

ЭНЕРГОЕМКИЕ БИОПОЛИМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ

© 2019 г. В. В. Мясоедова*

Институт химической физики им. Н.Н.Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

**E-mail: veravn777@gmail.com*

Поступила в редакцию 04.03.2019;

после доработки 01.04.2019;

принята в печать 22.04.2019

Представлены экспериментальные данные по комплексному исследованию совокупности методов элементного анализа, ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии, термомеханического анализа и калориметрии композитов на основе смесей природных и синтетических полимеров (формованных, твердотопливных изделий, а также адгезивов уплотнительных деталей). Изучены закономерности влияния состава связующих и компатибилизаторов, многофункциональная роль α -целлюлозы и ее производных в смесях с термопластами и термоэластопластами различной химической природы, в том числе дисперсно-наполненными, на физико-химические и теплофизические свойства высокоэнергоемких композитов. Получены новые результаты по составам биополимерных нанокompозитов с повышенными тепловыми эффектами сгорания.

Ключевые слова: целлюлоза и ее производные, синтетические полимеры, каучуки, энергоемкие биополимерные нанокompозиты, физикохимия, ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия, термомеханический анализ, элементный анализ, тепловой эффект сгорания, резервное топливо.

DOI: 10.1134/S0207401X1909005X

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность настоящей работы в научном плане связана с повышенным интересом к целлюлозе и ее производным, обусловленным наличием постоянно возобновляемого сырья в виде древесины, многолетних и однолетних растений. Целлюлоза – самый распространенный на Земле органический полимер, входящий в состав растительной клеточной стенки однолетних и многолетних растений. Иерархическая структура целлюлозы достаточно сложна – от макроскопических до наноразмерных составляющих – и это не зависит от ее происхождения (хлопок, древесина или травянистые растения). Полимерные цепочки линейного полисахарида целлюлозы, содержащие до 10 000 глюкозидных звеньев, стянуты в пучки посредством водородных связей. Перекрученные пучки образуют так называемые фибриллы, которые посредством гемицеллюлозных и лигниновых компонентов объединены друг с другом в единую структуру. Основные физические и физико-химические свойства целлюлозы формируются на уровне микрофибрилл, и именно на этом уровне развиваются все основные процессы, связанные с модификацией и химическими превращениями: мерсеризация, этерификация, регенерация. То есть микрофибрилла является основной супрамолекулярной элементарной единицей

целлюлозы. Диаметр микрофибрилл – порядка 10–20 нм, а в некоторых растениях типа водорослей – десятки нанометров [1]. Длина микрофибрилл на несколько порядков больше их поперечного размера и составляет десятки микрон.

В практическом плане актуальность работы вызвана необходимостью обоснования температурно-концентрационных режимов переработки многокомпонентных энергоемких полимерных композитов методами прессования, экструзии и литья под давлением. Это открывает возможности получения новых твердотопливных изделий на основе высокоэнергоемких биополимерных нанокompозитов. С целью получения таких композитов с заданными физико-механическими и теплофизическими параметрами нами обосновано применение полимеров различной химической природы, в том числе термопластов (этилцеллюлозы, синтетических каучуков и др.), высокодисперсных наполнителей и термоэластопластов, в качестве модификаторов и компатибилизаторов, применяемых в составах их смесей с порошковой и α -целлюлозой и ее производными. Ранее нами были разработаны составы многокомпонентных систем, содержащих лигноцеллюлозный материал и этилцеллюлозу (ЭЦ) в смесях с синтетическим бутадием-нитрильным каучуком, и изучены физико-химические свойства полученных ком-

Таблица 1. Элементный состав и теплота сгорания порошковой целлюлозы производства фирмы “JRS” марки ARBOCEL B00

Содержание элементов на рабочее состояние, мас. %				Высшая теплота сгорания Q , Мдж/кг
сера	азот	углерод	водород	
0.017	0	42.36	6.417	18.22
0.019	0	42.36	6.372	18.20
0.020	0	42.36	6.390	18.19

позитов с повышенными адгезионными свойствами по отношению к различным субстратам (резина, ткань, металл и др.) [2]. В работе [3] описаны экспериментальные данные по закономерностям влияния состава дисперсно-наполненных систем на свойства пиротехнических изделий.

Цель настоящей работы – изучение закономерностей влияния состава смесей целлюлозы или ее производных и синтетических полимеров различной химической природы на физико-химические свойства и на значения теплового эффекта сгорания биополимерных нанокомпозитов и изделий многоцелевого назначения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и элементный состав компонентов, идентификация образцов по ИК-спектрам

В качестве объектов исследования и материалов нами выбраны образцы из категории “зеленых” полимеров, а именно из лигноцеллюлозных материалов, α -целлюлозы и ее производных (например, этилцеллюлозы), а также синтетические полимеры (каучуки бутадиен-нитрильные).

На рис. 1 приведены фотографии образцов различных марок порошковой целлюлозы. Наши экспериментальные данные по элементному составу и значениям теплоты сгорания порошковой α -целлюлозы (ПЦ) производства фирмы “JRS” (Германия) марки B00 представлены в табл. 1.

Элементный состав образцов определяли с помощью анализатора элементного состава vario MACRO cube немецкой компании “Elementar”, который предназначен для анализа навесок неоднородных образцов (например, целлюлозы, угля, торфа, почвы, отходов и т.п.), а также для анализа образцов с очень низким содержанием определяемых элементов.

ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-фурье-спектрометре Vertex 70 (Brucker, Germany) с разрешением 4 см^{-1} . Спектры регистрировали методом нарушения полного внутреннего отражения (МНПВО) с использованием приставки “GladiATR” фирмы “Pike Technologies” (USA). Материал элемента внутреннего отражения – ал-

маз. Регистрацию, а также обработку спектров, т.е. преобразование спектров МНПВО в спектры поглощения, а также коррекцию базовой линии проводили с помощью пакета программ “Opus” (Brucker, Germany). Все компоненты перед созданием композитов идентифицированы методом ИК-спектроскопии (ИКС).

Наши экспериментальные данные – ИК-фурье-спектры исходных лигноцеллюлозных пеллет – приведены на рис. 2. Для сравнения следует отметить, что ИК-спектры образцов ПЦ содержат широкие полосы поглощения в областях $3000\text{--}3600$, $2700\text{--}3000$, $1500\text{--}1300$ и $1000\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$, которые соответствуют колебаниям ОН- и СН-групп и валентным и деформационным колебаниям групп СО и С–О–С глюкопиранозного кольца. Форма широкой полосы в области колебаний глюкопиранозного кольца $1000\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$, являющейся суперпозицией полос поглощения колебаний СО, О–С–О в спектрах лигноцеллюлоз, незначительно отличается от формы той же полосы в спектрах ПЦ, что хорошо согласуется с данными работ [1, 4, 5]. Интенсивное поглощение в областях $1600\text{--}1650$ и $1720\text{--}1740 \text{ см}^{-1}$ связано с валентными колебаниями карбонильных С=О-групп. В зависимости от их конъюгации с бензольными кольцами положение максимумов располагается либо ниже 1700 см^{-1} , либо выше 1700 см^{-1} – в отсутствие конъюгации. Кроме того, полоса поглощения в области $1630\text{--}1640 \text{ см}^{-1}$ свидетельствует о наличии адсорбированной воды. Широкие полосы в спектрах всех целлюлозных образцов в области $3000\text{--}3600 \text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям гидроксильных групп.

Синтетические бутадиен-нитрильные каучуки, в том числе исследованные методом ИКС в настоящей работе каучуки марок БНКС-28АМН и БНКС-40АМН, обладают специфическими полосами поглощения валентных колебаний тройной связи атомов С и N при $2236\text{--}2237 \text{ см}^{-1}$. ИК-спектры образцов ЭЦ марки К-100, БНКС-28АМН и их смесей различного состава представлены нами ранее в работе [4]. Присутствие каучуков БНКС-28АМН и БНКС-40АМН в смесях нам удастся зарегистрировать – даже при содержании каучука в композиции порядка 2 мас. \% – по ха-



Рис. 1. Фотографии образцов различных марок порошковой целлюлозы ARBOCEL производства фирмы “JRS” (Германия).

рактической полосе при 2237 см^{-1} . Спектры композиций ЭЦК-100/БНКС-28АМН различного состава по сути являются аддитивными, т.е. представляют собой простую суперпозицию спектров индивидуальных компонентов, в которой спектральный вклад каждого компонента пропор-

ционален (с учетом сделанного выше замечания) его относительному содержанию в смеси.

В составы композитов включили также полимерно-меловую добавку, которая представляла собой смесь карбоната кальция (CaCO_3) и этилцеллюлозы, а также минерально-полимерный нано-

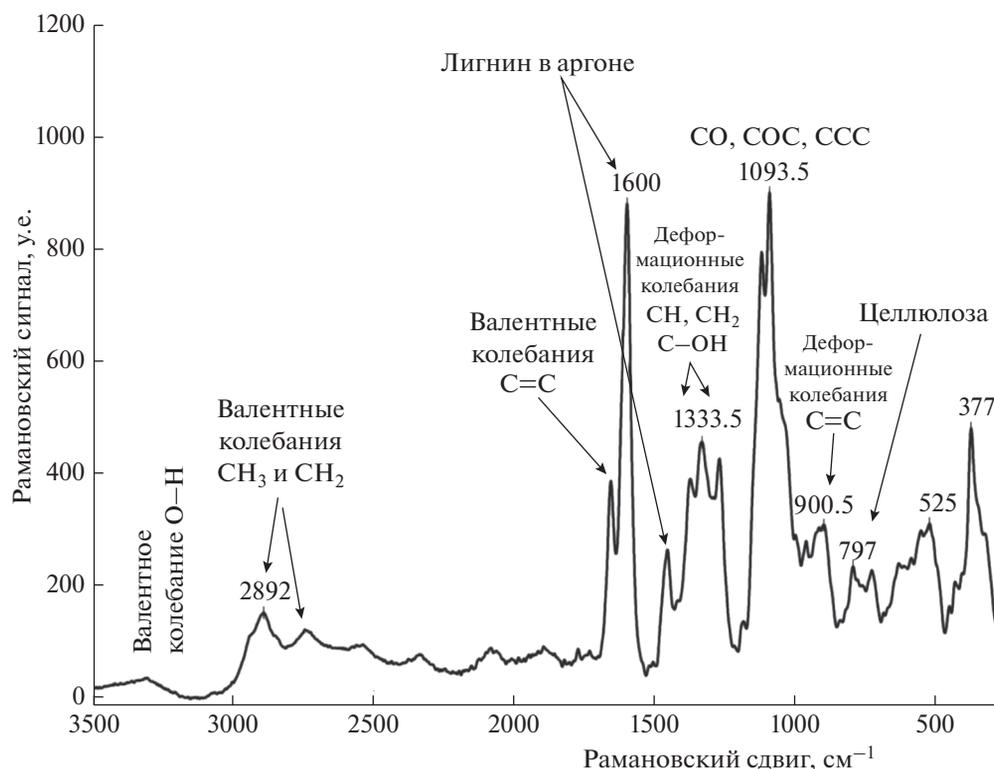


Рис. 2. ИК-фурье-спектр образца пеллеты из лингоцеллюлозы.

композит CaCO_3 -этилцеллюлоза-лигнин/таннин или дисперсно-наполненный композит CaCO_3 – этилцеллюлоза – синтетический акрилонитрильный каучук, например БНКС-28АМН. На рис. 3 представлена кривая распределения по размерам высокодисперсных частиц CaCO_3 . В табл. 2 приведены результаты по изучению элементного состава, влажности, зольности, а также значения высшей и низшей теплот сгорания биополимерного нанокompозита, содержащего смесь полимеров: этилцеллюлозу, полипропилен и стирольный термоэластопласт, а для сравнения – данные по элементному составу и значению теплоты сгорания пеллеты из торфа.

Термогравиметрический и дифференциальный сканирующий калориметрический анализы, определение зольности и значений теплового эффекта сгорания композитов на основе смесей производных целлюлозы и каучука

Зольность образцов определяли с помощью термоанализатора Simultaneous Q Series TM, или SDT Q600, который представляет собой аналитический прибор, позволяющий одновременно проводить дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК) и термогравиметрический (ТГА) анализы в диапазоне температур до 700°C . Полученная информация позволяет отличить эндотермические и экзотермические про-

Таблица 2. Элементный состав, зольность, влажность и значения теплоты сгорания пеллет из торфа и гранул на основе наноразмерных биокомпозитов

Образец	S, %	C, %	H, %	O, %	Зольность, %	Влажность, %	Высшая теплота сгорания, МДж/кг	Низшая теплота сгорания, МДж/кг
Торф (пеллеты)	0.89	5.03	0.2	51.2	12.2	10.0	19.20	17.90
Этил-целлюлоза/ SEBS/полипропилен (гранулы)	0.00	13.6	0.2	5.0	4.8	0.10	48.00	45.10

Примечание: SEBS – сополимер стиральный этилен-бутиленовый.

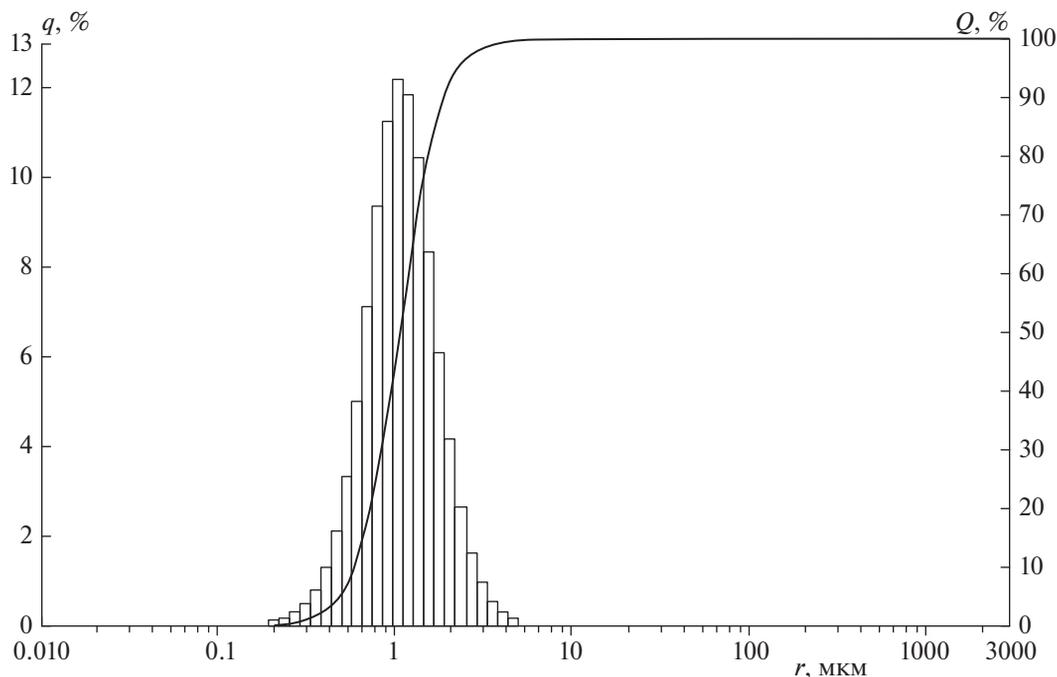


Рис. 3. Гистограмма распределения по размерам r наноразмерных и микроразмерных частиц карбоната кальция и их процентного содержания q и Q соответственно.

цессы, не сопровождающиеся изменением массы (например, плавление и кристаллизацию), от тех процессов, которые вызывают изменение массы (например, разложение образца).

Как это было показано нами в работе [4], в отличие от группы кривых ТГА смесей на основе ЭЦ кривая ТГА композита на основе каучука с добавкой 5 мас.% ЭЦ характеризуется наличием двух плато, где потеря массы не зависит от температуры, присущих двум индивидуальным компонентам смеси. При этом температура разложения ЭЦ сместилась в область более высоких значений, а для каучука – понизилась. Предполагается, что образование композита в области малых содержаний каучука происходит по принципу совмещения фаз, т.е. “подстройки” температур стеклования компонентов.

Кривые ДСК нагрева и охлаждения смесей БНКС-28АМН и ЭЦ приведены на рис. 4. При всех представленных относительных содержаниях ЭЦ (98%, 90%, 5%) в композициях с каучуком она способна кристаллизоваться при их охлаждении композиции. На это указывает экзотерма вблизи 170°C (рис. 4б). Как следует из данных ДСК (рис. 4) при 190–200°C в композиции этилцеллюлоза–каучук завершилось плавление кристаллитов ЭЦ и сегменты матрицы приобрели существенно большую молекулярную подвижность, что сопровождается значительным увеличением свободного объема. Однако в то же время макромолекулы БНК начинают вступать в реакции пе-

рекрестной сшивки с участием остаточной ненасыщенности БНК. При повторных нагреваниях отсутствует экзотерма, принадлежащая реакциям сшивки БНК за счет остаточных двойных связей. При охлаждении образцов кристалличность БНК восстанавливается. Эндотерма в диапазоне температур 160–180°C, принадлежащая плавлению кристаллитов ЭЦ, при повторном прогреве выявляется более четко на рис. 4в, особенно в области, соответствующей содержанию добавок БНК к ЭЦ до 10 мас.%).

Термомеханический анализ смесей каучука и этилцеллюлозы

Результаты экспериментальных исследований термомеханического анализа (ТМА) смесей ЭЦ с каучуком во всей области составов приведены на рис. 5. Первый слабый переход (пенетрация зонда ТМА-анализатор) в диапазоне 60–90°C вызван плавлением кристаллитов БНК и обезвоживанием ЭЦ. Монотонное перемещение зонда при нагрузке 10 мН обусловлено небольшой аркообразностью образца, которую зонд “выбирал” только при повышении температуры. Под нагрузками 100 и 1000 мН зонд ТМА-анализатора был способен выбрать аркообразность образца (если таковая имела) и перед началом эксперимента (при комнатной температуре).

Второй переход (пенетрация зонда) в этих экспериментах обусловлен расстеклованием ЭЦ,

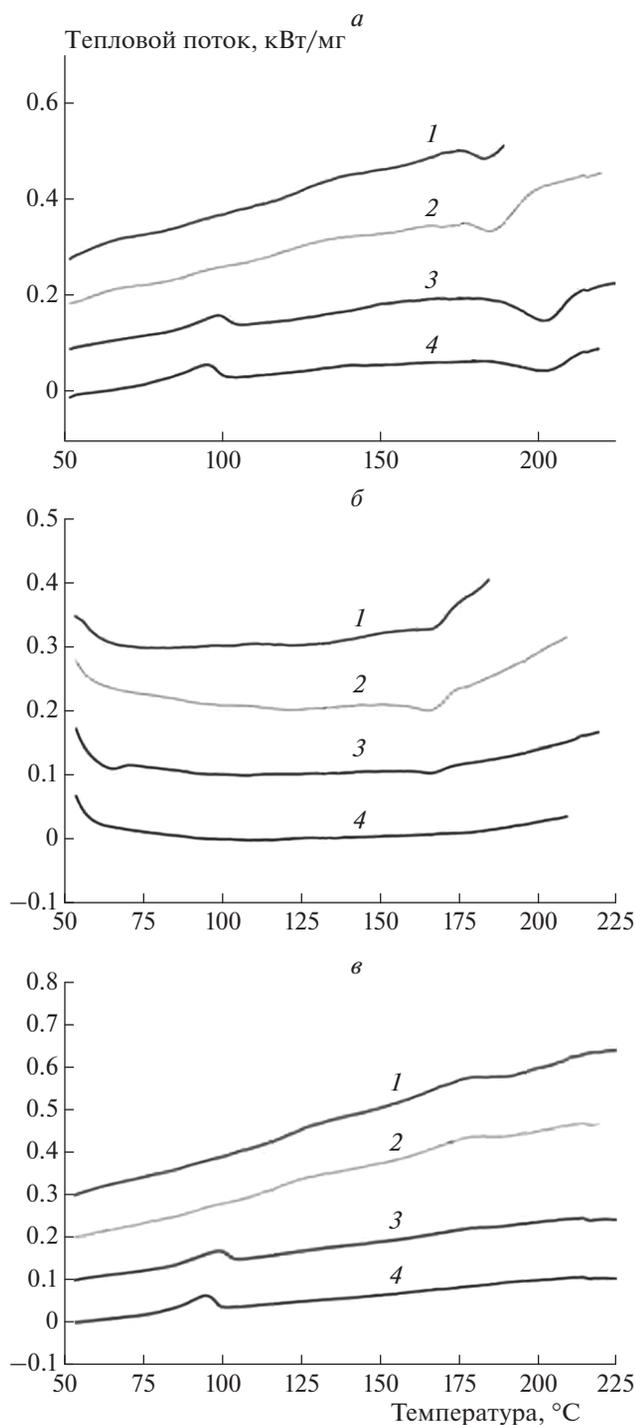


Рис. 4. Кривые ДСК смеси этилцеллюлозы марки К-100 и синтетического бутадиен нитрильного каучука марки БНКС-28АМН различного состава при нагревании (а), охлаждении (б), повторном нагревании (в); скорость нагревания, охлаждения и повторного нагревания – 10 К/мин; 1 – ЭЦ:БНК 98:2; 2 – ЭЦ:БНК 96:4; 3 – ЭЦ:БНК 92:8; 4 – ЭЦ:БНК 5:95; 5 – БНК.

происходящим, судя по данным ДСК (рис. 4), в интервале температур 120–150°C. Для этого перехода очевидна симбатность глубины пенетрации зонда от приложенной нагрузки. При дальней-

шем повышении температуры зонд под нагрузкой 10 мН выходит на горизонтальное плато, а затем начинает перемещаться вверх, сигнализируя о переходе всей системы (композиции) в состояние высокой эластичности. Последнее обстоятельство ведет к образованию фрагментов сетчатой структуры, которые способны сопротивляться деформации под действием приложенной небольшой (10 мН) нагрузки. Эксперименты в данном случае проводили до температур порядка 250–300°C. Несмотря на то, что в композиции вышеуказанного состава смеси ЭЦ марки К-100 с БНКС-28 (5:95) этилцеллюлоза является миноритарным компонентом, ТМА-зонд при малой и средней нагрузках (10 и 100 мН) четко отслеживает фазовые переходы, принадлежащие ЭЦ марки К-100. Примечательно, что после плавления кристаллитов ЭЦ К-100 зонд переходит в режим пенетрации (при 240–250°C), несмотря на то, что к этому моменту каучук претерпел перекрестную сшивку с участием остаточной ненасыщенности и, следовательно, структура его приобрела характер полимерной сетки. При всех использованных нагрузках зонд ТМА после участка пенетрации выходит на горизонтальное плато, которое характерно для трехмерно сшитых полимеров и сетчатых структур. Отметим также, что даже под нагрузкой в 1000 мН суммарная деформация образца этой композиции при 300°C составила не более 70%. При малой и средней нагрузках наблюдалось разбухание композиции (рис. 5).

Ссылаясь на результаты ТМА в совокупности с данными ТГА, следует констатировать, что механизмы образования композитов при введении каучука в матрицу ЭЦ и, наоборот, при введении ЭЦ в эластомер, принципиально различны: инновационная роль каучука сводится в данном случае к эластификации термопластичного полимера – ЭЦ (по механизму, подобному влиянию добавок низкомолекулярных пластификаторов). Введение ЭЦ в каучук, напротив, приводит к образованию неоднородной структуры (обусловленной несовместимостью полимеров в данной области составов), сопровождающемуся нетривиальным увеличением объема композита, как показано выше.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Поставленная задача создания и изучения свойств биополимерных нанокомпозитов была решена путем разработки составов для производства твердотопливных изделий, включающих углеродсодержащие компоненты и связующее. Значения тепловых эффектов сгорания целлюлозы и разработанных топливных изделий определены калориметрически. Данные по тепловым эффектам сгорания биополимерных нанокомпозитов представлены в работах [5, 6] и приведен-

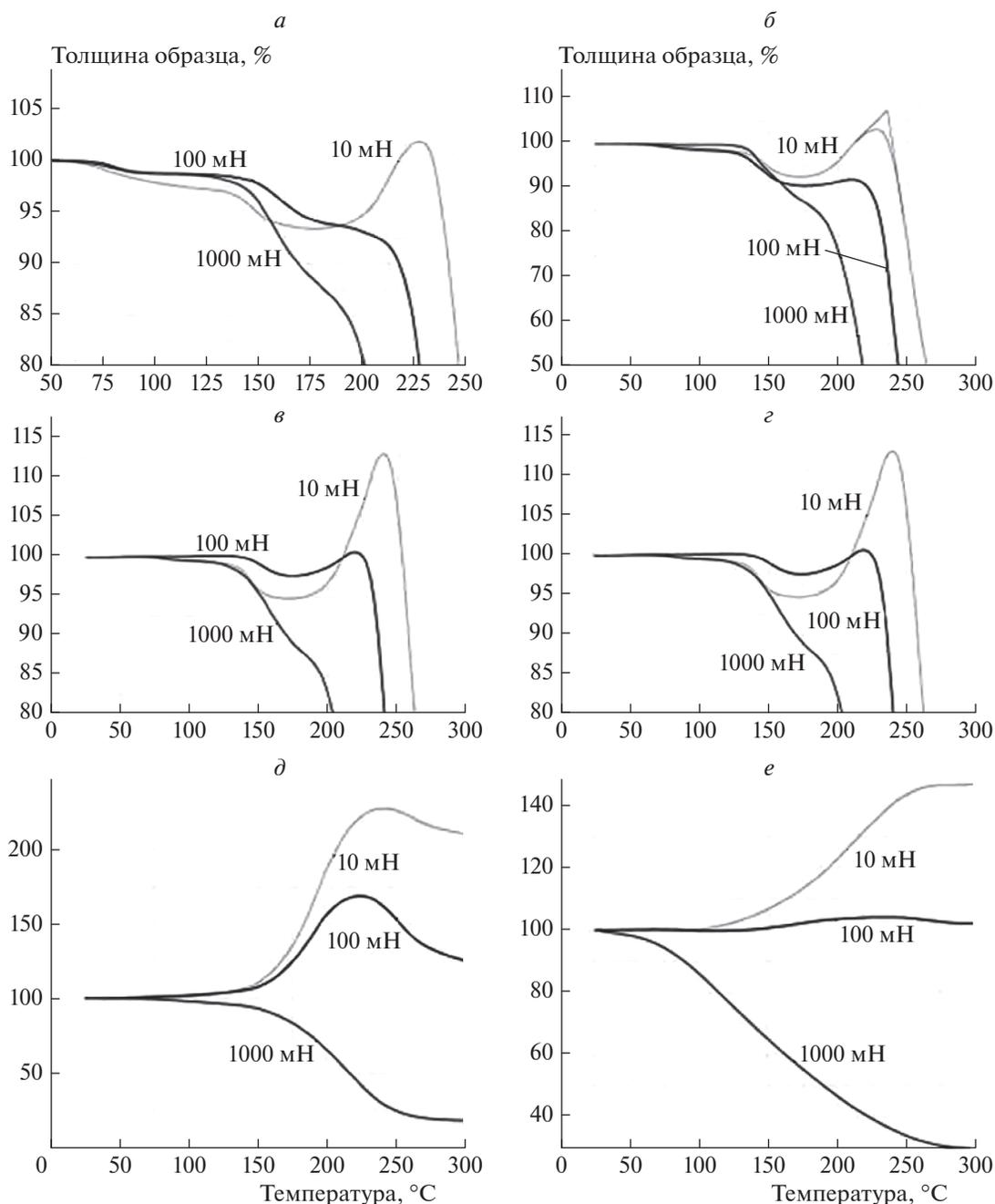


Рис. 5. Данные термомеханического анализа смеси этилцеллюлозы марки К-100 и синтетического бутадиен нитрильного каучука марки БНКС-28АМН различного состава: *a* – ЭЦ:БНК 98:2; *б* – ЭЦ:БНК 96:4; *в* – ЭЦ:БНК 94:6; *г* – ЭЦ:БНК 92:8; *д* – ЭЦ:БНК 5:95; *е* – БНК.

ных в табл. 1 и 2 примерах. Разработанные составы [6, 7] обладают следующими особенностями и преимуществами:

1. Возобновляемое сырье (биотопливо) – как основной материал, так и связующее. Твердый пластификатор – связующее – в отличие от жидких связующих типа клеев, а также горячей воды и ее паров обеспечивает совершенствование всех эксплуатационных параметров брикетов/пеллет:

повышает значения прочности (и снижает крошимость); улучшает блеск поверхности и в ряде составов повышает белизну; способствует повышению значений плотности до 1.2 г/см^3 и более; увеличивает продолжительность бездымного горения; повышает теплотворную способность (тепловой эффект сгорания); понижает энергозатраты на производство топливных изделий, вследствие снижения давления при прессовании

и “подсушивающего эффекта” по отношению к влажности исходного сырья.

2. Экологическая чистота — не выделяется в атмосферу ничего, кроме ничтожно малых количеств CO_2 (малый зольный остаток при сгорании, как и при естественном разложении древесины), и сжигание брикетов/гранул входит в естественный круговорот веществ в природе.

3. Значительно повышенная теплотворная способность по сравнению с брикетами/пеллетами на основе вторичного углеродсодержащего сырья: в 1.5 раза выше, чем у топливных изделий из древесины, и находится по величине на уровне этого параметра для углей. Повышение КПД брикетированного/пеллетированного топлива до 80–90% по сравнению с углем и дровами. Возможность трансформации получаемой энергии, например из тепловой в электрическую. Отапливать жилье и производственные помещения брикетами/пеллетами примерно в 3.5 раза дешевле, чем электричеством.

4. Востребованность на европейском рынке — экспортируемый товар.

5. Биополимерные нанокompозиты (гранулы), в отличие от исходной биомассы, имеют относительно высокую насыпную плотность, низкую влажность (менее 10%) и высокую теплоту сгорания (от в среднем 16–18 до 30 МДж/кг).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных данных открывается возможность дополнить сведения по физикохимии и химической физике дисперсно-наполненных целлюлозосодержащих смесей с синтетическими полимерами и создать основы для комплексного подхода к регулированию физико-механических и теплофизических характеристик,

а также других эксплуатационных параметров изделий из биополимерных нанокompозитов. Технический результат заключается в повышении значений тепловых эффектов сгорания составов топлив, разработанных на основе изучения особенностей физико-химических свойств и тепловых эффектов сгорания. Предполагаемая область применения — производство резервного топлива и твердотопливных изделий для котельного оборудования и газификаторов.

Работа выполнена при поддержке Программой 35 Президиума РАН “Научные основы создания новых функциональных материалов”. Госзадание: “Разработка методов создания наноструктурированных полимерных, биополимерных и композиционных материалов и их целевой модификации с широким спектром практического применения” (№ АААА-А17-117040610309-0, № 0082-2014-0009).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шербакова Т.П., Котельникова Н.Е., Быховцова Ю.В.* // Химия растительного сырья. 2012. № 2. С. 5.
2. *Люсова Л.Р., Мясоедова В.В., Котова С.В.* Клеевая композиция на основе бутадиен-нитрильного каучука. Патентное изобретение РФ 2418026 // Б.И. 2009. № 13.
3. *Мясоедова В.В., Таран И.А.* // Все материалы. Энциклопед. справ. 2018. № 13. С. 3.
4. *Мясоедова В.В., Таран И.А.* // Там же. 2019. № 1. С. 2.
5. *Байклиз Н., Сегал Л.* Целлюлоза и ее производные. Пер. с англ. / Под ред. Роговина З.А. Т. 2. М.: Мир, 1974.
6. *Мясоедова В.В.* Состав для производства топливных изделий. Патент на изобретение РФ № 2577851 // Б.И. 2016. № 8.
7. *Myasoedova V.V.* EP 109095, 2003.