKAREV, Y.V. KATARIA, V.P. KASHPAROVA, V.A. KLUSHIN, N.V. SMIRNOVA

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

Platov South-Russian State Polytechnic University, Novocherkassk, Russia

victorxtf@yandex.ru

Получены композиты на основе отходов производства 5-гидроксиметилфурфурола – «гуминов» и меламина или карбамида (в качестве сшивающего агента) с древесной мукой (в качестве наполнителя, 70% масс.). Проведены исследования физико-механических свойств материалов с различным содержанием меламина или карбамида, которые показали, что композиты гумины:меламин (2,5:1) и гумины:карбамид (2:1) имеют предел прочности 150 и 165 МПа соответственно и не уступают по этому показателю аналогичным композитам на основе меламина- и карбамидо-формальдегидных смол.

Ключевые слова: гумины, меламин, карбамид, аминопласты, композиты, физико-механические свойства

Composites based on waste products from the production of 5-hydroxymethylfurfural - "humins" and melamine or urea (as a cross-linking agent) with wood flour (as a filler, 70% by weight) were obtained. Studies of the physical and mechanical properties of materials with different contents of melamine or urea have been carried out, which have shown that the composites humins: melamine (2,5:1) and humins:urea (2:1) have a tensile strength of 150 and 165 MPa, respectively, similar to composites based on melamine and urea-formaldehyde resins.

Keywords: humins, melamine, urea, amino plastics, composites, physical and mechanical properties

DOI: 10.35164/0554-2901-2022-9-10-40-41

Введение

За последние годы возросло осознание значительного влияния антропогенных процессов на изменение климата, главным образом, связанных со сжиганием ископаемого топлива. Экологические проблемы и глобальное потепление вызвали значительный интерес к использованию природных возобновляемых материалов для производства новых продуктов и сокращения антропогенных выбросов углекислого газа [1–4]. В связи с этим возрастает интерес к полимерам на основе возобновляемого сырья растительного происхождения. В этом отношении фурановые полимеры, получаемые с использованием 5-гидроксиметилфурфурола и других фурановых мономеров, являются достойной альтернативой полимерам, получаемым из ископаемого сырья [5–7]. С точки зрения прочности, жесткости, долговечности, технологичности композиционные материалы зачастую более привлекательны, чем чистые полимеры. В настоящее время самыми распространенными матрицами, используемыми для изготовления полимерных композитов, являются термореактивные смолы, получаемые в основном из нефтехимических продуктов, например, фенолов и формальдегида. Растущая озабоченность по поводу экологических проблем привела к усилению тенденции к созданию «зеленых» композитов на основе фураносодержащих полимерных матриц и растительных наполнителей, отличающихся широкой доступностью, низкой стоимостью, экологичностью и устойчивостью [8–10].

Ранее нами были получены фураносодержащие полимеры, аналогичные карбамидо- и меламина-формальдегидным смолам на основе 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) и меламина или карбамида: 5-ГМФ-меламин (HmfMe) и 5-ГМФ-карбамид (HmfCarb). Эти полимеры показали высокую термо- и огнестойкость. Однако представляло интерес получение подобных полимеров не только на основе 5-ГМФ высокой чистоты, который относительно дорог, но и с использованием более дешевого 5-ГМФ-сырца (85%), а особенно отходов его синтеза – гуминовых смол. Гуминовые смолы представляют собой фураносодержащие олигомеры, имеющие различные функциональные группы, в том числе гидроксильные и

альдегидные [5, 11]. Поэтому следовало ожидать, что эти смолы так же будут реагировать с меламином и карбамидом, как со сшивающими агентами с образованием трехмерных структур, обладающих качествами, не уступающими полимерам на основе чистого 5-ГМФ. Задачей данного исследования было получение композитов на основе гуминовых олигомеров, меламина (HumMe) и карбамида (HumCarb), с использованием наполнителя растительного происхождения (древесная мука).

Экспериментальная часть

Фурановые полимеры были получены путем плавления смеси карбамида (или меламина) и гуминовых олигомеров. В ступку помещали фурановый компонент и азотсодержащий сшивающий агент (меламин или карбамид) в массовых соотношениях 1:1; 2:1; 3:1. Компоненты тщательно перемешивали в течение 15–20 мин. Готовые смеси переносили в керамические формы, нагревали в термошкафу и выдерживали при заданной температуре в течение одного часа. Выход полимера составлял 80–90%. Полученные аминопласты представляют собой твердые мезо-пористые темно-коричневые массы.

Композиты на основе гуминов и азотсодержащих соединений (меламина, карбамида) и наполнителей получали по следующей методике. Навеску гуминов (1–3 г) растворяли в 5–10 мл ацетона и смешивали с древесной мукой в количестве 70% масс (от общей массы композита). Далее смесь сушили в течение 2 часов при температуре 80°C, охлаждали до комнатной температуры и смешивали с соответствующим количеством азотсодержащего агента (меламин, карбамид), соблюдая те же соотношения, что и при получении полимеров (1:1; 2:1; 3:1). Компаунд помещали в пресс-форму и прессовали изделие при температуре 180°C и давлении 10 МПа в течение 20 мин.

Исследование механических свойств образцов композитов проводилось на универсальной испытательной машине РЭМ 20 (Метротест, Россия). Образец (цилиндр $h = 20$ мм, $r = 12$ мм) помещался между двумя плитами машины с датчиком для измерения усилия сжатия. Испытание проводилось со скоростью 10 мм/мин

до разрушения. Разрушение определялось на основании внезапного падения приложенной сжимающей нагрузки.

Результаты и обсуждение

Были успешно получены полимеры на основе гуминовых олигомеров и меламина (HumMe) и карбамида (HumCarb). В чистом виде полимеры представляют собой хрупкие пены, аналогичные по внешнему виду и свойствам полимерам 5-ГМФ-меламин (HmfMe) и 5-ГМФ-карбамид (HmfCarb). Поэтому для создания прочных конструкционных материалов необходимо изготавливать композиты с наполнителями. Одним из самых доступных и недорогих растительных наполнителей для изготовления пресс-материалов является древесная мука. Отпрессованные композиты на основе гуминовой смолы, меламина (карбамида) и древесной муки HumMe/Wp (Wp – Wood powder) имеют вид темно-коричневых цилиндров (рис. 1а).

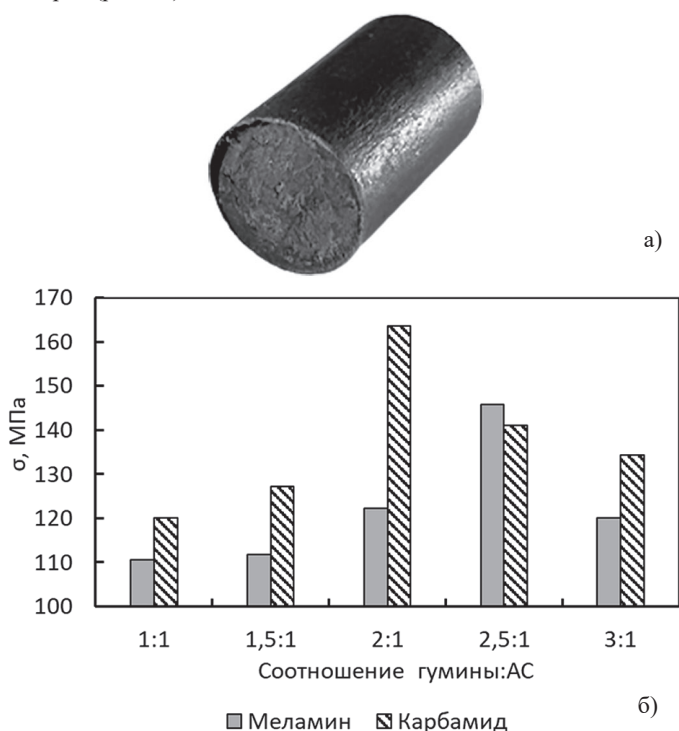


Рис. 1. Фотография композита HumMe/Wp; (б) разрушающее напряжение для композитов, изготовленных при различных массовых соотношениях гумины:меламин (карбамид) (содержание древесной муки 70% масс).

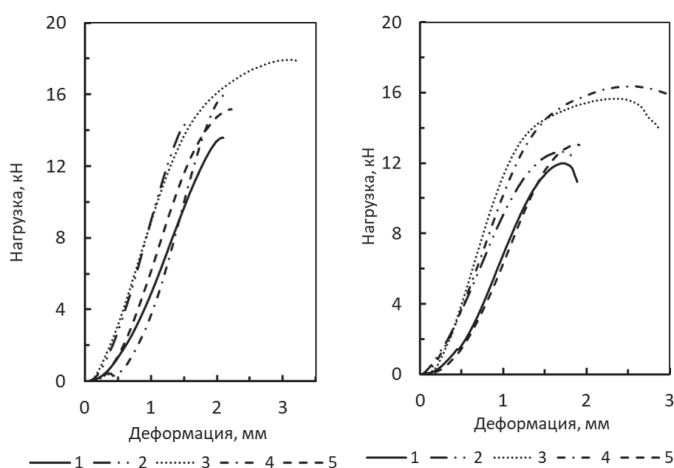


Рис. 2. Зависимость нагрузки на образец композита от деформации при массовых соотношениях гумины:меламин (карбамид): 1) 1:1; 2) 1,5:1; 3) 2:1; 4) 2,5:1; 5) 3:1. а) HumMe/Wp, б) HumCarb/Wp. Содержание древесной муки 70% масс.

Для более точной оценки влияния содержания меламина или карбамида в компаунде на прочность композитов, кроме заявленных соотношений гуминовая смола : меламин (карбамид) (1:1, 2:1,

3:1), дополнительно были исследованы материалы с соотношением 1,5:1, 2,5:1. Наибольшую прочность (165 МПа) показали композиты с добавлением карбамида при соотношении гумины:карбамид 2:1 (рис. 1б). Данные материалы по прочности не уступают используемым в промышленности карбамидо- и меламино-формальдегидным композитам (например, древесностружечные плиты, предел прочности 140 МПа). При дальнейшем увеличении содержания меламина и карбамида прочность композитов снижается, по-видимому, вследствие накопления в системе непрореагировавшего азотсодержащего компонента.

По виду зависимости нагрузки от деформации образцов композитов (рис. 2) можно сделать вывод, что материалы разрушаются как прочные неэластичные сшитые полимеры, прочность которых возрастает до соотношения 2,5:1.

Выводы

Разработаны составы и исследованы свойства композиционных материалов на основе гуминовой смолы, азотсодержащих сшивающих агентов (меламин, карбамид) и наполнителя растительного происхождения. Показано, что композиты на основе гумино-карбамидного или гумино-меламинового полимера, наполненные древесной мукой, обладают прочностными характеристиками (предел прочности на сжатие 150 и 165 МПа соответственно), не уступающими таковым для аналогичных карбамидо- и меламино-формальдегидных композитов (древесностружечные плиты, предел прочности 140 МПа) и способны быть экологически безопасной альтернативой токсичным фенопластам.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №21-13-00177).

Литература

- Hou Q. et al. Biorefinery roadmap based on catalytic production and upgrading 5-hydroxymethylfurfural //Green Chemistry. 2021. V. 23, N.1. P. 119–231.
- Zhao X. et al. Biomass-based chemical looping technologies: the good, the bad and the future //Energy & Environmental Science. 2017. V. 10, N. 9. P. 1885–1910.
- Klushin V.A. et al. Technological aspects of fructose conversion to high-purity 5-hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical // Russian Journal of Organic Chemistry. 2016. V. 52, N.6. P. 767–771.
- Клушин В.А. и др. Оптимизация процесса дегидратации углеводов до 5-гидроксиметилфурфурола в двухфазной системе //Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. 2016. №4 (192). С. 110–114.
- Kashparova V.P. et al. Furan monomers and polymers from renewable plant biomass //Russian Chemical Reviews. 2021. V. 90, N.6. P. 750.
- Kuchero F.A. et al. Chemical transformations of biomass-derived C6-furanic platform chemicals for sustainable energy research, materials science, and synthetic building blocks //ACS sustainable chemistry & engineering. 2018. V. 6, N.7. P. 8064–8092.
- Galkin K.I., Ananikov V.P. Intermolecular Diels-Alder Cycloadditions of Furfural-Based Chemicals from Renewable Resources: A Focus on the Regio- and Diastereoselectivity in the Reaction with Alkenes //International Journal of Molecular Sciences. 2021. V. 22, N.21. P. 11856.
- Tumolva T. et al. Evaluating the carbon storage potential of furan resin-based green composites //Proceedings of the 17th international conference on composite materials, Edinburgh, UK. 2009. P. 27–31.
- Ali A. et al. Hydrophobic treatment of natural fibers and their composites—A review //Journal of Industrial Textiles. 2018. V. 47, N.8. P. 2153–2183.
- Mak K., Fam A. Fatigue Performance of Furfuryl Alcohol Resin Fiber-Reinforced Polymer for Structural Rehabilitation //Journal of Composites for Construction. 2020. V. 24, N.3. P. 04020012.
- Shen H., Shan H., Liu L. Evolution process and controlled synthesis of humins with 5-hydroxymethylfurfural (HMF) as model molecule //ChemSusChem. 2020. V. 13, N.3. P. 513–519.