
Дисперсно-наполненный композит на техническом углероде

Л.Н. Наумова¹, С.В. Ключев¹, Н.А. Аюбов²

¹*Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова*

²*Комплексный научно-исследовательский институт им. Х. И. Ибрагимова
Российской Академии Наук, г. Грозный*

Аннотация: В статье показана возможность получения композита с использованием в качестве наполнителя – технического углерода. Оксид хрома трехвалентный выбран не только в качестве пигментной составляющей, но и в качестве светостабилизатора. Полученные результаты позволяют сказать, что дисперсная композиция работоспособна. Составы на техническом углероде и при содержании оксида хрома трехвалентного в количестве 1% - проявляют электропроводящие свойства.

Ключевые слова: пиролизный углерод, химический состав, структурно-морфологические характеристики, элементный состав, энергодисперсионный спектр, микрофотография, эпоксидное связующее, полиэтиленполиамин, оксид хрома трехвалентный, теплопроводность, электропроводность.

Потребности в получении наполненных композитов [1, 2] строительного назначения постепенно возрастают, потому что, благодаря таким композитам, можно варьировать компонентный состав, получать на выходе продукт с заданными эксплуатационными свойствами, решать экологические вопросы утилизации отходов. Решая данные вопросы утилизации отходов, необходимо подбирать наиболее щадящий способ их переработки. Наиболее приемлемым – является пиролиз. Данный способ позволяет получить помимо твёрдого полупродукта пиролизную газовую и жидкую фазу, которые в условиях энергосбережения целесообразно использовать в качестве источника тепловой энергии [3, 4]. Пиролиз имеет существенные преимущества по сравнению с обыкновенным сжиганием отходов, потому что позволяет утилизировать различные виды отходов. При использовании печей пиролизного типа загрязнение окружающей среды сведено к минимуму [5]. Материалы, полученные в результате активации твёрдых продуктов пиролиза, представляют собой углеродные составляющие, которые могут использоваться в различных технологических подходах и направлениях [6, 9].

Образцы твёрдых экспериментальных углеродных материалов получены методом пиролиза в заводских условиях мусоросортировочного комплекса ООО ТК ЭКОТРАНС. Пиролиз проведен с использованием органического сырья – лузги семян подсолнечника, которую загружали в трубный реактор с винтообразным транспортирующим органом. Температура процесса составляла порядка 500°C, в среде циркулирующего теплоносителя. Указанные условия соответствовали разложению органических компонентов на технический углерод, жидкое углеводородное топливо, техническую воду и синтетический углеводородный газ. Химический состав исследуемых образцов был определён методом энергодисперсионного анализа, и проведён совместно со сканирующей электронной микроскопией. В исследовании использовалась аналитическая система Nova NanoSEM, которая совмещена со сканирующим электронным микроскопом высокого разрешения (Quanta FEG). Прибор оснащён аналитическим энергодисперсионным спектрометром фирмы EDAX, способным провести установление элементного состава веществ различных точек (областей) образца и выявить графические зависимости и карты распределения элементов по поверхности в исследуемом образце, помещённом в магнитное поле объективной линзы, которое позволяет снизить абберацию и достичь субнанометрового разрешения. Такой режим подходит для исследования немагнитных образцов. Измерения проводили в центре коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ».

Эпоксидная смола нашла широкое применение в различных отраслях промышленности. По итогам 2022 года, мировой рынок эпоксидных смол превысил 3500 килотонн [10].

Эпоксидная смола – универсальный и широко используемый материал, который находит применение в различных отраслях промышленности



благодаря своим исключительным свойствам. Вот некоторые из отраслей, где обычно используется эпоксидная смола:

Строительство – связующее для бетона, клея и герметик для соединения различных материалов, обеспечивающее долговечность, химическую стойкость и привлекательную отделку.

Электроника и электротехника – используется для изоляции и покрытий электрических устройств, трансформаторов и печатных плат. Защищает чувствительные электронные схемы от влаги, пыли и вибраций.

Автомобильная и аэрокосмическая промышленность – для производства легких и высокопрочных композитных материалов, используется в производстве армированного углеродным волокном пластика (CFRP) для деталей автомобилей, компонентов самолетов и лопастей ветряных турбин. Эпоксидные композиты обладают превосходными механическими свойствами, коррозионной стойкостью и топливной экономичностью.

Напольные покрытия – используется в качестве напольного покрытия в промышленных, коммерческих и жилых помещениях. Эпоксидные покрытия создают бесшовную и прочную поверхность, устойчивую к химическим веществам, истиранию, ударам и влаге.

В качестве отвердителей для эпоксидной смолы предпочтительнее выбирать отвердители холодного отверждения, т.к. при использовании отвердителей горячего отверждения необходимо поддерживать температуру 100-200 °С в процессе нанесения, что не всегда удобно.

Добавка оксида хрома трехвалентного широко используется в качестве зеленого пигмента в различных отраслях промышленности, включая краски, покрытия, керамику, пластмассы и стекло. Обладает хорошей светостойкостью, является добавкой к огнеупорным материалам, таким, как кирпич, бетоны и покрытия.

Катализаторы: оксид хрома может выступать в качестве катализатора или носителя катализатора в некоторых химических реакциях. Он находит применение в таких процессах, как каталитическое гидрирование, дегидрирование и реакции окисления.

Магнитные материалы: наночастицы оксида хрома можно использовать в качестве добавки к магнитным материалам.

Проводимость оксида хрома может варьироваться, в зависимости от таких факторов, как его кристаллическая структура, чистота и примеси. Некоторые примеси или дефекты могут приносить носители заряда и повышать его электропроводность (алюминий, титан.).

Химический состав и структурно-морфологические характеристики лужги семян подсолнечника. Результаты анализа приведены в таблице 3.1.

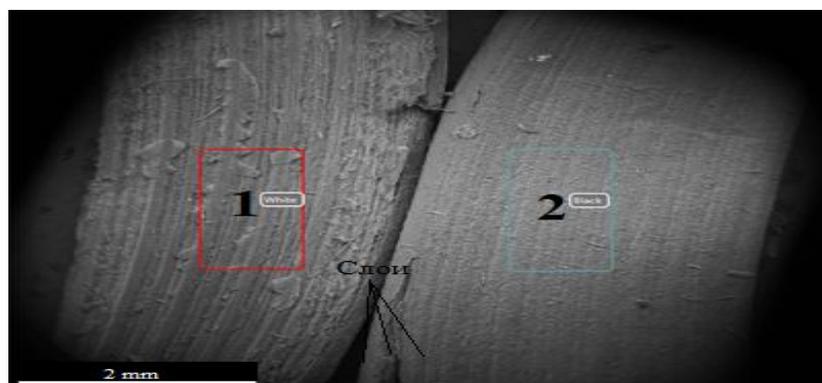


Рис.1 – Микрофотография лужги семян подсолнечника до проведения пиролиза

На электронной микрофотографии (рис. 1) представлено состояние поверхности лужги семян подсолнечника до пиролиза, имеющей слоистую структуру и неровный рельеф. Элементный состав скорлупы семян подсолнечника до проведения пиролиза представлен в табл.1.

На энергодисперсионном спектре лузги семян подсолнечника зафиксированы высокие отклики на пиках углерода и кислорода, есть и меньшие, но значительные по отношению к другим калия и кальция. Так как объект органической природы, а именно - скорлупа семян подсолнечника состоит из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина, то неудивителен высокий отклик на углерод и кислород.

Таблица №1

Элементный состав лузги семян подсолнечника до пиролиза

| Точка 1 | | | Точка 2 | | |
|---------|---------|---------------|-----------|---------|---------------|
| Элемент | Масс. % | Элемент, % | Элемент,% | Масс. % | Элемент, % |
| C | 44.75 | 52.34 | C | 46.93 | 55.35 |
| O | 53.50 | 46.97 | O | 48.18 | 42.65 |
| Точка 1 | | | Точка 2 | | |
| Элемент | Масс. % | Элемент,% | Элемент,% | Масс.% | Элемент,% |
| Mg | 0.21 | 0.12 | Mg | 0.73 | 0.43 |
| Si | 0.04 | 0.02 | Si | 0.04 | 0.02 |
| P | 0.05 | 0.02 | P | 0.07 | 0.03 |
| S | 0.11 | 0.05 | S | 0.69 | 0.30 |
| Cl | 0.04 | 0.02 | Cl | 0.05 | 0.02 |
| K | 0.99 | 0.35 | K | 2.43 | 0.88 |
| Ca | 0.31 | 0.11 | Ca | 0.86 | 0.31 |

На рис. 2 приведены микрофотографии лузги семян подсолнечника после проведения пиролиза.

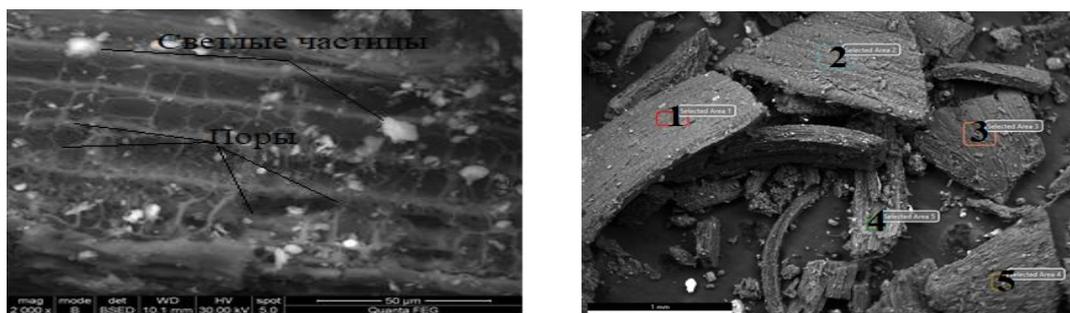


Рис. 2 – Электронные микрофотографии после проведения пиролиза
На микрофотографиях зафиксированы частицы разного цвета, размера и формы, обнаружены чёрные частицы разной формы и размера от 1 мм до 4 мм.

Элементный состав образца после проведения пиролиза представлен в табл.2.

Таблица № 2

Элементный состав образца после обработки

| | Точка 1 | | Точка 2 | | Точка 3 | | Точка 4 | | Точка 5 | |
|---------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|
| Элемент | Масс. % | Элемент, % |
| C | 59,26 | 68,77 | 64,34 | 73,58 | 65,49 | 75,32 | 62,31 | 72,46 | 65,02 | 74,04 |
| O | 31,79 | 27,69 | 26,55 | 22,80 | 23,77 | 20,52 | 26,32 | 22,98 | 26,52 | 22,67 |
| Na | | | | | | | | | 0,10 | 0,06 |
| Mg | 1,26 | 0,72 | 1,73 | 0,98 | 2,00 | 1,14 | 2,01 | 1,15 | 1,00 | 0,56 |
| Al | 0,24 | 0,12 | 0,23 | 0,12 | 0,23 | 0,12 | 0,35 | 0,18 | 0,20 | 0,10 |
| Si | 0,31 | 0,15 | 0,13 | 0,06 | 0,09 | 0,05 | 0,21 | 0,11 | 0,13 | 0,06 |
| P | 0,14 | 0,06 | 0,12 | 0,05 | 0,14 | 0,06 | 0,31 | 0,14 | 0,21 | 0,09 |
| S | 0,50 | 0,22 | 0,48 | 0,20 | 0,50 | 0,22 | 0,58 | 0,25 | 0,32 | 0,14 |
| Cl | 0,24 | 0,10 | 0,33 | 0,13 | 0,12 | 0,04 | 0,37 | 0,15 | 0,63 | 0,24 |
| K | 3,89 | 1,39 | 3,53 | 1,24 | 2,28 | 0,81 | 2,65 | 0,95 | 3,96 | 1,38 |
| Ca | 1,94 | 0,68 | 2,19 | 0,75 | 4,15 | 1,43 | 4,37 | 1,52 | 1,77 | 0,60 |
| Fe | 0,17 | 0,04 | 0,18 | 0,04 | 1,12 | 0,28 | 0,28 | 0,07 | 0,04 | 0,01 |
| Cu | 0,11 | 0,02 | 0,10 | 0,02 | 0,10 | 0,02 | 0,11 | 0,02 | 0,09 | 0,02 |
| Zn | 0,14 | 0,03 | 0,08 | 0,02 | | | 0,13 | 0,03 | | |

В образце (табл. 2) зафиксировано содержание углерода в пределах от 59,26 масс % до 65,49 масс %, максимальное содержание углерода в частице 3, минимальное в частице 1. Содержание кислорода в пределах от 23,77 масс % до 31,79 масс %, максимальное содержание в частице 1, минимальное в частице 3.

При изготовлении композиционных материалов специального назначения, существенным преимуществом по технологичности, улучшению прочностных характеристик, повышению надежности являются введение волокнистых армирующих наполнителей, а для придания композиции электропроводящих свойств необходимо введение в ее состав углерода и электропроводных добавок.

Получение композиционного состава проводили в лабораторных условиях и приготавливали несколько составов, представленных на табл.3.

Таблица № 3

Вещественный состав наполненного композита

| Номер образца | Компонентный состав | Процентное содержание, мас. % |
|---------------|---------------------------|-------------------------------|
| 1 | Эпоксидная смола | 43 |
| | Отвердитель | 43 |
| | Углерод | 14 |
| 2 | Эпоксидная смола | 43 |
| | Отвердитель | 43 |
| | Углерод | 13 |
| | Оксид хрома (III) (1%) | 1 |
| 3 | Эпоксидная смола | 43 |
| | Отвердитель | 43 |

| | | |
|---|------------------------|----|
| | Углерод | 10 |
| | Оксид хрома(III)(2%) | 2 |
| 4 | Эпоксидная смола, | 43 |
| | Отвердитель | 43 |
| | Углерод | 11 |
| | Оксид хрома (III) (3%) | 3 |

По прошествии срока отвердевания, полученные образцы извлекали без повреждений из силикозных форм и анализировали на теплоэлектропроводность.

Определение теплопроводности полимерного композита проводили с использованием измерителя ИТЭМ-1М.

Теплопроводность полученного полимерного композита представлена в таблице 4.

| Теплопроводность | | | | | |
|------------------|--|--------------------|-------------|-------------|------------------|
| Номер образца | Компонентный состав | λ , Вт/м*К | | | Среднее значение |
| | | λ_1 | λ_2 | λ_3 | |
| 1 | Эпоксидная смола, отвердитель, углерод | 0,045 | 0,051 | 0,06 | 0,052 |
| 2 | Эпоксидная смола, отвердитель, углерод, оксид хрома (1%) | 0,068 | 0,064 | 0,065 | 0,065 |

| | | | | | |
|---|--|-------|-------|-------|-------|
| 3 | Эпоксидная смола, отвердитель, углерод, оксид хрома (2%) | 0,138 | 0,139 | 0,235 | 0,189 |
| 4 | Эпоксидная смола, отвердитель, углерод, оксид хрома (3%) | 0,244 | 0,243 | 0,34 | 0,259 |

Таблица № 4

Теплопроводность полученного композита

Показано, что составы под №№ 3 и 4 обладают повышенной теплопроводностью, по сравнению с остальными. Сравнительная диаграмма представлена на рис.3.

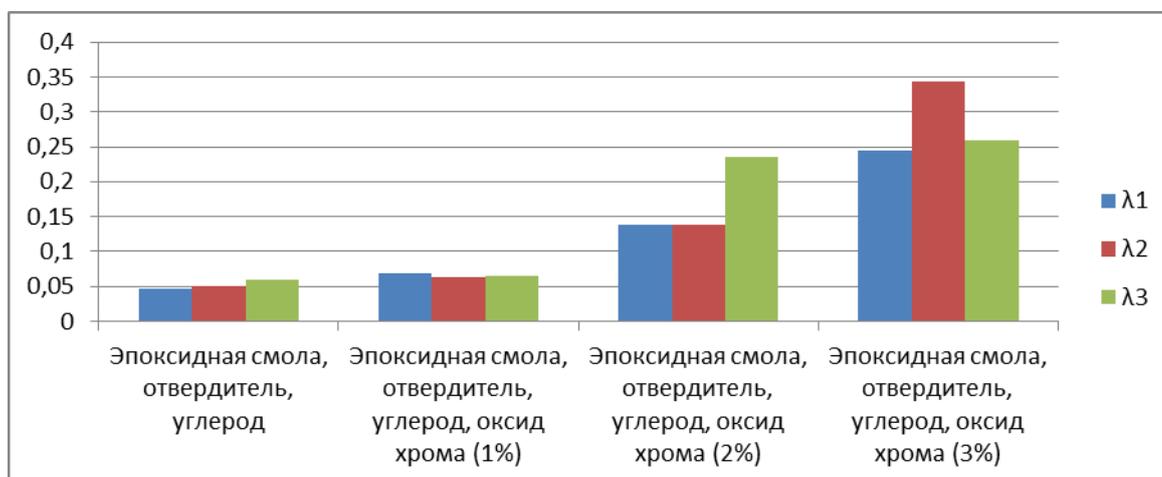


Рис. 3. - Теплопроводность композита полученных составов

На основании полученных значений теплопроводности образцов, были проведены расчеты величин их электропроводности. Для данного вычисления использовали формулу (1) Зидемана-Франца. Расчетные данные представлены в табл.5:

$$\frac{\lambda}{\gamma} = L * T \rightarrow \gamma = \frac{\lambda}{L * T}; L = 2,47 * 10^{-8} \text{ Вт*Ом/К}^2 \text{ (1)}$$

Таблица № 5

Электропроводность композита полученных составов

| Номер образца | Компонентный состав | γ , ом*м | | | Среднее |
|---------------|--|-----------------|------------|------------|---------|
| | | γ_1 | γ_2 | γ_3 | |
| 1 | Эпоксидная смола, отвердитель, углерод | 14550 | 12330 | 14510 | 13600 |
| 2 | Эпоксидная смола, отвердитель, углерод, оксид хрома (1%) | 13530 | 13530 | 13400 | 13400 |
| 3 | Эпоксидная смола, отвердитель, углерод, оксид хрома (2%) | 8500 | 8300 | 7900 | 8200 |
| 4 | Эпоксидная смола, отвердитель, углерод, оксид хрома (3%) | 6250 | 6050 | 6305 | 6155 |

На основании табличных данных на рис. 4 представлена диаграмма полученных результатов.

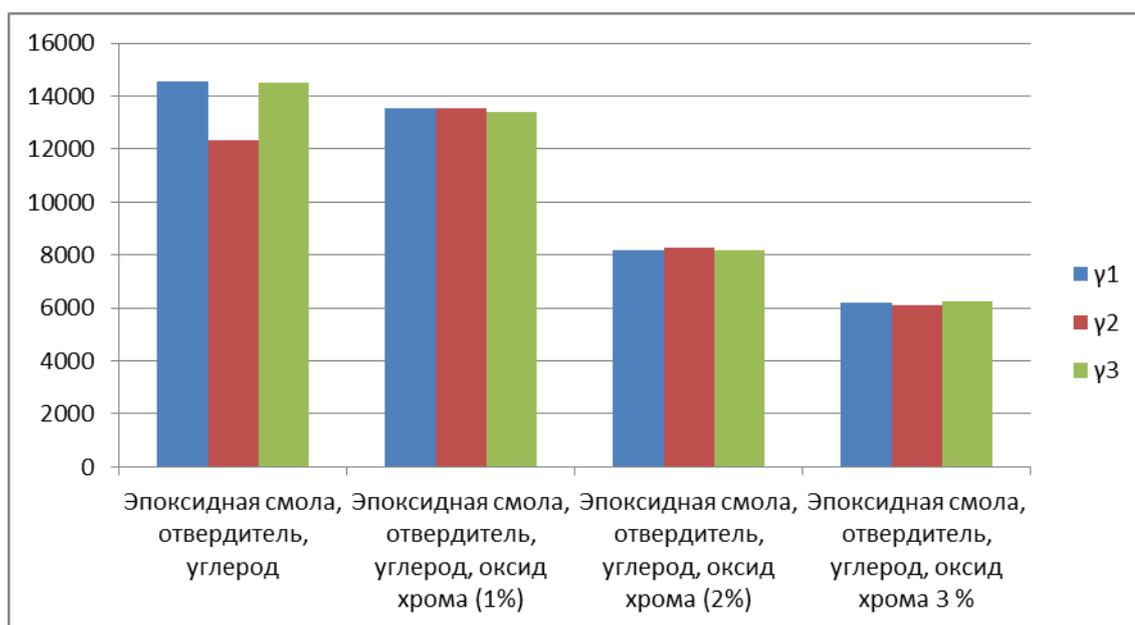


Рис. 4. – Диаграмма расчетных значений полученных составов.

Таким образом, анализ полученных экспериментальных данных позволяет сказать, что наиболее эффективными по резистентным свойствам являются композиты составов под № 1 и 2.

Литература

1. Коровкин М.О., Ерошкина Н.А., Саденко С.М., Пузырёв О.В. Свойства мелкозернистого бетона с инертной минеральной добавкой и суперпластификатором // Инженерный вестник Дона, 2022, №7. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n7y2022/7823.
2. Коровкин М.О., Гринцов Д.М., Ерошкина Н.А. Рациональное применение инертных минеральных добавок в технологии бетона // Инженерный вестник Дона. 2017, № 3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N3y2017/4361.
3. Шувалов Ю.В., Никулин А.Н. Ресурсосберегающие технологии получения тепловой энергии на основе переработки твердых горючих

углеродсодержащих отходов. Записки Горного института. Т.170. Часть 1. Санкт Петербург 2007. С.139-141.

4. Кусраева О.С. Формирование механизма управления рециклингом отходов промышленных предприятий: Автореф. дис. канд. эконом наук. Санкт-Петербург, 2012, С.20.

5. Сыч Н.В., Картель Н.Т., Чен К. Получение активных углей с регулируемой пористой структурой при переработке ПЭТ-отходов. Химия, физика и технология поверхности. Вып. 14, 2008. – С.437-442.

6. Klyuev S.V., Kashapov N.F., Radaykin O.V., Sabitov L.S., Klyuev A.V., Shchekina N.A. Reliability coefficient for fibreconcrete material. Construction Materials and Products. 2022. 5 (2). pp. 51 – 58. URL: doi.org/10.58224/2618-7183-2022-5-2-51-58

7. Kashapov R.N., Kashapov N.F., Kashapov L.N., Klyuev S.V., Chebakova V.Yu. Study of the plasma-electrolyte process for producing titanium oxide nanoparticles. Construction Materials and Products. 2022. 5 (5). pp. 70 – 79. URL: doi.org/10.58224/2618-7183-2022-5-5-70-79

8. Демина Н.В., Моторина А.В., Немченко Э.А., Новиков Н.А. Методы физико-химических испытаний химических волокон, нитей и пленок. М.: Изд-во «Легкая индустрия», 1969. 327 с.

9. Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применения углеродных адсорбентов. М., 2012 – 305с.

10. Огнев А.Ю., Теплых А.М., Батаев В.А., Кудашов А.Г., Окотруб А.В. Полимерный композиционный материал на основе эпоксидной смолы, упрочненный многослойными углеродными отходами // Научный вестник НГТУ. 2009. № 4(37). С. 115-121.

References

1. Korovkin M.O., Yeroshkina N.A., Sadenko S.M., Puzyrov O.V. Inzhenernyj vestnik Dona, 2022, №7. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n7y2022/7823.
 2. Korovkin M.O., Grintsov D.M., Yeroshkina N.A. Inzhenernyj vestnik Dona. 2017, № 3. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/N3y2017/4361.
 3. Shuvalov Yu.V., Nikulin A.N. Notes of the Mining Institute. T.170. Part 1. St. Peterburg 2007. pp.139-141.
 4. Kusraeva O.S. Formirovanie mekhanizma upravleniya retsiklingom otkhodov promyshlennykh predpriyatij: Avtoref. dis. kand. ekonom nauk. [Formation of a mechanism for managing waste recycling of industrial enterprises: Author's abstract. dis. Ph.D. economics sciences.] St. Peterburg, 2012, p.20.
 5. Sych N.V., Kartel N.T., Chen K. Chemistry, physics and surface technology. Vol. 14, 2008. pp.437-442.
 6. Klyuev S.V., Kashapov N.F., Radaykin O.V., Sabitov L.S., Klyuev A.V., Shchekina N.A. Construction Materials and Products. 2022. 5 (2). pp. 51 – 58. URL: doi.org/10.58224/2618-7183-2022-5-2-51-58
 7. Kashapov R.N., Kashapov N.F., Kashapov L.N., Klyuev S.V., Chebakova V.Yu. Construction Materials and Products. 2022. 5 (5). pp. 70 – 79. URL: doi.org/10.58224/2618-7183-2022-5-5-70-79
 8. Demina N.V., Motorina A.V., Nemchenko E.A., Novikov N.A. Metody fiziko-ximicheskij ispytanij ximicheskix volokon, nitej i plenok [Methods of physical and chemical testing of chemical fibers, threads and films]. M.: Light Industry Publishing House, 1969. 327 p.
 9. Mukhin V.M., Klushin V.N. Proizvodstvo i primeneniya uglerodnyx adsorbentov [Production and application of carbon adsorbents]. M., 2012. 305 p.
-



10. Ognev A.Yu., Teplykh A.M., Bataev V.A., Kudashov A.G., Okotrub A.V. Nauchny`j vestnik NGTU. 2009. No. 4(37). pp. 115-121.

Дата поступления: 22.11.2023

Дата публикации: 15.12.2023