

Термический анализ теплоизоляционных материалов на основе модифицированного недревесного растительного сырья

М. Содомон, И. В. Степина

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет Москва, Россия

Аннотация: Статья посвящена системному подходу к разработке новых композиционных строительных материалов с лигноцеллюлозными наполнителями, особое внимание уделяется исследованию их термической стабильности. Стремление повысить термостойкость целлюлозных материалов предполагает применение различных методов модификации, включая ацетилирование и использование антипиренов. Исследованы свойства моноэтаноламина (N→B)-тригидроксидбората (МЭАТГБ) как модификатора для повышения огнестойкости теплоизоляционных материалов на основе стеблей борщевика Сосновского. Экспериментальные методы включают термогравиметрический и дифференциальный сканирующий анализ, что позволило оценить терморазложение и термохимические трансформации используемого сырья. Результаты показывают, что предварительная модификация с применением МЭАТГБ смещает пики температур термоокислительного разложения целлюлозы в более высокие диапазоны, что свидетельствует о повышении термостойкости материалов. Также выяснено, что сочетание модификации с использованием полиуретановых и казеиновых связующих улучшает термостатические характеристики, что открывает новые перспективы для создания биостойких теплоизоляционных материалов. Таким образом, результаты данной работы могут послужить основой для дальнейших исследований и разработок, направленных на создание инновационных композиционных материалов, обладающих высокой термостойкостью и биостойкостью, с применением доступного и экологически чистого растительного сырья.

Ключевые слова: композиционные материалы, лигноцеллюлозные наполнители, термическая стабильность, моноэтаноламин(N→B)-тригидроксидборат, биостойкость, теплоизоляционные материалы, термогравиметрический анализ, полиуретановое связующее, казеиновый клей.

Введение

Вопросы разработки новых композиционных строительных материалов с лигноцеллюлозными наполнителями должны решаться системно, в комплексе с исследованием их термической стабильности. Противоречивость данных о термическом сопротивлении волокон и дискретных частиц однолетников свидетельствует о необходимости проведения экспериментальных исследований пожароопасных свойств применительно к

каждому конкретному виду лигноцеллюлозного наполнителя композиционных материалов [1].

В качестве метода повышения термостабильности целлюлозных материалов традиционно применяют технологии ацетилирования [2]. В исследованиях Т. Зханга использован метод снижения горючести нетканого композита из хлопка и отходов сахарного тростника путем пластификации волокна ацетилирующими смесями, при этом интервал термического разложения сдвигается до 250...370 °С, а максимальная скорость разложения до 600 °С [3]. Эффективными являются методы снижения горючести лигноцеллюлозных материалов путем использования фосфор- и кремнийорганических соединений [4], галоген- и азотсодержащих антипиренов, а также неорганических – боратов [5], фосфатов, гидратов оксидов металлов, азотсодержащих и комплексных соединений. Обработка целлюлозных материалов щелочью (при концентрации 5 %) также повышает термическую стабильность материала за счет изменения кристаллической структуры целлюлозы [6]; однако, по данным В. И. Азарова, этот процесс возможен только при обработке высококонцентрированными растворами NaOH (10...16 %) [2].

Боразотные соединения используют для комплексной защиты древесных материалов от биокоррозии и огня [7,8]. Однако данные по их эффективности с точки зрения повышения термостабильности материалов на основе недревесного растительного сырья отсутствуют. Этой актуальной проблеме и посвящена представленная работа, целью которой явилось изучение влияния моноэтаноламин(N→B)-тригидроксидбората на ход процесса терморазложения теплоизоляционных материалов на основе недревесного растительного сырья, представленного измельченными стеблями борщевика Сосновского. В предыдущих исследованиях [9] были проанализированы теплофизические характеристики композитных

материалов, созданных на основе модифицированных стеблей Борщевика Сосновского. Полученные данные подтверждают разработку высокоэффективных теплоизоляционных материалов, обладающих низкими коэффициентами теплопроводности и небольшой плотностью, что полностью отвечает актуальным стандартам. Показатели прочности на сжатие при 10%-ной деформации, а также прочности на изгиб у полученных композитов существенно превосходят минимальные требования, установленные действующими нормативами. Примечательно, что применение полиуретанового связующего способствовало улучшению эксплуатационных характеристик разработанных материалов.

Метод и методология

В качестве модификаторов сырья для получения биостойкого ТИМ использовали композиции на основе моноэтаноламина (N→B)-тригидроксидбората (МЭАТГБ), которые ранее продемонстрировали высокую эффективность в обработке конструкционной древесины. Однако их эффективность была зависима от достижения определённой минимальной концентрации. В результате была разработана огнезащитная формула "Ксилостат", содержащая 50% по массе МЭАТГБ [8].

Исходным сырьём для экспериментов послужили стебли борщевика Сосновского, собранные в Пушкинском районе Московской области. На первом этапе стебли были очищены от поверхностных загрязнений, после чего подверглись процессу сушки и измельчения до фракции 5 мм. Далее, измельчённые стебли сушились на воздухе до достижения постоянной массы за счёт удаления влаги. Процесс модифицирования субстрата осуществлялся посредством водных растворов МЭАТГБ с концентрации 30% по массе модификатора), при рН 8,8. Учитывая уникальные свойства состава и структуры стеблей борщевика, мы предположили, что можно снизить концентрацию модификатора без ущерба для защитных свойств.

Модификация проводилась методом погружения с постоянным перемешиванием в течение трёх часов при температуре 25°C. После завершения модификации образцы сушились на воздухе до достижения стабильной массы [10].

В качестве связующих при разработке биостойких композиционных ТИМ использовали полиуретановое (ПУ) и поливинилацетатное (ПВА) связующие, а также казеиновый клей (КК), соответствующий требованиям ГОСТ 3056-90. Для оценки терморазложения полученного биостойкого ТИМ на основе модифицированного недревесного растительного сырья применялся термогравиметрический анализ.

Термический анализ (ТГ) является распространённым методом в исследовании термохимических трансформаций растительного сырья и характеристик продуктов их разложения [11-13]. Данный метод позволяет отслеживать этапы разложения материалов под воздействием температуры, что проявляется в снижении веса образцов. Для анализа термических свойств были проведены эксперименты с образцами как модифицированного, так и немодифицированного сырья. Термогравиметрическое исследование (ТГА-ДСК) было проведено с использованием прибора «Термоанализатор SDT-Q-600 V20.9 Build 20» в условиях воздушной атмосферы. Измерения выполнялись при постоянной скорости нагрева 5 °C/мин в температурном диапазоне от 20 до 800°C с применением температурных потоков. Последующая обработка полученных данных осуществлялась с использованием программного пакета «TA universal analysis» [14].

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) представляет собой один из наиболее часто применяемых методов термического анализа наряду с ТГА. Этот метод служит для измерения энтальпии, отражающей изменения физико-химических свойств материалов под действием

температуры во времени, и позволяет идентифицировать и охарактеризовать исследуемые вещества [14].

Результаты и обсуждения

Термический анализ растительного сырья важен полезным для определения оптимальных условий производства и эксплуатации ТИМ. Температурный диапазон разложения компонентов растительных волокон описан в работах [12-14]:

- потеря воды и летучих соединений (50°C - 250°C);
- деградация гемицеллюлоз (250°C - 350°C);
- деградация целлюлозы (350°C - 450°C);
- деградация лигнина (150 - 300 и 300°C - 500°C).

Результаты термического анализа ТИМ, на основе исходных (рисунки 1-3) и модифицированных измельченных стеблей БС образцах (рисунки 4-6), представлены в таблицах № 1 и № 2.

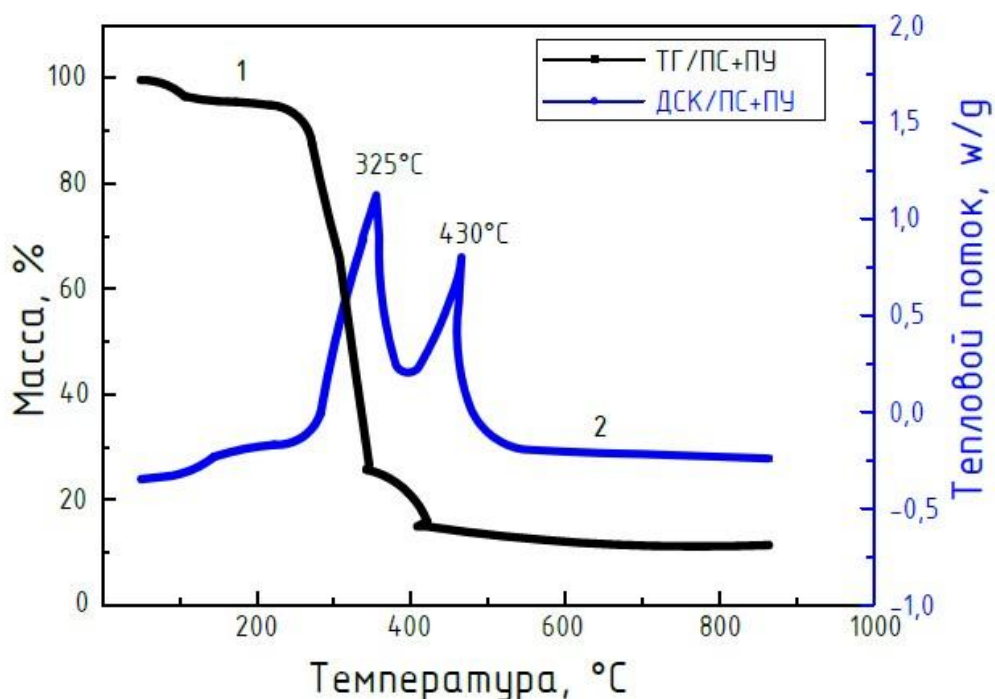


Рис. 1. – ТГ-(1) и ДСК-кривые (2) композиционных теплоизоляционных материалов на основе измельченных стеблей БС и полиуретанового связующего

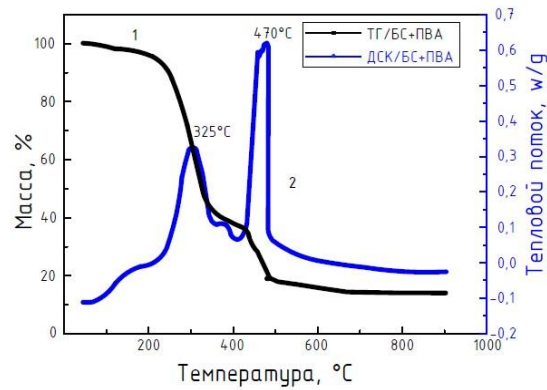


Рис. 2. – ТГ-(1) и ДСК-кривые (2) композиционных теплоизоляционных материалов на основе измельченных стеблей БС и ПВА- связующего

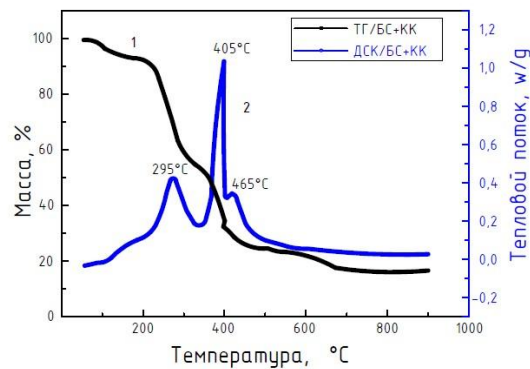


Рис. 3. – ТГ-(1) и ДСК-кривые (2) композиционных теплоизоляционных материалов на основе измельченных стеблей БС и казеинового клея

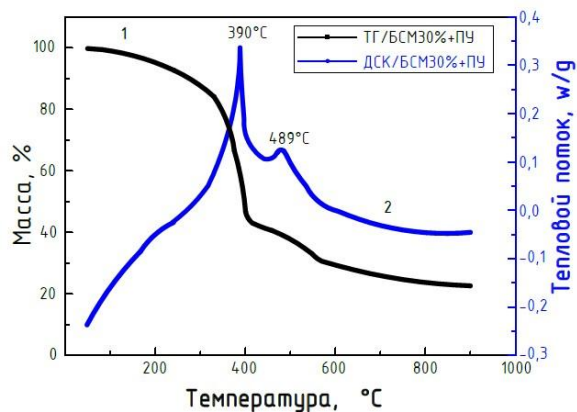


Рис. 4. – ТГ-(1) и ДСК-кривые (2) композиционных теплоизоляционных материалов на основе модифицированных измельченных стеблей БС и полиуретанового связующего

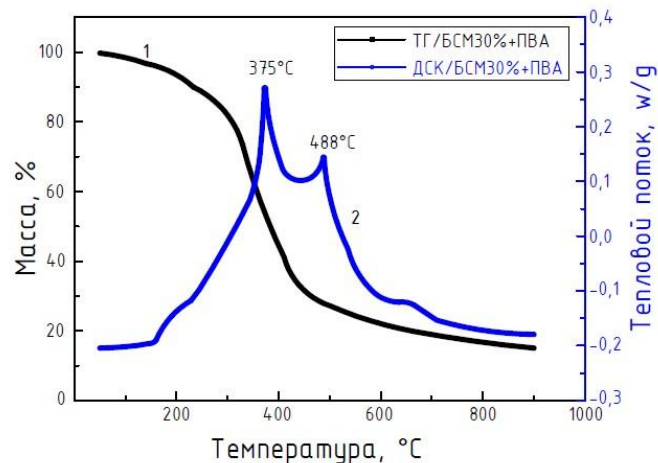


Рис. 5. – ТГ-(1) и ДСК-кривые (2) композиционных теплоизоляционных материалов на основе модифицированных измельченных стеблей БС и ПВА-связующего

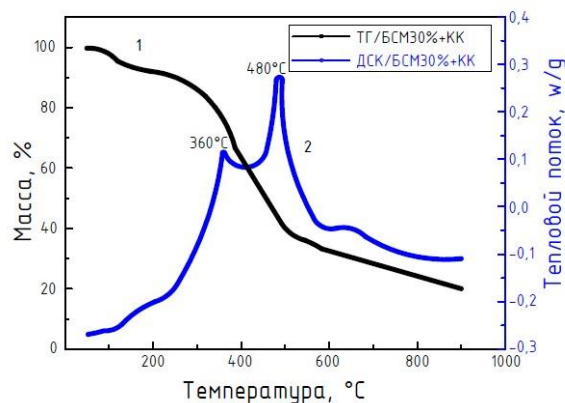


Рис. 6. – ТГ- (1) и ДСК-кривые (2) композиционных теплоизоляционных материалов на основе модифицированных измельченных стеблей БС и казеинового связующего

На основании результатов выполненных экспериментальных исследований установлено, что предварительная модификация растительного сырья МЭАТГБ приводит к существенному изменению механизма пиролиза ТИМ. Так, например, при использовании ПУ-связующего температура

максимальной скорости процесса термоокислительного разложения гемицеллюлозы в составе ТИМ на основе модифицированного БС смещается в область более высоких температур на 65 °С по сравнению с составом ТИМ, содержащим не модифицированный БС. При использовании ПВА-связующего и КК аналогичное смещение наблюдается на 50 и 65 °С, соответственно.

Что касается расположения пиков температурного максимума термоокислительного основного компонента растительного сырья (целлюлозы), то здесь наблюдается следующая закономерность: в составах ТИМ на основе не модифицированного растительного сырья с применением ПУ- и КК- связующих пики температурных максимумов смещаются в низкотемпературную область (рисунки 1, 3) по сравнению с исходным растительным сырьем, [14]. Наибольший негативный эффект на термостойкость ТИМ оказывает КК-связующих. Модификация исходного растительного сырья МЭАТГБ нивелирует негативное воздействие ПУ- и КК-связующих на процесс термоокислительного разложения целлюлозы. Так, из рисунков 4 и 6 следует, что пик температурного максимума процесса пиролиза целлюлозы находится в области 487 °С при использовании ПУ-связующего и 480 °С при применении КК-связующего, что составляет соответственно на 57 и 75 °С выше по сравнению с образцами на основе не модифицированного растительного сырья (рисунки 1 и 3). При использовании ПВА-связующего картина складывается другая: в случае применения исходного сырья и модифицированного БС температура максимума процесса термоокислительного разложения целлюлозы ТИМ (рисунки 2 и 5) выше, чем для исходного сырья, [14]. Это обусловлено, по нашему мнению, повышенным содержанием ПВА в составе ТИМ по сравнению с другими органическими связующими, т.к., согласно данным

главы 3, соотношение компонентов БС:ПУ и БС:КК составляет 3:1 по массе, а соотношение БС:ПВА равно 1:1.

Пик температурного максимума процесса термоокислительного разложения лигнина на ДСК кривой различим только в случае применения исходного БС и КК-связующего (рисунок 4). При этом значение температуры выше на 10 °С по сравнению с исходным сырьем, [14]. Отсутствие пика температурного максимума процесса термоокислительного разложения лигнина на ДСК-кривых ТИМ на основе немодифицированного сырья, (рисунки 1, 2), обусловлено влиянием используемых связующих и наложением пика целлюлозы. В случае разложения ТИМ на основе модифицированного БС, (рисунки 4-6), отсутствие пика при пиролизе лигнина связано с активным участием последнего в процессе модификации растительного сырья в результате которого происходит снижение молекулярной массы лигнина и связывание его гидроксильных групп молекулами модификатора.

Таблица № 2

Результаты термогравиметрического анализа ТИМ на основе исходных и модифицированных стеблей борщевика Сосновского и органических связующих

№ п/п	Состав ТИМ	Стадии процесса термоокислительной деструкции БС	Диапазон температур разложения стеблей БС, °С	Температура максимальной скорости разложения, °С	Потеря массы, %	Коксовый остаток, %
1	БС+ПУ	I	50 - 250	124,16	16,32	83,68
		II	240 - 320	-	79,10	20,9
		III	320 - 560	325/430	91,00	9,00
2	БС+ПВА	I	50 - 250	124	13,56	86,41
		II	240 - 320	-	71,1	28,9
		III	320 - 560	325/470	97,5	2,5

3	БС+КК	I	50 - 250	121,4	12,5	95,43
		II	240 - 320	295	47,5	27,6
		III	320 - 560	405/465	75	5,68
4	БСм30+ПУ	I	50 - 250	144	8,7	91,3
		II	240 - 320	-	16,5	83,5
		III	320 - 560	390/480	68,2	31,8
5	БСм30+ПВА	I	50 - 250	136	11,2	88,8
		II	240 - 320	-	24,5	75,5
		III	320 - 560	375/495	75,5	24,5
6	БСм30+КК	I	50 - 250	138	10,6	89,4
		II	240 - 320	-	18,00	82,0
		III	320 - 560	360/480	65,23	34,77

Таблица № 2

Результаты термогравиметрического анализа ТИМ га основе исходных и модифицированных стеблей борщевика Сосновского и органических связующих

№ п/п	Образцы	Температура максимальной скорости термоокислительного разложения Тмах, °С			ТмахМ/ Тмахо		
		Гемицеллюлозы	Целлюлозы	Лигнин	Гемицеллюлозы	Целлюлозы	Лигнин
1	БС	304	451	457	1,00	1,00	1,00
2	БС+ПУ	325	430	-	1,07	0,95	-
3	БС+ПВА	325	470	-	1,07	1,04	-
4	БС+КК	295	405	465	0,97	0,90	1,02
5	БС30м	370	480	-	1,00	1,00	-
6	БСм30+ПУ	390	480	-	1,05	1,00	-
7	БСм30+ПВА	375	495	-	1,01	1,03	-
8	БСм30+КК	360	480	-	0,97	1,00	-

БС+ПУ- ТИМ на основе исходного борщевика Сосновского и полиуретанового связующего

БС+ПВА- ТИМ на основе борщевика Сосновского, без обработки и ПВА-связующего



БС+КК- ТИМ на основе борщевика Сосновского, без обработки и казеинового клея

БСм30+ПУ- ТИМ на основе борщевика Сосновского, модифицированного 30%-ным МЭАТГБ и полиуретанового связующего,

БСм30+ПВА- ТИМ на основе борщевика Сосновского, модифицированного 30%-ным МЭАТГБ и ПВА

БСм30+КК- ТИМ на основе борщевика Сосновского, модифицированного 30%-ным МЭАТГБ и казеинового клея

Из данных таблиц 1 и 2, следует, что динамика потеря массы и теплового потока во время термоокислительного разложения ТИМ, полученных с использованием исходных измельченных стеблей борщевика Сосновского и различных видов связующих при температурах до 560°C стабилизируется на уровне 91, 97,5 и 75% при использовании, соответственно, ПУ-связующего, ПВА- и и применение казеинового клея. Для образцов ТИМ, полученных с применением измельченных стеблей БС, модифицированных 30%-ным раствором МЭАТГБ и указанных связующих (рисунки 4-6), потеря массы составляет соответственно 68, 75 и 65,23% при пртменении ПУ-связущего, ПВА и казеинового клея. По нашему мнению, обусловлено тем, что МЭАТГБ в составе ТИМ повышает термостойкость основных компонентов ЛУК. За счет химического взаимодействия модификатора с гидроксилами подложки происходит его закрепление в составе клеточных стенок растительного сырья и синергический эффект от одновременного присутствия атомов бора и азота в составе ТИМ обеспечивает термостабилизацию, т.к. при разложении борной кислоты, входящей в состав МЭАТГБ, при температуре 330 °С образуется борный ангидрид, который может в некоторой степени экранировать поверхность подложки.

Выводы

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы. Обработка стеблей борщевика Сосновского моноэтаноламин(N→В)-тригидроксидоборатом повышает термическую стабильность разработанных теплоизоляционных материалов (ТИМ). Модификатор нивелирует негативное воздействие КК- и ПУ- связующих на термостойкость ТИМ. Об этом свидетельствуют данные ТГ-анализа (понижается процент потери массы на 10 и 23 пункта, соответственно, по сравнению с ТИМ на основе исходного сырья), а температура термоокислительного разложения повышается на 65 °С.

Литература

1. Вахнина Т. Н., Сусоева И. В., Аносова Е. Б., Капранов А. В. Оценка термодеструкции лигноцеллюлозных наполнителей и композиционных материалов на их основе // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2017. – №. 1 (39). – С. 188-197
2. Азаров В. И., Буров А. В., Оболенская А. В. Химия древесины и синтетических полимеров. СПб.: Лань, 2010. 624 с.
3. Zhang X. Investigation of biodegradable nonwoven composites based on cotton, bagasse and other annual plants. – Louisiana State University and Agricultural & Mechanical College, 2004. URL: repository.lsu.edu/gradschool_theses/2145. DOI:10.31390/gradschool_theses.2145

4. Портнов Ф. А., Покровская Е. Н. Термодинамические параметры поверхностного модифицирования древесины : сб. ст. Актуальные проблемы и перспективы развития лесопромышленного комплекса сборник научных трудов III Международной научно-технической конференции / КГТУ. Кострома, 2015. С. 29–32.

5. Вахнина Т. Н., Тихомиров Л. А. Повышение огнестойкости древесных композитов: сб. ст. Полимерные материалы пониженной горючести / ВоГТУ. Вологда, 2011. С. 96–98.

6. Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview // Composite Interfaces. 2001. Vol. 8. pp. 313–343.

7. Плотников В. В. и др. Модифицирование древесины с целью повышения ее эксплуатационных свойств при строительстве деревянных каркасных зданий //Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2011. – №. 1. – С. 23-25.

8. Котенева И.В. Боразотные модификаторы для защиты древесины строительных конструкций: монография. – Москва: МГСУ, 2011. 191с.

9. Содомон М., Степина И.В. Теплофизические свойства композитного материала на основе растительного сырья // Техника и технология силикатов. 2022. № 4 (29). С. 342-349.

10. Степина И. В., Содомон М. Биостойкий растительный композит для теплоизоляции //Строительство и реконструкция. – 2022. – №. 5. – С. 115-123.

11. Poletto M., Júnior H.L.O., Zattera A.J. Thermal decomposition of natural fibers: kinetics and degradation mechanisms // Reactions and mechanisms in thermal analysis of advanced materials. 2015. Pp. 515-545.

12. Микова Н.М., Фетисова О.Ю., Павленко Н.И., Чесноков Н.В. Изучение термического поведения органосольвентных лигнинов, выделенных

из древесины пихты и осины // Химия в интересах устойчивого развития. 2018. №. 4 (26). С. 411-418.

13. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis // Fuel. – 2007. – Vol. 86. – №. 12-13. – pp. 1781-1788.

14. Степина И. В., Содомон М., Крук А. А., Соловьева Е. С. Термодеструкция стеблей борщевика Сосновского, модифицированных моноэтаноламин (N→ В)-тригидроксиборатом // Строительство и реконструкция. – 2024. – №. 1. – С. 109-116.

References

1. Vakhnina T. N., Susoyeva I. V., Anosova Ye. B., Kapranov A. V. Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta. 2017. №. 1 (39). Pp. 188-197

2. Azarov V. I., Burov A. V., Obolenskaya A. V. Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov [Chemistry of wood and synthetic polymers]. SPb. Lan', 2010. 624 p.

3. Zhang X. Investigation of biodegradable nonwoven composites based on cotton, bagasse and other annual plants. Louisiana State University and Agricultural & Mechanical College, 2004. URL: repository.lsu.edu/gradschool_theses/2145. DOI:10.31390/gradschool_theses.2145

4. Portnov F. A., Pokrovskaya Ye. N. Termodinamicheskiye parametry poverkhnostnogo modifitsirovaniya drevesiny: sb. st. Aktual'nyye problemy i perspektivy razvitiya lesopromyshlennogo kompleksa sbornik nauchnykh trudov III Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii. KGTU. Kostroma, 2015. Pp. 29–32.



5. Vakhnina T. N., Tikhomirov L. A. Povysheniye ognestoykosti drevesnykh kompozitov: sb. st. Polimernyye materialy ponizhennoy goryuchesti. VoGTU. Vologda, 2011. Pp. 96–98.
6. Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T. Composite Interfaces. 2001.Vol. 8. Pp. 313–343.
7. Plotnikov V. V. i dr. Stroitel'nyye materialy, oborudovaniye, tekhnologii XXI veka. 2011. №. 1. Pp. 23-25.
8. Koteneva I.V. Borazotnyye modifikatory dlya zashchity drevesiny stroitel'nykh konstruktsiy [Borazote modifiers for wood protection of building structures]: monografiya. Moskva: MGSU, 2011. 191p.
9. Sodomon M., Stepina I.V. Tekhnika i tekhnologiya silikatov. 2022. № 4 (29). Pp. 342-349.
10. Stepina I. V., Sodomon M. Stroitel'stvo i rekonstruktsiya. 2022. №. 5. Pp. 115-123.
11. Poletto M., Júnior H.L.O., Zattera A.J. Reactions and mechanisms in thermal analysis of advanced materials. 2015. Pp. 515-545.
12. Mikova N.M., Fetisova O.YU., Pavlenko N.I., Chesnokov N.V. Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya. 2018. №. 4 (26). Pp. 411-418.
13. Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D. H., & Zheng, C. Fuel. 2007. Vol. 86. №. 12-13. pp. 1781-1788.
14. Stepina I. V., Sodomon M., Kruk A. A., Solov'eva E. S. Stroitel'stvo i rekonstrukciâ. 2024. №. 1. pp. 109-116.

Дата поступления: 19.10.2024

Дата публикации: 30.11.2024