

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОРДОВСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н. П. ОГАРЁВА»

Институт физики и химии  
Кафедра органической химии

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

канд. хим. наук, доц.



С.Г. Кострюков

«19» июня 2019 г.

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**  
**ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**  
**КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ**  
**ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И ИЗОЦИАНАТОВ**

Автор бакалаврской работы  19.06.2019 г. К.А. Андронов

Обозначение бакалаврской работы БР-02069964-04.03.02-01-19

Направление подготовки 04.03.02 «Химия, физика и механика материалов»

Руководитель работы

канд. хим. наук, доц.



19.06.2019 г.

С.Г. Кострюков

Нормоконтролер

канд. хим. наук, доц.



19.06.2019 г.

С.Г. Кострюков

Саранск

2019

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОРДОВСКИЙ  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н. П. ОГАРЁВА»

Институт физики и химии  
Кафедра органической химии

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

к. хим. наук, доц.

 С.Г. Кострюков

«29» декабря 2018 г.

**ЗАДАНИЕ НА ВЫПУСКНУЮ КВАЛИФИКАЦИОННУЮ РАБОТУ**  
**(в форме бакалаврской работы)**

Студент Андронов Кирилл Алексеевич

1 Тема «Получение и изучение физических свойств композиционных материалов на основе целлюлозосодержащего сырья и изоцианатов»

Утверждена приказом № 10804-с от 29.12.2018 г.

2 Срок представления работы к защите 27.06.2019 г.

3 Исходные данные для научного исследования: анализ литературных данных

4 Содержание выпускной квалификационной работы

4.1 Введение


4.2 Обзор литературных данных

4.3 Обсуждение результатов

4.4 Экспериментальная часть

4.5 Выводы

Руководитель работы к.х.н., доцент  29.12.2018 С.Г. Кострюков

Задание к исполнению принял  29.12.2018 К.А. Андронов

## РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 54 страницы, 14 рисунков, 7 таблиц, 27 использованных источников.

**Перечень ключевых слов:** КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ, ЦЕЛЛЮЛОЗА, ДИИЗОЦИАНАТ, ДРЕВЕСНЫЕ ОПИЛКИ, ПОЛИУРЕТАН, МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ, МОДУЛЬ УПРУГОСТИ, ДЕФОРМАЦИЯ, ВОДОПОГЛОЩЕНИЕ, ВОДОНАБУХАНИЕ, КОМПАТИБИЛИЗАТОР.

**Объект исследования:** композиционные материалы, полученные на основе бумажной целлюлозы, древесных опилок и диизоцианатов: Desmodur H, Desmodur I, Desmodur IL 1351.

**Цель работы:** получение и исследование полимерных композиционных материалов.

**Методы исследования:** CP MAS ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопия, ИК-фурье спектроскопия, механические испытания, электронная сканирующая микроскопия (SEM).

**Полученные результаты:** получены полимерные композиционные материалы на основе целлюлозы, древесных опилок и диизоцианатов: Desmodur H, Desmodur I, Desmodur IL 1351. Методами CP MAS ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии, ИК-фурье спектроскопии, электронной сканирующей микроскопии (SEM) исследовано их строение. Исследованы их механические свойства при растяжении на разрыв и сжатии до разрушения. Показано, что полученные материалы обладают хорошей прочностью, превосходящей прочность аналогичных промышленно выпускаемых минералловатных и древесностружечных плит. Исследовано водопоглощение и набухание композитов. Обнаружено, что использование изоцианатного связующего для изготовления композитного материала на основе бумажной целлюлозы существенным образом уменьшает водопоглощение и набухание.

Область применения – химическое материаловедение, химия высокомолекулярных соединений, органическая химия.

Степень внедрения – частичная.

## СОДЕРЖАНИЕ

	С.
ВВЕДЕНИЕ .....	5
1 Обзор литературных данных.....	7
1.1 Общая характеристика композиционных материалов.....	7
1.2 Композиционные материалы на основе целлюлозы полиуретанов.....	10
2 Обсуждение результатов.....	23
2.1 Исходные вещества.....	23
2.2 Получение и исследование композиционных материалов на основе макулатуры.....	24
2.3 Получение и исследование композиционных материалов на основе древесных опилок.....	37
3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	43
3.1 Методика обработки макулатуры.....	44
3.2 Методика получения целлюлозно-полиуретанового композита	44
3.3 Методика получения древесно-полиуретанового композита (ДПК).....	44
3.4 Методика проведения механических испытаний на растяжение	47
3.5 Методика проведения механических испытаний на сжатие.....	47
3.6 Методика проведения электронной сканирующей микроскопии	48
3.7 Исследование водопоглощения и набухания композиционных материалов.....	48
ВЫВОДЫ .....	50
4 СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	51

## ВВЕДЕНИЕ

Полиуретаны (ПУ) и полимочевины (ПМ) – синтетические гетероцепные полимеры, макромолекула которых содержит уретановые группы  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$  или фрагменты мочевины  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ . Данные полимеры получают сополимеризацией диизоцианатов с полиолами или полиаминами. В макромолекулах данных полимеров могут содержаться различные функциональные группы и радикалы [1]. Полиуретаны и полимочевины относятся к синтетическим эластомерам, которые в настоящее время находят широкое применение в промышленности благодаря уникальным свойствам [2].

В настоящее время на основе полиуретанов получают все известные типы полимерных материалов и изделий: наполненные, армированные, вспененные, ламинированные, листовые, в виде плит, блоков, профилей, панелей, волокон, пленок. Изделия из них могут быть как прозрачные, так и окрашенные в различные цвета.

Полиуретановые и полимочевинные эластомеры характеризуются высокими параметрами прочности, износостойкости, устойчивости к набуханию в различных маслах и растворителях, а также озоно- и радиационностойкостью. Эксплуатационные свойства изделий определяются сочетанием высокой эластичности с широким диапазоном твердости. Полиуретаны и полимочевины обладают высокими диэлектрическими свойствами, имеют отличную стойкость к маслам и растворителям, не склонны к озоновому старению, имеют высокую стойкость к микроорганизмам и плесени. ПУ и ПМ способны конкурировать с резинотехническими изделиями и в ценовом плане.

Физико-механические свойства полиуретанов и полимочевин можно изменить при введении в их состав дополнительных компонентов. В настоящее время проводятся исследования по полиуретановым композитам,

содержащих различные наполнители. В качестве наполнителей используются как неорганические вещества и минералы, так и органические вещества, как правило, природного происхождения.

В своем исследовании мы обратились к изучению возможностей получения полиуретановых композитов, содержащих в качестве наполнителей вторичное сырье: макулатуру и древесные опилки.

## **1 Обзор литературных данных**

### **1.1 Общая характеристика композиционных материалов**

Композиционный материал состоит из двух или более компонентов в сопоставимых количествах. Данные компоненты значительно отличаются между собой по свойствам, но их сочетание дает суммирующий эффект, который превосходит эффект каждого отдельно взятого компонента [2].

Как правило, один из компонент образует непрерывную фазу, называемую матрицей, а другой компонент является наполнителем. При их смешивании образуется адгезивное взаимодействие, обусловленное как физическими, так и химическими процессами, которое в итоге обеспечивает макроскопическую однородность материала.

Матрица может состоять из металла, керамики или полимера. Наполнитель является частицей или волокном, обладает существенно более высокими физико-механическими свойствами по сравнению с полимерной матрицей. Частицами обычно называют дисперсный наполнитель, они имеют неотчётливую, кубическую, шарообразную или чешуйчатую форму. Их размеры изменяются в широких пределах: от долей миллиметра до микронных и наноразмерных величин. Наполнитель может быть как инертным, так и активным. Активный наполнитель по сравнению с инертным более существенно изменяет свойства композиции, как правило при этом упругопрочностные характеристики композита будут в несколько раз выше свойства матрицы.

Обычно названия полимерных композитов сходятся с природой волокон, например, стекло-, угле-, органо-, боропластики и др. Для гибридных вариаций – стеклоуглеродопластики, органоборопластики и др. [3].

Важную роль в матрице играет ориентация волокон. Различают материал с анизотропными (неодинаковыми в различных направлениях) свойствами, или изотропными (одинаковыми в различных направлениях) свойствами, как у металлов, стекол и пластмасс.

Классифицируют композиты по следующим признакам:

1. По природе матрицы:

- термореактивная;
- термопластичная;
- гибридная.

Термореактивная матрица результат отверждения эпоксидных, эфирных, имидных, кремнийорганических, а также полиуретановых и полимочевинных олигомеров в процессе изготовления композита.

Термопластичная матрица расплавляется для пропитки наполнителя, а затем охлаждается. К таковым можно отнести полиэтилен, полипропилен, полиариленсульфоны, -сульфиды, -кетоны и др.

Гибридная матрица может сочетать термореактивные и термопластичные компоненты. Иногда композиты называют в соответствии с природой матрицы, например, эпоксисилокниты.

2. По природе и форме наполнителя:

- органические и неорганические вещества природного или искусственного происхождения;
- дисперсно-наполненные композиты;
- материалы на основе коротких или непрерывных волокон.

Химическая природа частиц весьма разнообразна: мел, слюда, оксиды металлов, стеклосферы, углерод в виде сажи или фуллеренов, аэросил, чешуйки стекла или глины, каучукоподобные включения и другие армирующие волокна могут быть стеклянными, углеродными, органическими. Известны также высокотермостойкие борные и карбидокремниевые волокна, которые чаще используются для армирования металлов.



Материалы на основе коротких штапельных или рубленых волокон имеют ту же природу, что и на основе непрерывных волокон.

### 3. По структуре полимерных композитов:

- матричная для материалов на основе дисперсных и коротких волокнистых частичек;
- слоистая и объемная для армированных пластиков на основе тканых и нетканых материалов.

К этому разделу классификации можно также отнести материалы с переменной структурой, которые называются градиентными. Она используется для коррекции напряженно-деформированного состояния элементов конструкции.

### 4. По степени ориентации наполнителя, анизотропии материала:

- хаотическое расположение частиц и волокон (непрерывных и коротких) – изотропная (или квазиизотропная) структура;
- однонаправленная ориентация волокон – резко выраженная анизотропия;
- перекрестная, ортотропная ориентация:  $0^\circ$ ,  $90^\circ$  – заданная анизотропия;
- косоугольная ориентация волокон под углами, отличающимися от  $90^\circ$  – заданная анизотропия;
- веерная структура, состоящая из слоев с различной ориентацией волокон – заданная анизотропия.

### 5. По методам изготовления материалов и изделий:

- одностадийные метод: экструзия и «мокрая» намотка, пултрузия (протяжка), вакуумное формование;
- двустадийные методы предварительного получения пропитанных связующим неориентированных (премиксы) или ориентированных (препреги) волокнистых материалов (полуфабрикатов) с последующим формованием материала (ламината) методами «сухой» намотки, прессования, автоклавного формования.

### 6. По количеству компонентов:

- двухкомпонентные ПКМ

- трехкомпонентные ПКМ, совмещающие дисперсные частицы и короткие волокна
- поливолоконные гибридные ПКМ, совмещающие волокна с близкой (стеклоорганопластики) или, наоборот, существенно различной (стеклоуглепластики) деформативностью;
- полиматричные структуры, например, на основе сочетания терморезистивных и термопластичных связующих.

7. По объемному содержанию наполнителя:

- 30 – 40% - неориентированные структуры;
- 50 – 75% - ориентированные структуры;
- 75 – 95% - высоко- и предельно наполненные органоволокниты.

8. По функциональности:

- однофункциональные (конструкционные)
- многофункциональные, способные к самодиагностированию (умные)
- многофункциональные, способные к самодиагностированию и самоадаптации («интеллектуальные»).

## **1.2 Композиционные материалы на основе целлюлозы и полиуретанов**

Благодаря разнообразию механических свойств полиуретаны, применяются во всех сферах промышленности. В связи с этим, не удивителен огромный интерес исследователей к химии полиуретанов.

В научной литературе имеет большое число различных обзоров, посвященных данным полимерам, и в частности получению композиционных материалов на их основе. Например, активно исследуются композиционные материалы с добавлением различных материалов: наночастиц оксида железа [4], нанокристаллов целлюлозы [5-7], аттапульгитов [8], натуральных

волокон [9], целлюлозных волокон [9], целлюлозы [11], ТЕМРО-окисленной целлюлозы [12]. Все эти добавки оказывают сильное влияние на физико-механические и химические свойства полиуретанов и полимочевин, поэтому исследования в данной области позволяют получить полимерные материалы с заранее заданными и подчас уникальными свойствами.

В статье [4] для исследования клеточной сигнализации и влияния наночастиц магнетита на клеточную пролиферацию были использованы полиуретановые нанокомпозиты. Присутствие наночастиц оксида железа в полиуретановом нанокомпозите влияет на такие свойства как объемная морфология, механические, электрохимические и биологические свойства. Электропроводность и гидрофильность улучшаются путем увеличения наночастиц магнетита. Согласно результатам, магнетитовые полиуретановые нанокомпозиты могут быть потенциальным выбором для клеточной терапии и тканевой инженерии, особенно для восстановления нервов.

В статье [5] была получена водная эмульсия полиуретановых иономеров на основе поли(тетраметилэтиленгликоля) или поли(бутиленадипината), изофорондиизоцианата, 1,4-бутандиола, диметилпропионовой кислоты, триэтилентетрамина и триэтиламина были усилены органоглиной для получения нанокомпозитов. Был измерен размер частиц эмульсии, с помощью просвечивающего электронного микроскопа изучена морфология нанокомпозитов. При этом была обнаружена эффективная интеркаляция органоглины. Усиливающее влияние органоглины на механические свойства этих нанокомпозитов было исследовано с помощью динамических механических испытаний, твердость измерена по Шору. Наблюдалась повышенная термостойкость и водостойкость, а также незначительное снижение прозрачности этих нанокомпозитов по сравнению с чистым полимером.

В статье [6] описывается получение нанокомпозитов с повышенными тепловыми и механическими свойствами путем включения низких фракций нанокристаллов целлюлозы без растворителя в полиуретановую матрицу.

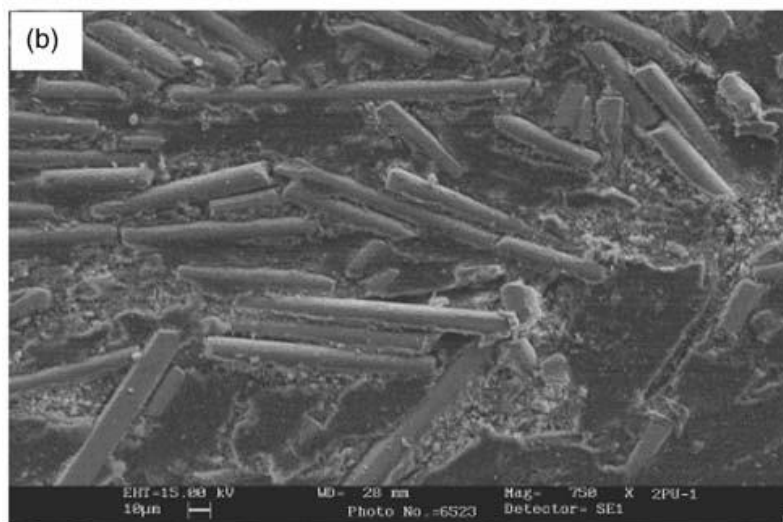
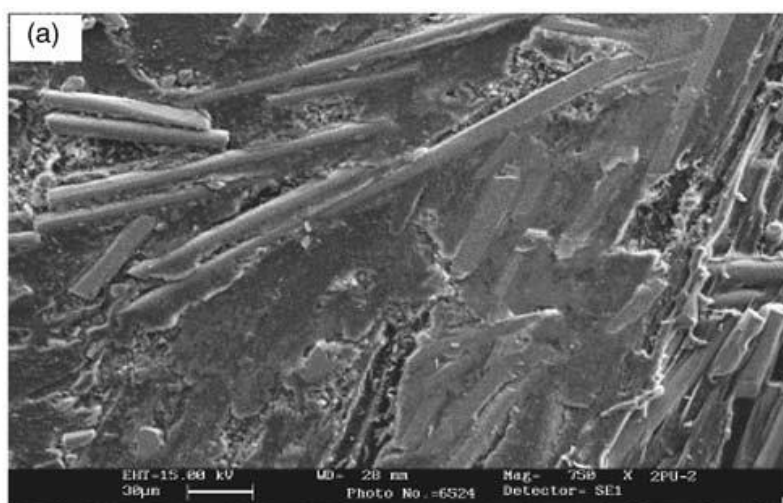
Композит получали с использованием простой процедуры смешивания хорошо диспергированных и стабильных суспензий нанокристаллов целлюлозы в полиолах, которые затем использовались для получения нанокомпозитов.

Термомеханические свойства нанокомпозитов значительно улучшаются по сравнению с чистым ПУ, что подтверждается дифференциальной сканирующей калориметрией и динамическим механическим анализом. По сравнению с чистым ПУ, нанокомпозиты ПУ, изготовленные с добавлением только 0,5% НКЦ, имели температуры стеклования, которые были на 6 °С выше, их модули Юнга были примерно на 10% выше и их сопротивление истиранию было выше примерно на 25%.

В статье [7] описываются нанокомпозиты с улучшенными механическими свойствами полученные комбинацией растворов самовосстанавливающихся полиуретановых / аттапульгитных (АТ) нанокомпозитов. С введением АТ в полиуретановую матрицу повышается прочность на растяжение и к меньшей деформации образца под действием внешней силы. Между аттапульгитными нанокомпозитами и полиуретановой матрицей образуются достаточно прочные водородные связи. Данные о деформации использовались для оценки влияния на эффект памяти формы. Закрывание царапин может быть достигнуто во время процесса заживления. Результаты теста закрывание царапин показали, что включение 1% АТ способствует самовосстановлению материала.

В исследовании [8] было разработано и проанализировано несколько недорогих гибридных композитов, состоящих из полиуретана и возобновляемых натуральных волокон, по их механическим и физическим свойствам. Композиты были изготовлены путем замены до 20 массовых % полиэтиленгликоля, присутствующего в обычных полиуретановых пенах, сахарным тростником, сизалем или рисовой шелухой, или их смесью. Полученные гибридные композиты продемонстрировали до 32% упругости,

0,1 ГПа модуля упругости и 7,32% постоянной деформации. Чтобы оптимизировать эти свойства, количество волокон было скорректировано с использованием квадратичной математической модели, что показывает, что композиции, содержащие только рисовую шелуху или смесь 82/18 (% м / м) рисовой шелухи / сахарного тростника, будут работать лучше всего. Ниже приведено изображение, полученное с помощью SEM одного из композитов.



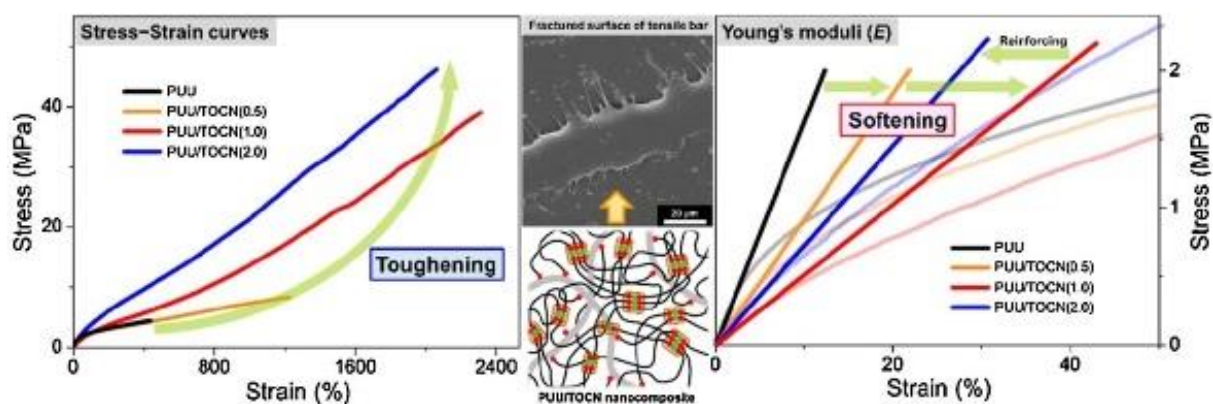
Полученный композит является уникальным недорогим материалом, потому что он экологически безопасен и обладает высоким потенциалом для применения в амортизационных материалах и набивных материалах, благодаря его проверенной устойчивости и модулю упругости.

В работе [9] исследовалось использование, в интересах охраны окружающей среды и здоровья населения, натуральных волокон в композиционных материалах промышленного назначения, такие как целлюлозные волокна, извлеченные из растительных остатков, в качестве армирующих композитов на основе полиуретана. Для определения физических свойств композита были использованы несколько методов определения характеристик, когда термопластичная матрица заполняется целлюлозными волокнами до 30 мас.%. Тепловые и механические свойства композита показывают небольшое и постепенное изменение, связанное с введением растительных волокон. Однако зависимость электрических свойств композитов от концентрации целлюлозы, особенно проводимости и емкости, демонстрирует удивительное поведение протекания за пределами критической концентрации 10% целлюлозных волокон. Эти особенности коррелируют с зависимостью концентрации целлюлозы от зарядового эффекта композита при облучении электронным пучком в сканирующем электронном микроскопе.

В работе [10] сообщается об эффективном и экономичном подходе улучшения теплоизоляции и механических свойств жесткого пенополиуретана (RPUF), не влияя на плотность, путем включения очень низкой доли нанокристалла целлюлозы (CNC). В этом исследовании описывается методика включения нанокристаллов целлюлозы с помощью бесконтактного ультразвука. Снижение теплопроводности RPUF на 5%, обеспечиваемое добавлением 0,4 мас. % CNC без какой-либо дополнительной поверхностной химической модификации, это почти вдвое превышает эффект любого другого немодифицированного наночастицами зародышеобразователя, о котором сообщалось до сих пор. Это уменьшение теплопроводности объясняется лучшей совместимостью CNC с полиолом и пеной, что обеспечивает максимальное зарождение и, следовательно, самую

низкую начальную теплопроводность. Кроме того, модуль Юнга оптимизированной нанокompозитной пены также был увеличен до контрольного RPUF, перпендикулярно росту пены.

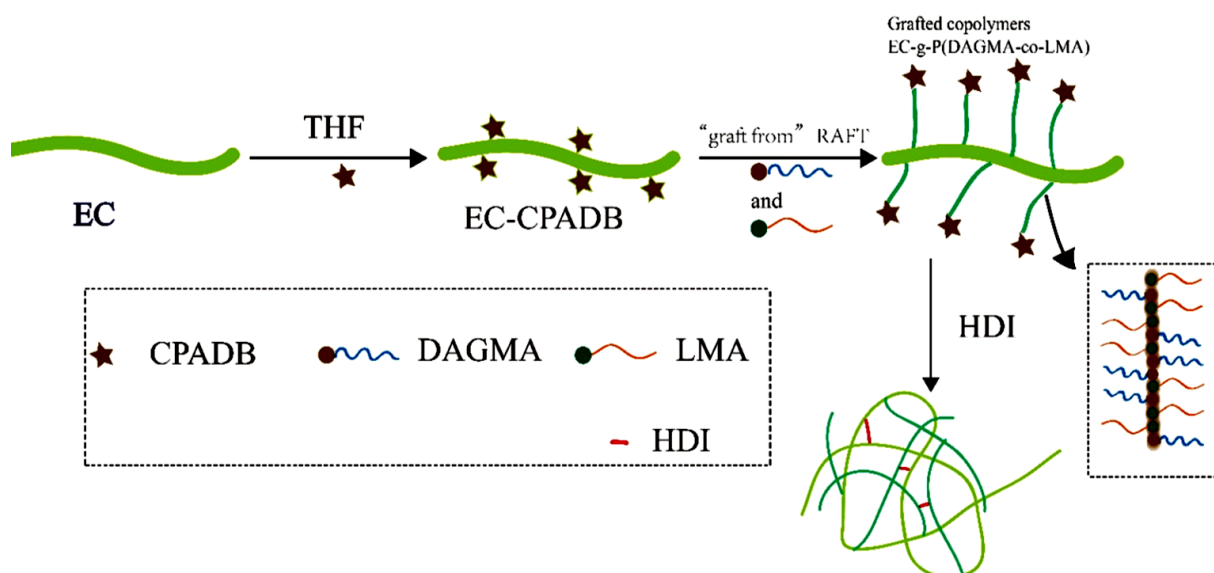
В работе [12] получен ряд эластомерных нанокompозитов с превосходной прочностью на растяжение и растяжимостью, одновременно проявляющий размягчение с использованием *in situ*-полимеризации путем гомогенного диспергирования индивидуализированных нановолокон (TOCN) с TEMPO-окисленной целлюлозой в полиуретановой мочеvine (PUU). Охарактеризована структура этих PUU-композитов, ковалентно сшитых с TOCN. Количество и размер твердых доменов в композитах постепенно уменьшались путем введения сшиваемых TOCN. При включении только 2 мас. % TOCN достигалось 10,4-кратное увеличение предела прочности при растяжении, 5,5-кратное увеличение деформации до отказа и уменьшение 35% в коэффициенте теплового расширения по сравнению с уменьшением количества чистого PUU. Однако модуль упругости нанокompозитов постепенно уменьшался до 1 мас. % TOCN. Напротив, с 2 мас. % TOCN, жесткость эластомеров снова увеличивалась из-за взаимодействия наполнителя-наполнителя с перколяцией CNF в нанокompозитах.



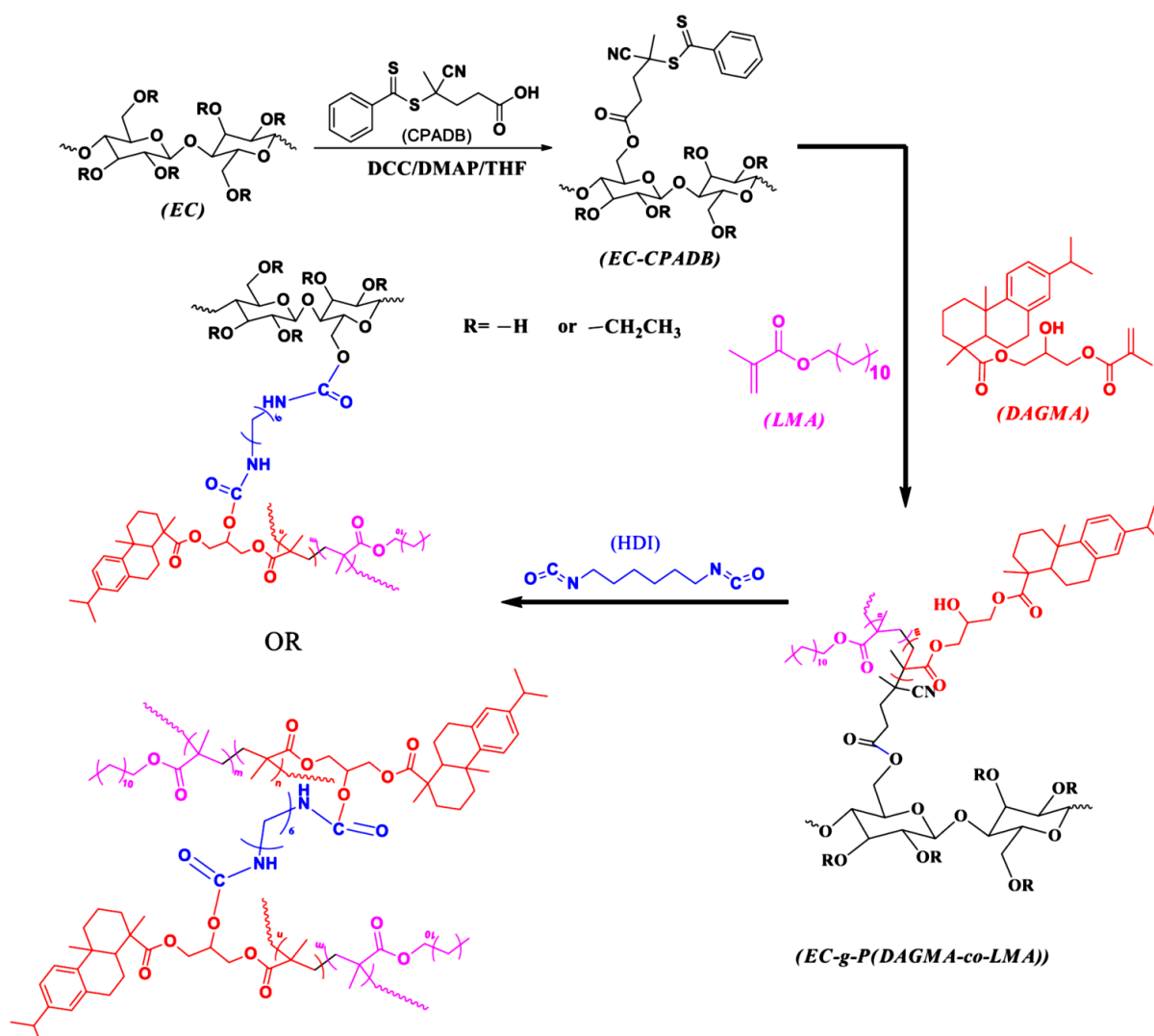
В работе [13] нанокристаллическая целлюлоза (CNC) были успешно модифицирована 1,6-гексаметилендиизоцианатом (HDI) с помощью полимеризации *in situ* при различном молярном отношении CNC / HDI. Модификацию исследовали с помощью элементного анализа, ядерного магнитного резонанса ( $^{13}\text{C}$  ЯМР) и инфракрасной спектроскопии с Фурье-преобразованием с использованием метода нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Наноккомпозиты, содержащие 1,5 мас. % частей полиуретана были получены методом литья под давлением. Тепловые и механические свойства полученных пленок оценивали с точки зрения полиуретановой структуры, мягких и твердых доменов.

В статье [14] сообщается о стратегии получения ряда привитых сополимеров из канифоли, жирных кислот и этилцеллюлозы (ЕС). Процесс включал получение макро-RAFT-агента на основе этилцеллюлозы посредством простой реакции этерификации с последующей «прививкой» из обратимой полимеризации с добавлением-фрагментацией (RAFT) DAGMA (полученной из канифоли) и LMA (полученной из жирной кислоты). Были получены привитые сополимеры с перестраиваемой степенью замещения, обусловленной различным молярным соотношением DAGMA / LMA. Для сшивания привитых сополимеров использовали гексаметилендиизоцианат (HDI). На ниже приведённой схеме показана общая методология получения сшитого полимера.





Протекающие в процессе «прививания» и «сшивания» этилцеллюлозы химические реакции приведены ниже.

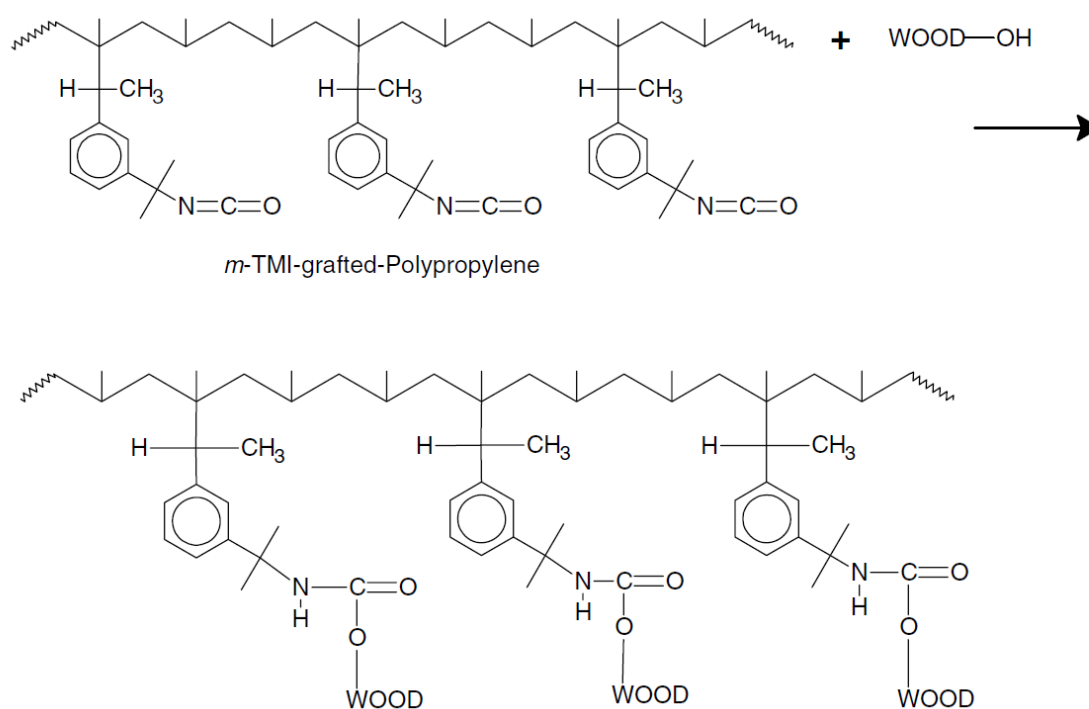


Испытания на механические и динамические термомеханические свойства показали, что значения упругого восстановления сополимеров были увеличены до 90% по сравнению с несшитыми образцами. Кроме того, все эти полимеры показали превосходную эффективность поглощения ультрафиолета. Это исследование открыли простой способ изготовления эластомерных материалов на биоматериалах с улучшенными механическими свойствами.

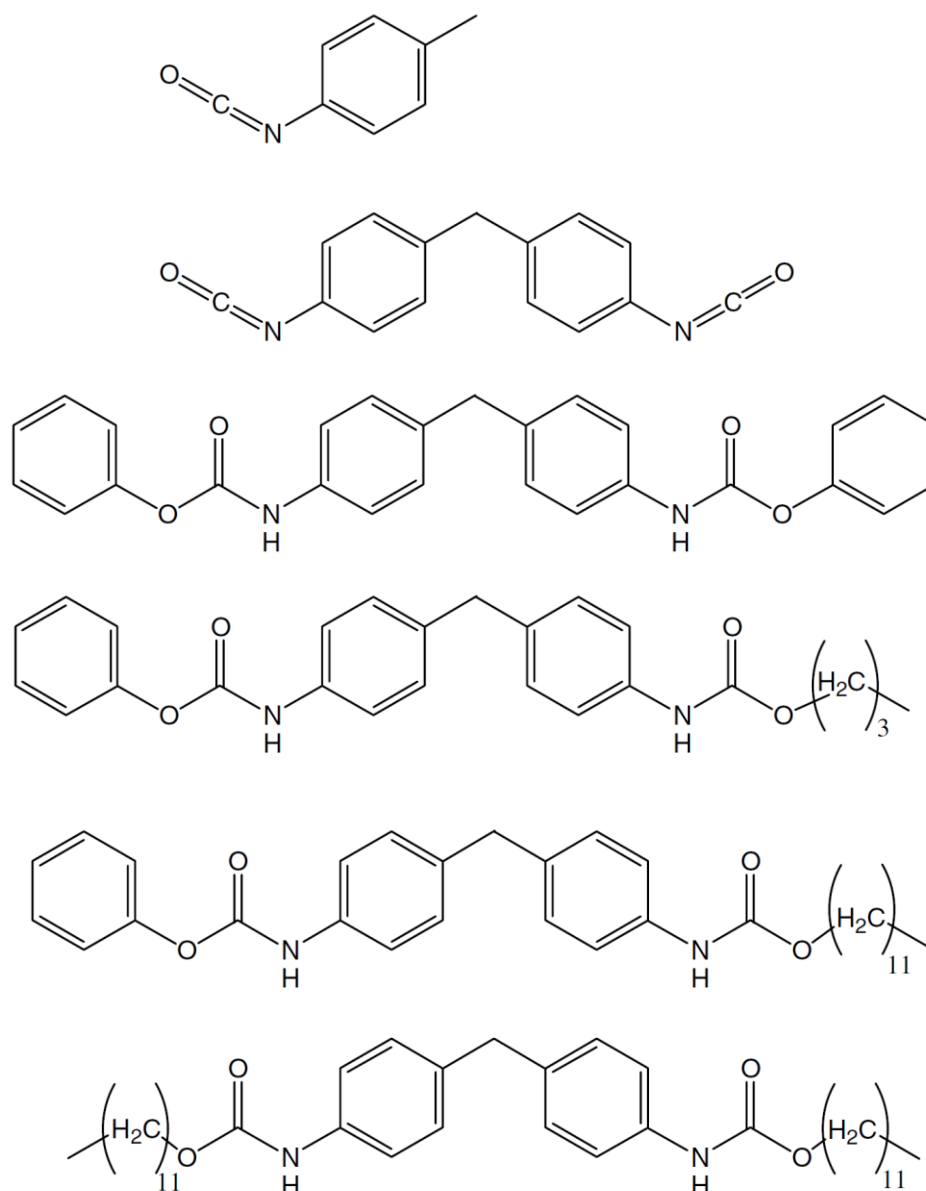
В статье [15] была проведена функционализация лигнина с помощью 4,4'-дифенилметандиизоцианата (MDI) при 90 °С в течение 60 минут. Строение полученных продуктов было подтверждено с помощью ИК спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии (SEM) и дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). Полимерные смеси готовили с использованием изоцианатного форполимера (NCO / OH : 3,5) и функционализованного лигнина (до 15 мас. %). Результаты смачиваемости показали, что по мере увеличения содержания лигнина в смесях краевой угол смачивания увеличивался, в то время как полярный компонент поверхностной свободной энергии уменьшался, влияя на их смачиваемость. FTIR-спектры смесей показали исчезновение пика -NCO при 2270 см<sup>-1</sup>, что подтверждает его потребление при формировании сетчатой структуры полимера. Композиты, изготовленные из смеси изоцианатов и сосновых иголок, показали приемлемые свойства, указанные в стандарте (EN 312).

В работе [16] была исследована возможность использования натуральных волокон в качестве армирующего компонента в коммерческих термопластах. В качестве компатибилизатора для улучшения межфазной адгезии между гидрофильными древесными волокнами и гидрофобным полипропиленом, в этом исследовании был синтезирован новый реагент с изоцианатной функциональной группой. Для этого *m*-изопропенил- $\alpha,\alpha$ -диметилбензилизоцианат (*m*-ТМІ) был привит на изотактический полипропилен в двухшнековом экструдере. Исследовано влияние

концентрации наполнителя на механические свойства древесно-волоконистых композитов, полученных с использованием полученного изоцианата. Добавление компатибилизатора привело к большему усилению композитов, о чем свидетельствует улучшение механических свойств. Прочность на растяжение композитов, приготовленных таким образом, увеличилась почти на 45%, а прочность на изгиб увеличилась на 85%. Однако добавление древесных волокон приводило к уменьшению удлинения при разрыве и ударной вязкости композитов.



В работе [17] изучено использование блочных изоцианатов в качестве связующего реагента. В данной статье были приготовлены композиты из полипропилена и крафт-целлюлозы (из *Pinus radiata*) с использованием в качестве связующих агентов неблокированных и фенолблокированных производных 4,4'-метилден-бис(фенилизоцианата) (MDI).



Для полученных композитов были проанализированы механические свойства. Результаты показали, что добавление таких компатибилизаторов значительно улучшало прочность композитов на растяжение и изгиб. Однако значительных изменений механических свойств не наблюдалось для композиций, содержащих различное количество изоцианатов. Соответственно, химическая структура производных изоцианата не оказала существенного влияния на механические свойства композитов, армированных MDI-связанными сосновыми волокнами. Эти результаты были аналогичны тем, которые были получены в предыдущих исследованиях в отношении эффективности органосилановых связующих агентов. По

сравнению с монореактивными изоцианатами добавление MDI значительно повышает механические свойства композитов из сосновой нити и полипропилена. Механическое закрепление полимерных полипропиленовых цепей на нерегулярной упрочняющей поверхности подтвердило этот результат. Неизотермический анализ ДСК показал замедляющее влияние MDI на кинетику кристаллизации связанных композитов. Это могло быть результатом уменьшенной подвижности полимерной цепи в матрице из-за механического закрепления на поверхности волокна. С учетом этих результатов было заявлено о наличии прочных связей между составными компонентами, а не об уникальном существовании ван-дер-ваальсовых взаимодействий среди неполярных структур.

Исследование [18] посвящено получению полиуретановых биокомпозитов с использованием различным армирующих добавок на основе природных материалов. Композиты были разработаны и изготовлены с различными условиями армирования методом смешивания в расплаве. Влияние условий структурного армирования на прочность всех композитов, прочность на изгиб, модуль упругости при растяжении, модуль упругости при изгибе, свойства удлинения при разрыве и ударной вязкости были выявлены и подтверждены результатами SEM. В данной работе были использованы стандарты ASTM, чтобы повысить надежность при исследовании поведения механических характеристик и тенденций исследуемых биокомпозитов. Среднее значение по пяти различным экспериментам рассматривалось в каждом конкретном образце результата. Результаты показали и предсказали, что вся прочность на изгиб, модуль упругости при изгибе и модуль упругости при растяжении будут увеличиваться с увеличением нагрузки на волокно. Также было показано, что модуль упругости при изгибе композитов с 40% -ной нагрузкой на волокно способен превышать значение 100 МПа. Однако свойство ударной вязкости, а также прочность на разрыв и старин были ухудшены с увеличением нагрузки на волокно. Кроме того, эта работа была в состоянии исследовать

сходство тенденций механического поведения рассматриваемых зеленых композитов. Также было установлено, что плохая дисперсия наполнителя из-за чрезмерной загрузки волокон приводила к некоторой агломерации наполнителей, вызывая заметное ухудшение характеристик некоторых свойств композитов.

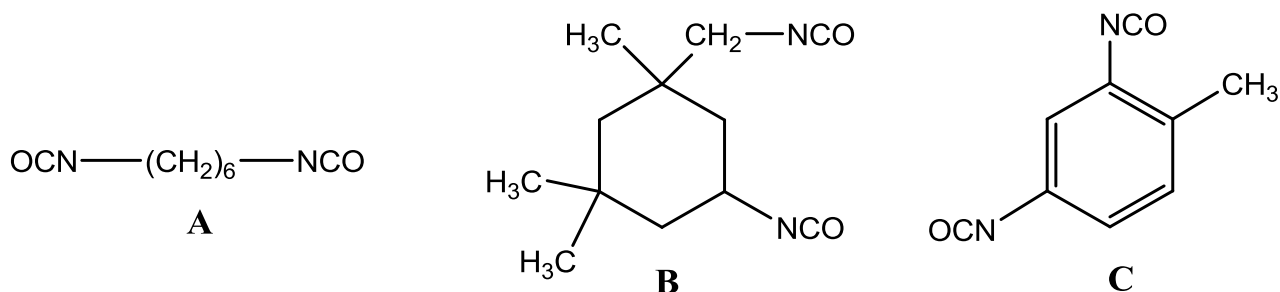
Анализ литературных данных по проблеме получения композиционных материалов на основе изоцианатов и целлюлозу содержащих материалов, показал наличие значительного интереса к данному вопросу.

## 2 Обсуждение результатов

Целью настоящей работы явилось получение и изучение физических свойств композиционных материалов на основе целлюлозосодержащего сырья и изоцианатов. Как было отмечено в литературном обзоре, исследование в данной области весьма актуальны, так как позволяют получать новые материалы с полезными свойствами

### 2.1 Исходные вещества

В качестве исходных целлюлозосодержащих материалов были использованы макулатура двух марок: МС-8В/2 и МС-13В по классификации ГОСТ 10700-97, которые представляли собой отходы газетной бумаги с преимущественно черно-белой печатью и многоцветно окрашенного картона и древесные опилки деревьев сосновых пород. Все эти материалы являются отходами, поэтому вопрос их вторичного использования стоит весьма остро. В качестве изоцианатов были использованы коммерчески доступные диизоцианаты: гексаметилендиизоцианат (**A**), изофорондиизоцианат (**B**) и толуендиизоцианат (**C**), формулы которых представлены ниже.



Для ускорения реакции изоцианатов с целлюлозосодержащим наполнителем использовали октоат олова.

## 2.2. Получение и исследование композиционных материалов на основе макулатуры

Как было отмечено в литературном обзоре, целлюлоза является важнейшим природным полимером, имеющим практически неограниченную сырьевую базу. Дополнительные возможности применения целлюлозных материалов возникают благодаря её химической модификации изоцианатами [5-18].

В своем исследовании мы обратились к получению и исследованию композитного полимерного материала, получаемого на основе бумажной целлюлозы и ряда коммерчески доступных диизоцианатов. Актуальность работы обусловлена тем, что переработка отходов бумаги и картона в материалы, представляющая практический интерес, является важной проблемой в современном обществе. Значительный рост объема переработки макулатуры в последние годы объясняется тем, что 1 т макулатуры заменяет 3-4 м<sup>3</sup> древесины, а макулатурная масса почти в два раза дешевле древесной массы и целлюлозы [19], поэтому ее использование является выгодным как с экономической точки зрения, так и для сохранения природного экологического баланса. Суммарные ресурсы макулатуры в России составляют более 2 млн. т, тогда как объем использования только 500 тыс. т.

В качестве целлюлозного сырья использовали макулатуру марок: МС-8В/2 и МС-13В по классификации ГОСТ 10700-97, которые представляли собой отходы газетной бумаги с преимущественно черно-белой печатью и многоцветно окрашенного картона. Подготовка макулатуры заключалась в следующем: измельченные образцы макулатуры (~5×5 мм) выдерживали в течение суток в дистиллированной воде, после чего в течение 30 мин проводили разволокнение массы при комнатной температуре с помощью гидроразбивателя турбулентного типа. Мацерацию полученной волокнистой суспензии проводили при обработке 5% водным раствором NaOH при



постоянном перемешивании при 80-90 °С в течение 2 ч, после чего промывали дистиллированной водой до нейтральной рН. Отбеливание не проводилось. После окончания мацерации бумагу отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до полного удаления гидроксид ионов и сушили на воздухе.

В качестве изоцианатов были использованы три коммерческих продукта: Desmodur H (на основе гексаметилен-1,6-диизоцианата (А), Desmodur I (на основе изофорондиизоцианат (В), Desmodur IL 1351 (на основе толуендиизоцианата (С) – производитель Bayer Material Science AG.

В качестве катализатора для ускорения реакции изоцианатов с целлюлозосодержащем наполнителем использовали октоат олова (D-19) – производитель Momentive Amer Ind. (США).

Процесс получения целлюлозных полиуретанового композита (ЦПК) композитов заключался в следующем: в полипропиленовую трубу диаметром 16 мм и длиной 200 мм набивали бумажную целлюлозу, затем полученную массу пропитывали раствором диизоцианата в этилацетате с добавлением октоата олова (0,1% по массе от массы диизоцианата) и оставляли до полного схватывания в течение 5 дней. После чего полученный композит извлекали из трубки, кондиционировали в течение 10 дней и затем исследовали.

В таблице 1 приведены количественные соотношения реагентов.

Таблица 1 – Количества исходных реагентов для получения композитов

№ образца ЦПК	Бумага, г	Изоцианат; $\omega_{\text{изоцианата}} (\%)$ ; $V_{\text{этилацетата}}$ (мл)
1	4,5	А; 60; 10
2	4,3	А; 30; 9,5
3	4,6	А; 15; 10
4	4,1	В; 60; 9
5	4,3	В; 30; 9,5

<b>6</b>	4,6	B; 15; 10
<b>7</b>	4,1	C; 60; 9,3
<b>8</b>	4,3	C; 30; 9,5
<b>9</b>	4,6	C; 15; 10

**Механические испытания.** Исследование механических свойств целлюлозных полиуретановых композитов (ЦПК) проводили на универсальной испытательной машине Shimadzu Autograph AG-X Series [20]. Управление процессом испытаний и обработка данных, получаемых на этой машине, осуществлялись с помощью специализированного программного обеспечения TRAPEZIUMX \*1 [21].

Для испытаний использовались цилиндрические образцы с рабочей частью длиной 20 мм, диаметром 16 мм и площадью поперечного сечения 200 мм<sup>2</sup>. На рисунке 1 приведен внешний вид одного из ЦПК. Испытания проводились при комнатной температуре 20 °С.



Рисунок 1 – Внешний вид одного из образцов ЦПК перед испытаниями на разрыв.

Внешний вид одного из образца после испытания приведен на рисунке 2.



Рисунок 2 – Внешний вид образцов ЦПК после испытаний на разрыв.

На рисунках 3, 4, 5 приведены диаграммы растяжения образцов трёх образцов ЦПК.

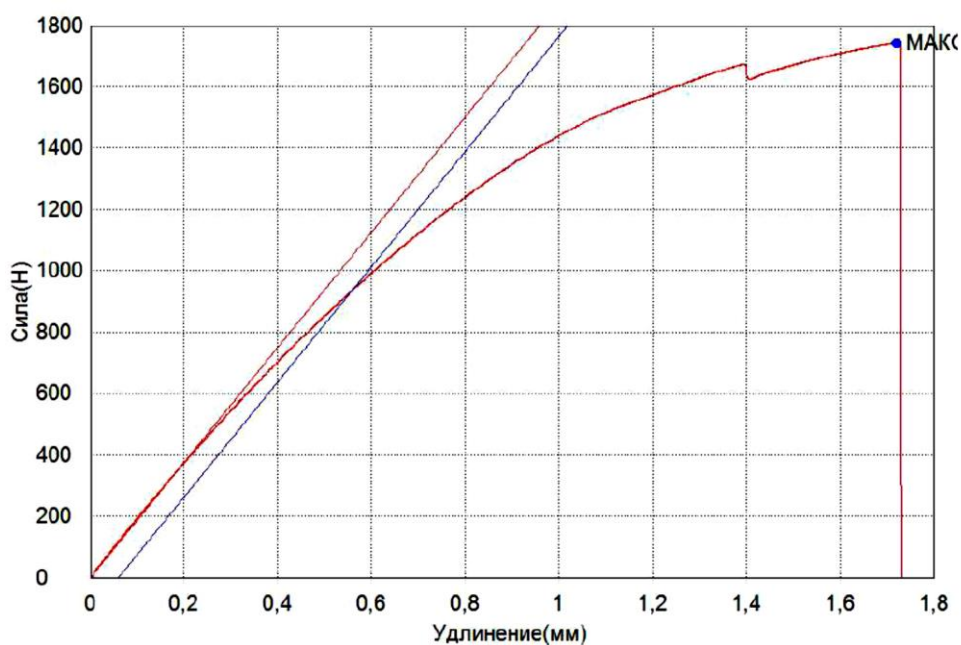


Рисунок 3 – Диаграмма растяжения ЦПК (1) на основе гексаметилендиизоцианата (А).

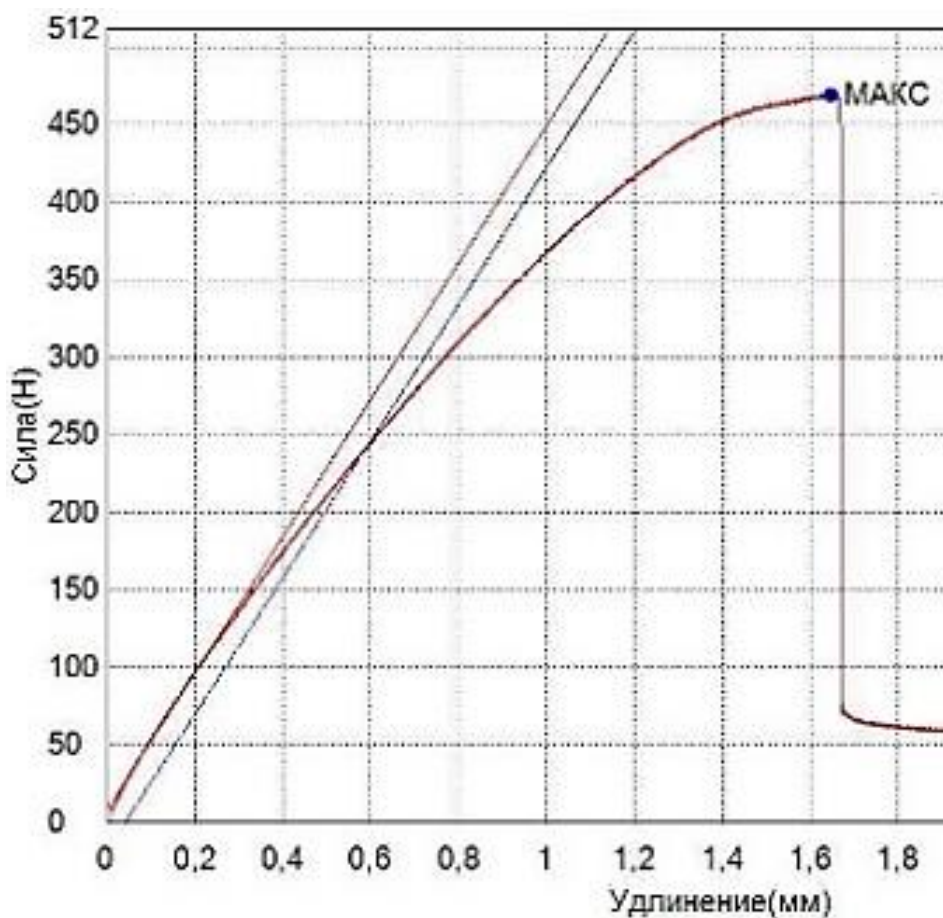


Рисунок 4 – Диаграмма растяжения ЦПК (4) на основе изофорондиизоцианата (В).

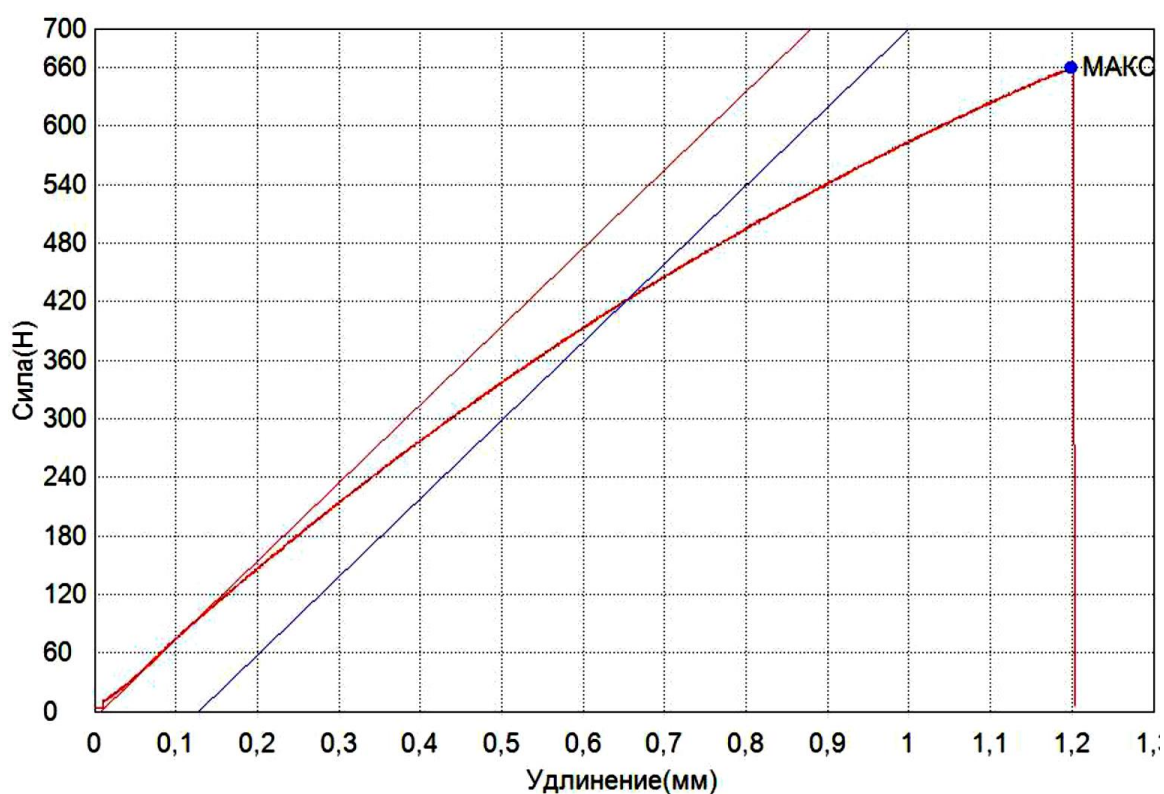


Рисунок 5 – Диаграмма растяжения ЦПК (7) на основе толуендиизоцианата (С).

На всех диаграммах растяжения ЦПК присутствуют линейный участок зависимости механического напряжения от деформации в области низких значений нагрузки, нелинейный участок в области средних значений нагрузки и до разрушения образца.

Результаты механических испытаний на разрыв при растяжении композитов (1-9) представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты механических испытаний ЦПК (1-9)

№ образца ЦПК	Удлинение, мм	Предел упругости, МПа	Предел прочности, МПа	Максимальная сила, Н
1	1,72	4,750	8,901	1780,2

<b>2</b>	1,65	3,981	6,2605	1252,1
<b>3</b>	1,01	2,862	4,4765	895,3
<b>4</b>	1,69	1,231	2,3375	467,5
<b>5</b>	1,61	1,056	1,992	398,4
<b>6</b>	1,05	1,010	1,6485	359,7
<b>7</b>	1,2	1,405	3,3015	660,3
<b>8</b>	0,9	1,352	2,8095	561,9
<b>9</b>	0,8	1,239	2,3355	467,1

Как видно из данных таблицы 2, наибольшей прочностью обладает ЦПК полученный с использованием гексаметилендиизоцианата (А), а наименьшей – изофорондиизоцианата (В). В тоже время наименьшее удлинение демонстрируют ЦПК полученный с использованием толуендиизоцианата (С).

**Исследование водопоглощения.** Важной характеристикой материалов на основе целлюлозосодержащего сырья является их водопоглощение. Под водопоглощением понимают способность материала впитывать и удерживать в порах влагу при контакте с водой (например, при погружении). Данный показатель характеризуется максимальным количеством воды, которое может поглотить абсолютно сухой материал. Эта характеристика актуальна для материалов эксплуатирующийся в условиях повышенной влажности. Как правило, водопоглощение ухудшает свойства материала, уменьшает прочность, приводит к набуханию и разрушению. Оценка водопоглощения и набухания ЦПК (1-9) производилась в соответствии с ГОСТом 4650-80 (Пластмассы. Методы определения водопоглощения). Были взяты цилиндрические образцы со стороной, равной  $(20 \pm 1)$  мм, и диаметром 16 мм. Поверхность срезов была гладкой. Применялось следующее оборудование:

жидкостный термостат с погрешностью регулирования температуры  $\pm 1,0^{\circ}\text{C}$ , типа ТС-16, эксикатор по ГОСТ 25336, измерительный прибор для определения размеров образца (длины, толщины) с погрешностью измерения не более 0,1 мм, дистиллированная вода по ГОСТ 6709, оксид фосфора (V), лабораторные весы общего назначения по ГОСТ 24104 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Перед испытанием образцы высушивали при  $(50\pm 2)^{\circ}\text{C}$  в течение  $(24\pm 1)$  ч, а затем охлаждали в эксикаторе над осушителем ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) при  $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ . После охлаждения образцы извлекали из эксикатора, взвешивали, измеряли длину и диаметр. После этого, образцы погружали в дистиллированную воду и выдерживали при  $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$  в течение  $(24\pm 1)$  ч. Затем образцы извлекали из воды, протирали чистой сухой тканью и снова взвешивали и измеряли по длине, ширине и толщине. Массовую долю воды, поглощенную образцом, в процентах, вычисляли по формуле (1):

$$x = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $m_1$  – масса образца перед погружением в воду,  $m_2$  – масса образца после извлечения из воды.

Набухание по длине, ширине и толщине образцов в процентах, вычисляли по формуле (2):

$$\alpha = \frac{x_2 - x_1}{x_1} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $x_1$  – значения перед погружением в воду,  $x_2$  – значения после извлечения из воды.

Результаты проведенных испытаний на водопоглощение и набухание целлюлозно-полиуретановых композитов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Водопоглощение и набухание ЦПК (1-9)

№ образца ЦПК	Водопоглощение, %	Набухание по длине, %	Набухание по толщине, %
1	14,2	0,95	1,05
2	15,1	1,10	1,2
3	16,2	1,15	1,25
4	15,3	1,05	1,15
5	16,7	1,10	1,25
6	17,4	1,20	1,30
7	12,4	0,85	0,95
8	13,1	0,90	1,01
9	13,9	0,95	1,06

При анализе полученных результатов, можно сделать вывод о том, использование изоцианатного связующего для изготовления композитного материала на основе бумажной целлюлозы существенным образом уменьшает водопоглощение и набухание.

**Электронная сканирующая микроскопия (SEM).** Микроструктура композитов была исследована методом электронной сканирующей микроскопии на двухлучевом растровом электронном микроскопе Quanta 200i 3D (FEI) с системой энергодисперсионного микроанализа с возможностью трехмерной реконструкции, визуализации и модификации

объектов электронными и сфокусированными ионным пучками. Исследования микроструктуры и структурных особенностей проводили при различных увеличениях при ускоряющем напряжении 20 кВ в режиме низкого вакуума (~ 60 Па) для минимизации зарядки поверхности образцов. Исследования элементного состава образцов проводились методом микрорентгеноспектрального анализа с использованием энергодисперсионного кремневого дрейфового детектора ApolloX, с разрешением от >131 эВ, для линии MnK при 100000 имп/с.

На рисунке 7 представлены SEM изображения поверхности образца целлюлозного полиуретанового композита при различном увеличении: а – 6000 кратное увеличение; б – 3000 кратное увеличение.

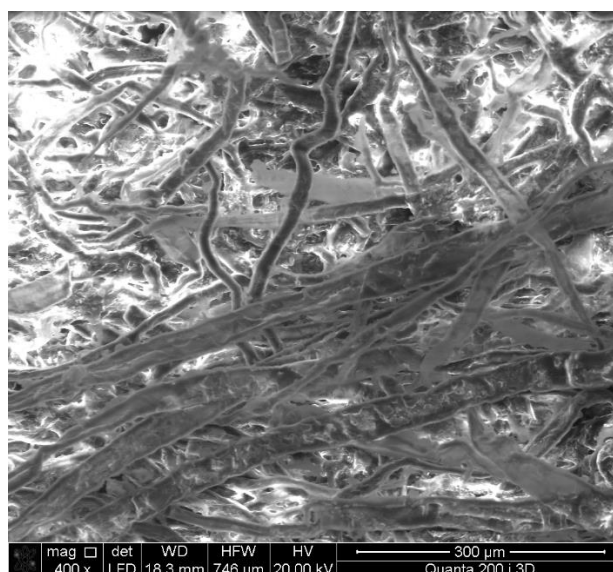
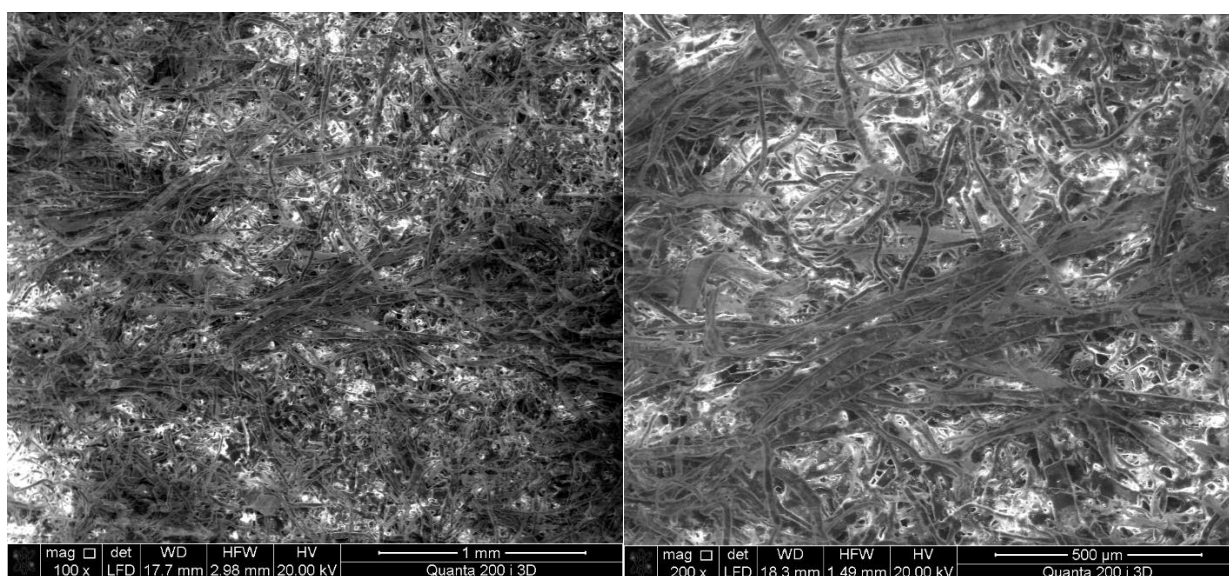




Рисунок 6 – SEM изображение поверхности образца ЦПК (4) при различном увеличении: 100 кратное увеличение; 200 кратное увеличение; 400 кратное увеличение.

На приведенном выше изображении заметны фрагменты целлюлозных волокон, переплетенных между собой. Видно, что целлюлозные волокна относительно равномерно распределены в объеме материала, образуя макроскопически однородный материал. Таким образом, изоцианаты являются отличными компатибилизаторами для получения целлюлозных композитов.

Для подтверждения химического взаимодействия целлюлозы с изоцианатами было проведено ЯМР спектроскопическое исследование некоторых ЦПК. В работе [22] нами были продемонстрированы возможности использования твердотельной ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии для анализа эфиров целлюлозы.

Регистрация твердотельных спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  выполнена на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (9,39 Т, 100,5 МГц) в твердой фазе при комнатной температуре с применением техники кросс-поляризации (CPMAS) со скоростью вращения 10 кГц в 7 мм роторах из диоксида циркония. Магический угол вращения образца (MAS) определяли при скорости вращения 10 кГц. Все MAS эксперименты проводились при комнатной температуре; протонную развязку осуществляли с помощью двойной импульсной модуляцией фазы (TPPM). При регистрации спектров  $^{13}\text{C}$  MAS ЯМР использовали роторно-синхронизацию последовательности эха (RSE) или один импульс возбуждения (SP) на ларморовской частоте 100,6 МГц. Для оптимизации процесса регистрации спектра было подобрано время релаксации ядер углерода. Длительность импульса для угла  $90^\circ$  составила 6 мс, а для  $180^\circ$  – 12 мс, общее количество сканов 256.

Спектры ЯМР обрабатывались с помощью программы ACD/NMR Processor Academic Edition, Ver. 12.01 [23].

На рисунке 8 приведены твердотельные спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  некоторых целлюлозных полиуретановых композитов.

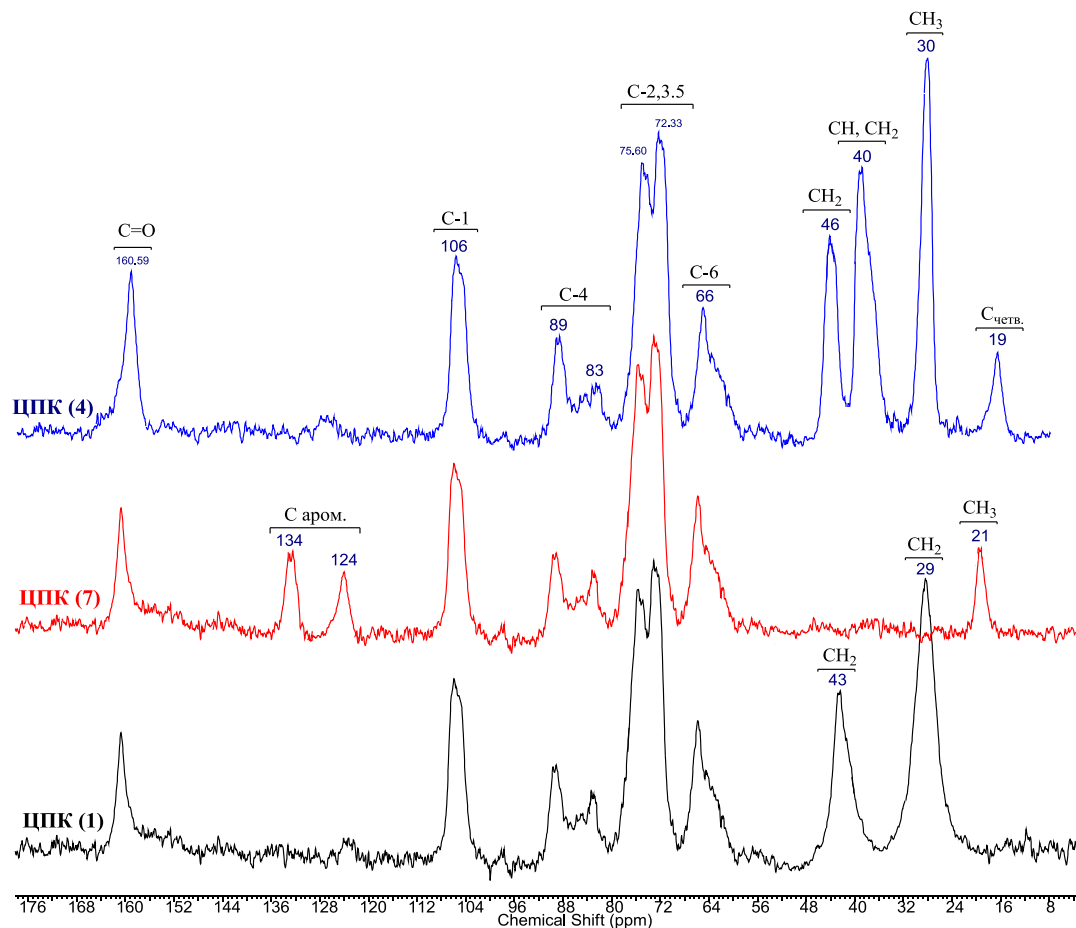


Рисунок 7 – Твердотельные спектры (CP MAS) ЯМР  $^{13}\text{C}$  образцов ЦПК (1, 4, 7).

Так во всех CP MAS ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектрах (рис. 8) можно обнаружить сигналы в следующих диапазонах: 158-165 м.д. – углеродные атомы группы C=O уретановой связи, 104-108 м.д. – ацетальные атомы углерод C-1, 88-90 м.д. и 81-85 м.д. – атомы углерода C-4, 70-79 м.д. – атомы углерода C-2,3,5, 60-66 м.д. – атомы углерода C-6 глюкопиранозного кольца. Данные сигналы присутствуют во всех спектрах ЦПК. Кроме того, в спектрах имеются характерные сигналы изоцианатного компонента. В случае гексаметилендиизоцианата это сигналы: 40-47 м.д. (атомы углерода C-1' и C-

б' метиленовых группы фрагментов  $\text{CH}_2\text{-NH-(C=O)}$  и  $\text{CH}_2\text{-N-(C=O)}$ ) и 24-32 м.д.– атомы углерода С-2',3',4',5' гексаметиленового фрагмента. В случае толуендиизоцианата это сигналы: 130-136 м.д. и 120-127 м.д. (атомы углерода ароматического кольца), 20-23 м.д. (метильный радикал). В случае изофорондиизоцианата это сигналы изофоронового фрагмента 18-20, 29-31, 39-41, 45-47 м.д. Таким образом, однозначно подтверждается химическое взаимодействие гидроксильных групп целлюлозы и изоцианатных групп реагентов (**A, B, C**).

Более доступным методом исследования химического строения полимеров является ИК спектроскопия, поэтому ЦПК были исследованы и с помощью данного метода. Спектры ИК регистрировались на ИК-фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 в таблетках КВг. Для приготовления таблеток, смесь, состоящая из 4 мг композита и 200 мг КВг растиралась в агатовой ступке, затем полученный материал дополнительно измельчался на полуавтоматической вибрационной мельницы Herzog HP-M 100 в течение 20 с, после чего из порошков прессовали таблетки. Спектры регистрировались в диапазоне от  $4000\text{ см}^{-1}$  до  $400\text{ см}^{-1}$ , 48 сканирований, шаг  $2\text{ см}^{-1}$ . Спектры в электронном виде обрабатывались с помощью программного обеспечения СпектраЛюм, v. 1.02 [24] и SpectraGryph, v.1.0.2 [25].

Во всех ИК спектрах ЦПК содержатся характерные полосы поглощения:  $1690\text{ см}^{-1}$  и  $1555\text{ см}^{-1}$  (C=O уретановой группы),  $1463\text{ см}^{-1}$  (C–N уретана) (рисунок 9).

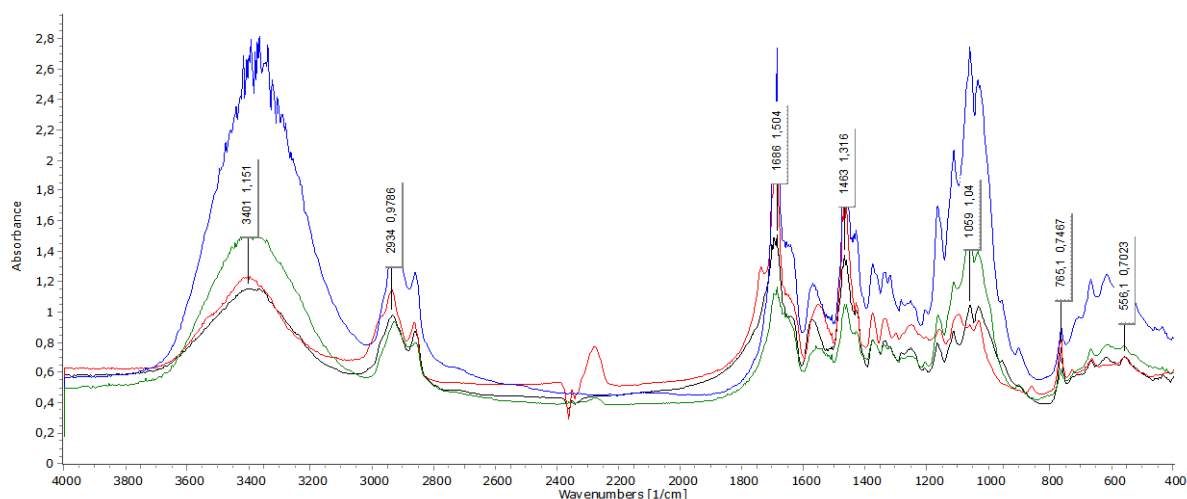


Рисунок 8 – ИК спектры образцов ЦПК (1-4).

Можно сделать вывод, что при использовании диизоцианатов (**A, B, C**) в качестве связующего, между целлюлозными волокнами образуются прочные уретановые связи, что приводит к увеличению прочности композитных материалов. На ниже приведенной схеме показан процесс ковалентного связывания целлюлозных волокон.

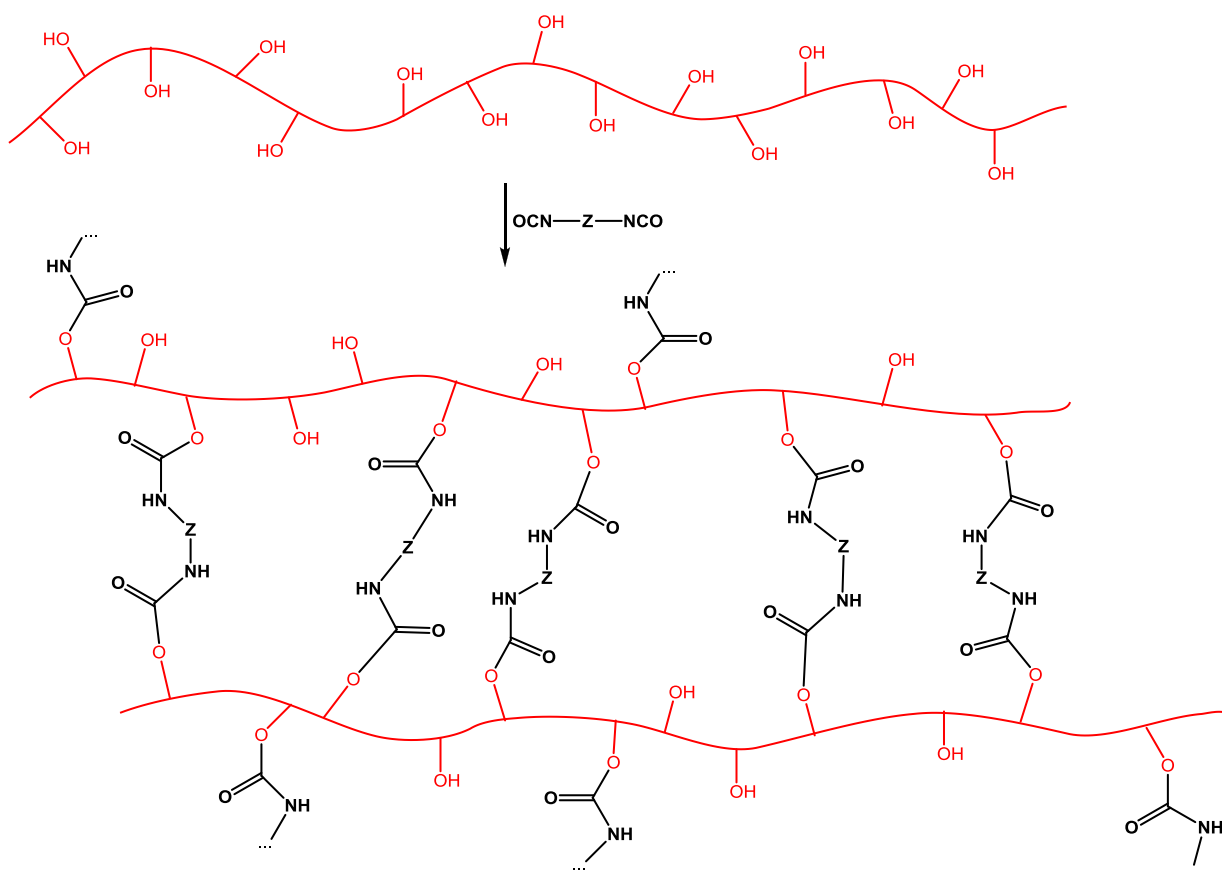


Рисунок 9 – Схема образования сшивающих уретановых связей между целлюлозными волокнами.

Полученные целлюлозные полиуретановые композиты характеризуются низкими значениями водопоглощения и водонабухания. Таким образом можно утверждать, что использование изоцианатных связующих для получения композитных материалов на основе целлюлозосодержащего сырья является перспективным для практического использования.

### **2.3 Получение и исследование композиционных материалов на основе древесных опилок**

Древесные опилки являются отходами лесопиления, лесозаготовок, деревообработки. В настоящее время из них изготавливаются древесностружечные плиты, в качестве связующих при этом используют карбамидо-, фенол-, меламино- и карбамидомеламиноформальдегидные смолы, главным недостатком которых является эмиссия формальдегида в окружающую среду [26].

В своем исследовании мы обратились к получению и исследованию древесно-полимерного композита (ДПК), получаемого на основе древесных опилок хвойных пород и диизоцианатов (А, В, С). Для изготовления ДСК использовали стружку влажностью 1...2% и размером частиц древесины 1-2 мм. Изоцианатное связующее вводили в количестве от 5 до 20% по массе опилок, предварительно растворив его в этилацетате (1 : 1) с добавлением ускорителя полимеризации октаноат олова.

В таблице 4 приведены количественные соотношения реагентов.

Таблица 4 – Количества исходных реагентов для получения ДПК

№ образца ДПК	Опилки, г	Массовая доля изоцианата, %
1	4,5	5 (изоцианат А)
2	4,3	10 (изоцианат А)
3	4,6	20 (изоцианат А)
4	4,5	5 (изоцианат В)
5	4,6	10 (изоцианат В)
6	4,6	20 (изоцианат В)
7	4,5	5 (изоцианат С)
8	4,7	10 (изоцианат С)
9	4,6	20 (изоцианат С)

Процесс изготовления ДПК включал следующие стадии: 1) смешение опилок с раствором изоцианата в этилацетате; 2) прессование; 3) кондиционирование. Образцы бы изготовлены в виде цилиндров со следующими размерами:  $h = 20-30$  мм,  $D = 12$  мм. Внешний вид образцов ДПК представлен на рисунке 10.



Рисунок 10 – Внешний вид образцов древесно-полиуретанового композита.

Исследование механических свойств ДПК проводили на универсальной испытательной машине SHIMADZU AG 100 KNX. Механические испытания образцов ДПК проводились только на сжатие. На рисунках 11 и 12 представлены диаграммы сжатия образцов ДПК № 1 и 2. Диаграммы сжатия других образцов ДПК имеют аналогичный вид.

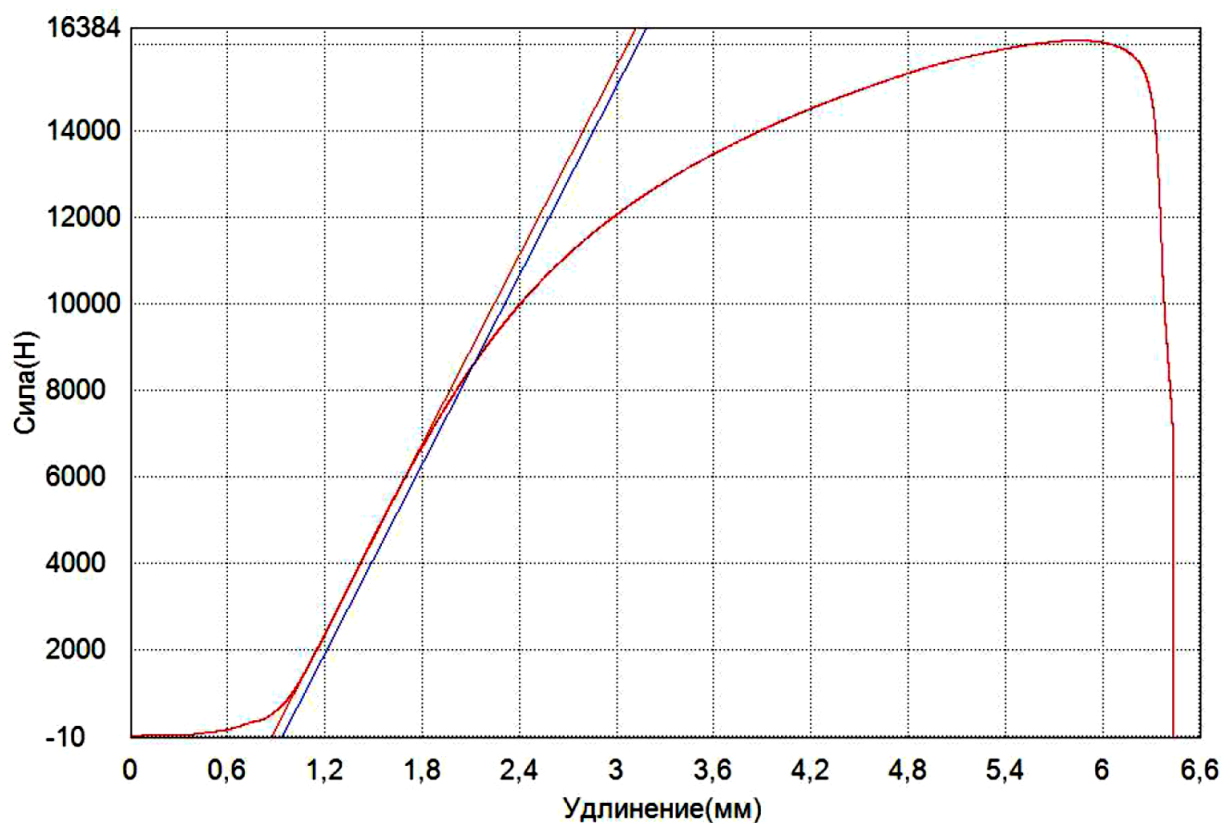


Рисунок 11 – Диаграмма сжатия образца ДПК № 1.

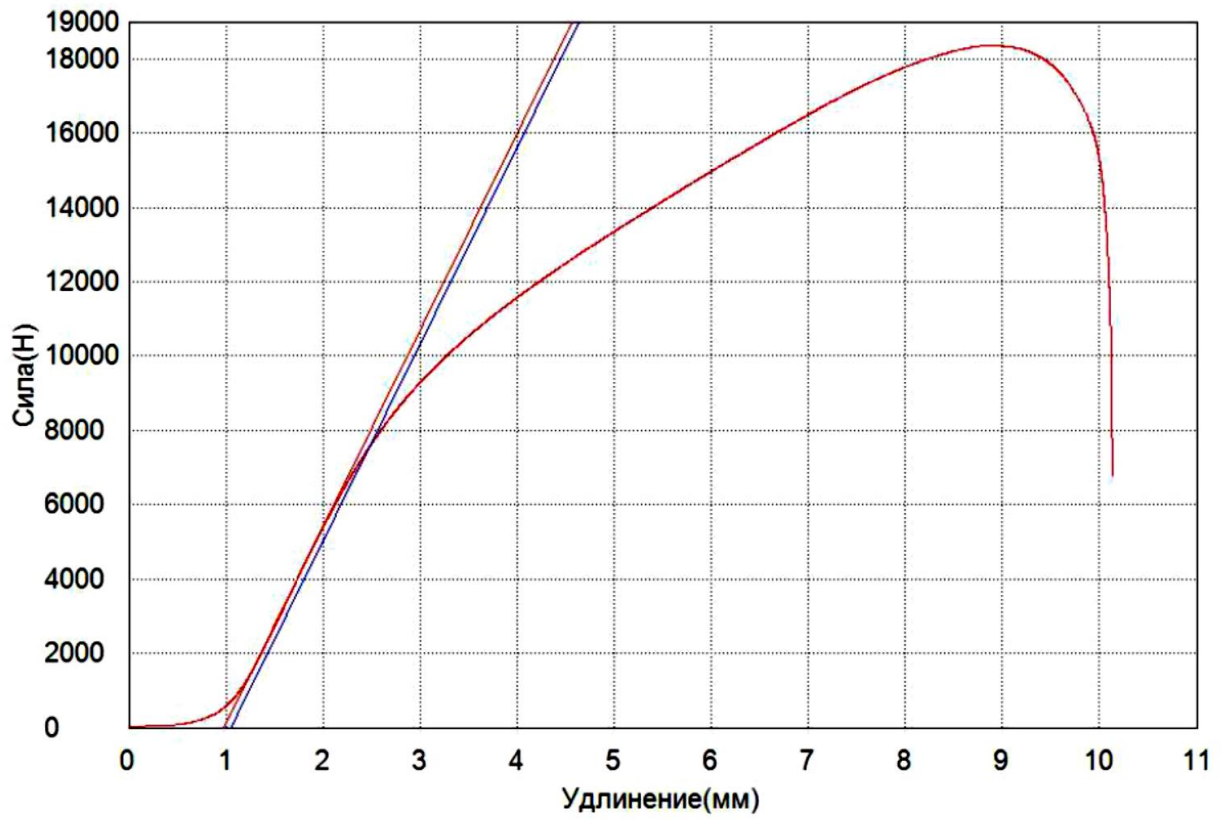


Рисунок 12 – Диаграмма сжатия образца ДПК № 2.



На всех диаграммах сжатия имеется начальный нелинейный участок, обусловленный неупругой деформацией матричного полимера вместе со связанным с ним наполнителем, затем наблюдаются две характерные области: одна из них имеет линейную, а вторая – нелинейную зависимость механического напряжения от деформации. Наибольшую прочность показали образцы с максимальным содержанием связующего. Сравнительный анализ механических свойства ДПК с образцом ДСП марки П-А 1 сорта показал значительное превосходство ДПК, например, ДПК на Desmodur IL (20%) продемонстрировал в 2 раза большую прочность на разрыв и в 4 раза большую прочность на сжатие.

Результаты механических испытаний на сжатие композитов ДПК (1-9) представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты механических испытаний ДПК (1-9)

<b>№ образца ДПК</b>	<b>Сжатие, мм</b>	<b>Модуль упругости, Н/мм<sup>2</sup></b>	<b>Максимальное напряжение, Н/мм<sup>2</sup></b>	<b>Максимальная сила, Н</b>
<b>1</b>	6	450	21,1	8780,2
<b>2</b>	7	606	49,3	16084,2
<b>3</b>	8	748	58,7	17895,3
<b>4</b>	5	360	20,7	6467,5
<b>5</b>	5,5	546	41,5	12198,4
<b>6</b>	6	675	52,6	15359,7
<b>7</b>	5,5	467	23,3	9660,3
<b>8</b>	6	678	52,8	12561,9
<b>9</b>	6,5	834	72,3	18467,1
<b>ДСП</b>	6,5	234	18,3	2467,1

марки				
П-А				

С целью определения роли границ раздела «матрица-древесина» в механической прочности ДПК методом электронной сканирующей микроскопии была исследована микроструктура областей разрушения образцов, подвергнутых механической деформации (рисунок 13).

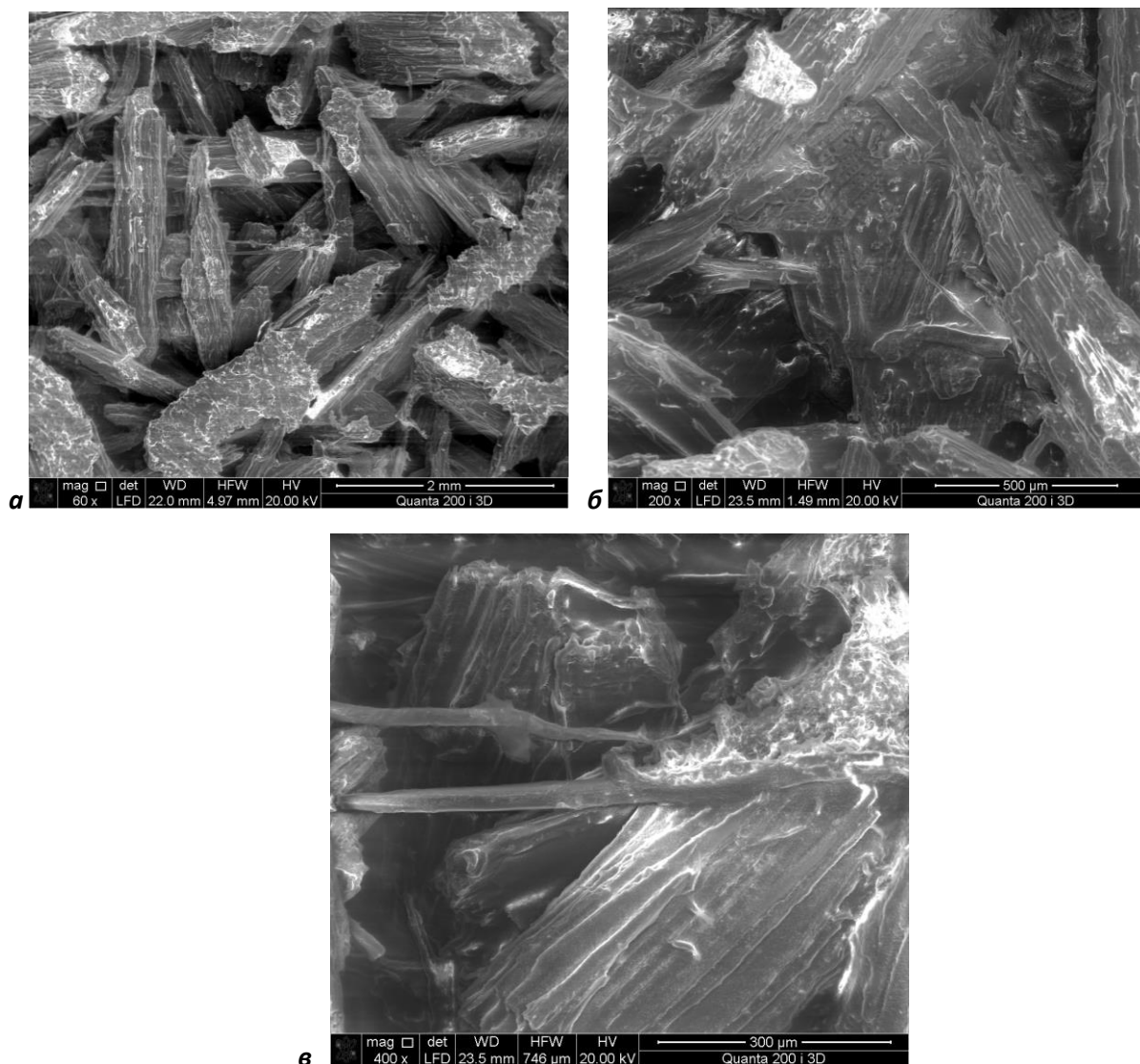
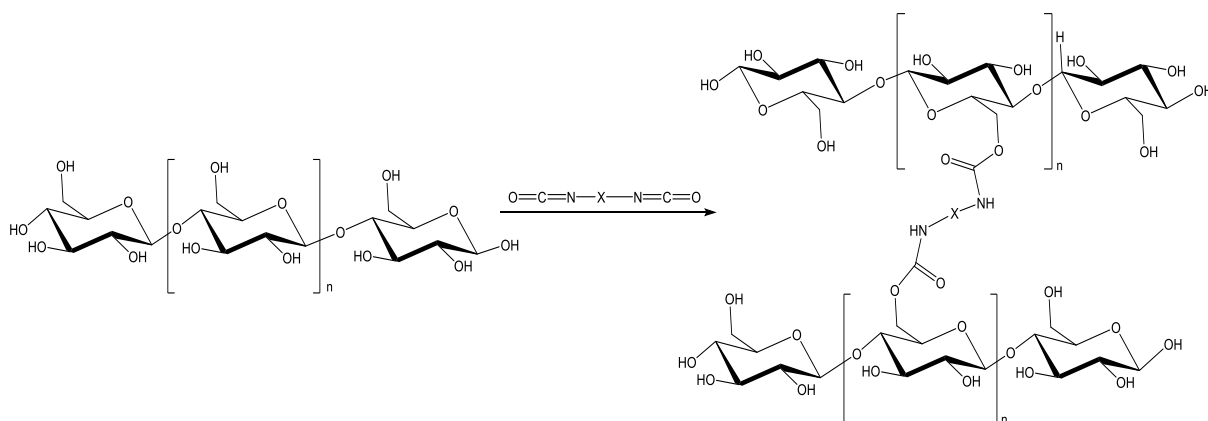


Рисунок 13 – РЭМ-изображения областей разрушения исследуемых образцов ДПК, полученных с помощью двухлучевого растрового электронного микроскопа Quanta 200i 3D (FEI) (а – при 60 кратном; б – при 200 кратном увеличении, в – при 400 кратном увеличении).

Как видно на РЭМ-изображениях областей разрушения исследуемых образцов ДПК в зонах их разрушения присутствуют фрагменты древесных волокон, связанных полимерной матрицей, что указывает на достаточно высокую адгезионную прочность границ раздела «матрица-волокно». Можно сделать вывод, что между целлюлозными волокнами и изоцианатным связующим образуются прочные уретановые связи, что приводит к значительному увеличению прочности композитных материалов (рисунок 15)



Таким образом, изоцианатные связующие являются прекрасными компатибилизаторами для целлюлозных, и в том числе древесных, композитов, которые обладают хорошими прочностными характеристиками.

### 3 Экспериментальная часть

Твердотельные спектры ЯМР записаны на спектрометре JEOL JNM-ECX400 (9,39 Т, 100,5 МГц) в твердой фазе при комнатной температуре с применением техники кросс-поляризации (CPMAS) со скоростью вращения 10 кГц в 7 мм роторах из диоксида циркония. Магический угол вращения образца (MAS) определяли при скорости вращения 10 кГц. Все MAS эксперименты проводились при комнатной температуре; протонную развязку осуществляли с помощью двойной импульсной модуляцией фазы (TRPM). При регистрации спектров  $^{13}\text{C}$  MAS ЯМР использовали роторно-синхронизацию последовательности эха (RSE) или один импульс возбуждения (SP) на ларморовской частоте 100,6 МГц. Для оптимизации процесса регистрации спектра было подобрано время релаксации ядер углерода. Длительность импульса для угла  $90^\circ$  составила 6 мс, а для  $180^\circ$  – 12 мс, общее количество сканов 256. Спектры ЯМР обрабатывались с помощью программы ACD/NMR Processor Academic Edition, Ver. 12.01 [23].

Спектры ИК записаны ИК-фурье-спектрофотометре ИнфраЛЮМ ФТ-02 в таблетках KBr. Обработка ИК спектров осуществлялась с помощью программного комплекса Спектралюм [24] и SpectraGryphv. 1.1.1 [25].

Механические испытания на разрыв проводились на универсальной испытательной машины Shimadzu Autograph AG-X Series со скоростью 2 мм/мин [20]. Обработка результатов проводилась с помощью программного комплекса TRAPEZIUM X [21].

Сканирующая зондовая микроскопия полимеров проводилась на многофункциональном двухлучевом растровом электронном микроскопе Quanta 200i 3D (FEI) с интегрированной системой фокусированного ионного пучка для структурной диагностики.

### **3.1 Методика обработки макулатуры**

Измельченные образцы макулатуры (~5×5 мм) выдерживали в течение суток в дистиллированной воде, после чего в течение 30 мин проводили разволокнение массы при комнатной температуре с помощью гидроразбивателя турбулентного типа. Мацерацию полученной волокнистой суспензии проводили при обработке 5% водным раствором NaOH при постоянном перемешивании при 80-90 °С в течение 2 ч, после чего промывали дистиллированной водой до нейтральной pH. Отбеливание проводили 3% раствором H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при интенсивном перемешивании в течение 20 мин при 25 °С. После окончания отбеливания образцы отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до полного удаления перекиси водорода и сушили на воздухе.

### **3.2 Методика получения целлюлозно-полиуретанового композита**

Образцы ЦПК были изготовлены путем пропитки измельченной целлюлозы раствором диизоцианата в этилацетате. В обрезок полипропиленовой трубки с размерами  $l = 100$  мм,  $D_{\text{внешний}} = 20$  мм,  $D_{\text{внутренний}} = 16,2$  мм набивали ~4,1-4,6 г бумаги и пропитывали раствором соответствующего диизоцианата в этилацетате объемом 10 мл в соответствии с количествами, указанными в таблице 6.

Таблица 6 – Массовые соотношения исходных веществ для получения ЦПК

Масса бумаги, г	Изоцианат	Массовая доля изоцианата (%)
4,5	А	60
4,3	А	30
4,6	А	15
4,1	В	60
4,3	В	30
4,6	В	15
4,1	С	60
4,3	С	30
4,6	С	15

Полученные образцы выдерживали при комнатной температуре: 2 дня с закрытыми концами трубок и 5 дней с открытыми концами, для того чтобы испарился растворитель. Затем образец ЦПК выталкивали из формы и еще 5 дней кондиционировали при комнатной температуре. После чего образец подвергали механическим испытаниям на универсальной испытательной машине Shimadzu Autograph AG-X Series.

### **3.3 Методика получения древесно-полиуретанового композита (ДПК)**

Образцы ДПК были изготовлены методом таблетирования. Таблетирование – это процесс холодного прессования, при котором пресс-материал (пресс-порошок) загружается в матрицу и сдавливается пуансонами, один из которых был неподвижным (рис. 14). -

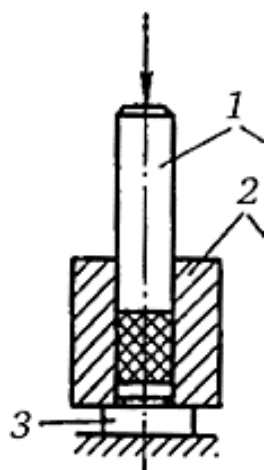


Рисунок 14 – Схема таблетирования: 1 – прессующий пуансон, 2 – матрица; 3 – неподвижный пуансон (поддон).

В матрицу помещали ~4,1-4,6 г древесных опилок, послойно пропитывая раствором диизоцианата в этилацетате объемом 5 мл слегка спрессовывая. Количества исходных материалов представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Массовые соотношения для получения ДПК

Масса опилок, г	Изоцианат	Массовая доля изоцианата (%)
4,5	1	10
4,3	1	20
4,6	1	30
4,5	2	10
4,6	2	20
4,6	2	30
4,5	3	10
4,7	3	20
4,6	3	30

При помещении всей массы реагентов, исходные материалы спрессовывали при давлении 10 т в течении 5 суток.

Затем образец выдавливали из матрицы, 5 дней кондиционировали при комнатной температуре. После чего подвергали механическим испытаниям на универсальной испытательной машине Shimadzu Autograph AG-X Series.

### **3.4 Методика проведения механических испытаний на растяжение**

Механические свойства полученных композитов определяли с помощью универсальной испытательной машины Shimadzu Autograph AG-X Series [20] на цилиндрических образцах. Образец нагружался со скоростью деформации 2 мм/мин ( $\sim 3 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ) до разрыва. В результате испытаний определяли модуль упругости, предельное напряжение в точке разрыва. Процесс нагружения и обработка полученных данных производилась с использованием программного обеспечения Trapezium [21].

### **3.5 Методика проведения механических испытаний на сжатие**

Испытание на сжатие заключается в деформировании образца в условиях однородного и одноосного напряженного состояния до разрушения. Для испытаний на сжатие использовали цилиндрические образцы с  $H = 20$  мм,  $D = 15$  мм. Торцы образцов тщательно шлифовались.

При испытании на сжатие образец из исследуемого материала подвергали непрерывному плавному деформированию до разрушения.

В процессе нагружения образца сжимающими силами его высота уменьшается, а диаметр увеличивается, причем по высоте образца его диаметр увеличивается неравномерно.



В результате испытаний определяли модуль упругости, предельное напряжение в точке разрыва. Процесс нагружения и обработка полученных данных производилась с использованием программного обеспечения Trapezium [21].

### **3.6 Методика проведения электронной сканирующей микроскопии**

Исследование проводилось на растровом электронном микроскопе Quanta 200 i 3D FEI с системой энергодисперсионного микроанализа с возможностью трёхмерной реконструкции объектов, визуализации и модификации объектов, электронным и сфокусированным ионным пучками.

Исследования микроструктуры и структурных особенностей проводили при различных увеличениях при ускоряющем напряжении 20 кВ в режиме низкого вакуума (~ 60 Па), для минимизации зарядки поверхности образцов.

Исследования элементного состава образцов проводились методом микрорентгеноспектрального анализа, с использованием энергодисперсионного кремневого дрейфового детектора ApolloX, с разрешением от >131 эВ, для линии MnK при 100000 имп/с.

### **3.7 Исследование водопоглощения и набухания композиционных материалов**

Оценка водопоглощения и набухания ЦПК производилась в соответствии с ГОСТом 4650-80 (Пластмассы. Методы определения водопоглощения) [27]. Были взяты цилиндрические образцы со стороной, равной  $(20 \pm 1)$  мм, и диаметром 16 мм. Поверхность срезов была гладкой. Применялось следующее оборудование: жидкостный термостат с

погрешностью регулирования температуры  $\pm 1,0^{\circ}\text{C}$ , типа ТС-16, эксикатор по ГОСТ 25336, измерительный прибор для определения размеров образца (длины, толщины) с погрешностью измерения не более 0,1 мм, дистиллированная вода по ГОСТ 6709, оксид фосфора (V), лабораторные весы общего назначения по ГОСТ 24104 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г.

Перед испытанием образцы высушивали при  $(50\pm 2)^{\circ}\text{C}$  в течение  $(24\pm 1)$  ч, а затем охлаждали в эксикаторе над осушителем ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) при  $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$ . После охлаждения образцы извлекали из эксикатора, взвешивали, измеряли длину и диаметр. После этого, образцы погружали в дистиллированную воду и выдерживали при  $(23\pm 2)^{\circ}\text{C}$  в течение  $(24\pm 1)$  ч. Затем образцы извлекали из воды, протирали чистой сухой тканью и снова взвешивали и измеряли по длине, ширине и толщине. Массовую долю воды, поглощенную образцом, в процентах, вычисляли по формуле (1):

$$x = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где  $m_1$  – масса образца перед погружением в воду,  $m_2$  – масса образца после извлечения из воды.

Набухание по длине, ширине и толщине образцов в процентах, вычисляли по формуле (2):

$$\alpha = \frac{x_2 - x_1}{x_1} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $x_1$  – значения перед погружением в воду,  $x_2$  – значения после извлечения из воды.

Результаты проведенных испытаний представлены в таблице 3 обсуждения результатов.

## ВЫВОДЫ

1. Получены полимерные композиционные материалы на основе бумажной целлюлозы, полученной из макулатурного сырья, и диизоцианатов: Desmodur H, Desmodur I, Desmodur IL 1351.

2. Исследованы механические свойства полученных композиционных материалов при растяжении на разрыв и сжатии до разрушения. Показано, что полученные материалы обладают хорошей прочностью, превосходящей прочность аналогичных промышленно выпускаемых минералловатных и древесностружечных плит.

3. Исследовано водопоглощение и набухание композитов. Обнаружено, что использование изоцианатного связующего для изготовления композитного материала на основе бумажной целлюлозы существенным образом уменьшает водопоглощение и набухание.

4. Полученные полимерные композиты были исследованы с помощью ИК спектроскопии и CP MAS ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии.

## Список использованных источников

- 1 Райт П. Полиуретановые эластомеры: пер. с англ. / П. Райт, А. Камминг. – Л.: Химия, 1973. – 304 с.; Heath R. Chapter 28 - Isocyanate-Based Polymers: Polyurethanes, Polyureas, Polyisocyanurates, and their Copolymers // Editor(s): M. Gilbert. - Brydson's Plastics Materials (Eighth Edition), Butterworth-Heinemann. – 2017. – P. 799-835.
- 2 Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. Уч. пос. / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин; Под ред. А.А. Берлина. - 3 изд., испр. - СПб.: Профессия, 2011. – 560 с.
- 3 Композиционные материалы: Справочник / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин и др.; Под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. – М.: Машиностроение, 1990. – 512 с.
- 4 Shahrourv M. Flexible magnetic polyurethane/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles as organic-inorganic nanocomposites for biomedical applications: Properties and cell behavior / [M. Shahrourv, M. S. Hoseinian, M. Ghollasi, et al.] // Materials Science and Engineering. – 2017. – Vol. 74. – P. 556-567.
- 5 Byung K. K. Morphology and properties of waterborne polyurethane/clay nanocomposites / [K. K. Byung, J.W. Seo, H.M. Jeong] // European Polymer Journal. – 2003. – Vol.39. – № 1. – P.85-91.
- 6 Kong X. Polyurethane nanocomposites incorporating biobased polyols and reinforced with a low fraction of cellulose nanocrystals / [X. Kong, L. Zhao, J. M. Curtis] // Carbohydrate Polymers. – Vol. 152. – 2016. – P. 487-495.
- 7 Xu. Y. Self-healing polyurethane/attapulgitite nanocomposites based on disulfide bonds and shape memory effect / [Y. Xu, D. Chen] // Materials Chemistry and Physics. – Vol. 195. – 2017. – P. 40–48.
- 8 Suresha B. Friction and dry slide wear of short glass fiber reinforced thermoplastic polyurethane composites / [B. Suresha] // Journal of Reinforced Plastics and Composites. – Vol. 29. – № 7. – P.1055–1061.

9 Hadjadj A. Effects of cellulose fiber content on physical properties of polyurethane based composites / [A. Hadjadj, O. Jbara, A. Tara, et al.] // Composite Structures. – Vol. 135. – 2016. – P. 217-223.

10. Otto G.P. Mechanical properties of a polyurethane hybrid composite with natural lignocellulosic fibers / [G. P. Otto, M. P. Moisés, G. Carvalho, et al.] // Composites Part B: Engineering. – Vol. 110. – 2017. – P. 459–465.

11 Septevani A.A. The use of cellulose nanocrystals to enhance the thermal insulation properties and sustainability of rigid polyurethane foam / [A.A. Septevani, D.A.C. Evans, P.K. Annamalai, et al.] // Industrial Crops and Products. – Vol. 107. – 2017. – P. 114–121.

12 Lee M. Tunable softening and toughening of individualized cellulose nanofibers-polyurethane urea elastomer composites / [M. Lee, M. H. Heo, H.-H. Lee, et al.] // Carbohydrate Polymers. - Vol. 159. – 2017. – P. 125–135.

13 Rueda L. Isocyanate-rich cellulose nanocrystals and their selective insertion in elastomeric polyurethane / [L. Rueda, B. F. Arlas, Q. Zhou, et al.] // Composites Science and Technology. – Vol. 71. – 2011. – P. 1953-1960.

14 Cheng Z. Sustainable elastomers derived from cellulose, rosin and fatty acid by a combination of “graft from” RAFT and isocyanate chemistry / Z. Cheng, Y. Liu, D. Zhang, Ch. Lu, Ch. Wang, F. Xu, J. Wang, F. Chu // International Journal of Biological Macromolecules. – 2019. – Vol. 131. – P. 387-395.

15 Chauhan M. Effect of functionalized lignin on the properties of lignin–isocyanate prepolymer blends and composites / M. Chauhan, M. Gupta, B. Singh, A.K. Singh, V.K. Gupta // European Polymer Journal. – 2014. – Vol. 52. – P. 32-43.

16 Karmarkar A. Mechanical properties of wood–fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group / A. Karmarkar, S.S. Chauhan, J. M. Modak, M. Chanda // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. - 2007. – Vol. 38, Issue 2. – P. 227-233.

17 Gironès J. Blocked diisocyanates as reactive coupling agents: Application to pine fiber-polypropylene composites / J. Gironès, M.T.B. Pimenta, F. Vilaseca, A.J.F. Carvalho, P. Mutjé, A.A.S. Curvelo // Carbohydrate Polymers. – 2008. – Vol. 74, Issue 1. – P. 106-113.

18 Al-Oqla F.M. Investigating and predicting the performance deteriorations and trends of polyurethane bio-composites for more realistic sustainable design possibilities / F. M. Al-Oqla, Y.A. El-Shekeil // Journal of Cleaner Production. – 2019. – Vol. 222. – P. 865-870.

19 Вураско А.В. Технология получения, обработки и переработки бумаги и картона / А.В. Вураско, А.Я. Агеев, М.А. Агеев. – Екатеринбург, 2011. – 272 с.

20 Autograph AG-X Series: [Электронный ресурс]: – Режим доступа: <http://www.ssi.shimadzu.com/products/literature/Testing/C224-E045.pdf>.

21 Trapezium X. Materials Testing Software [Электронный ресурс]: – Режим доступа: <http://www.ssi.shimadzu.com/products/product.cfm?product=trape-ziumx>.

22 Кострюков С.Г. Определение степени замещения (DS) и молекулярного замещения (MS) простых эфиров целлюлозы методом твердотельной ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопии / С.Г. Кострюков, С.В. Арасланкин, П.С. Петров // Химия растительного сырья. – 2017. – №4. – С. 31–40.

23 ACD/NMR Processor Academic Edition [Электронный ресурс]: – Режим доступа: [http://www.acdlabs.com/resources/freeware/nmr\\_proc/](http://www.acdlabs.com/resources/freeware/nmr_proc/).

24 Спектралюм. Программа управления ИК спектрометром ИнфраЛЮМ ФТ [Электронный ресурс]: – Режим доступа: <http://www.lumex.ru>

25 Spectragryph – optical spectroscopy software. [Электронный ресурс]: – Режим доступа: <http://www.ffmpeg2.de/spectragryph/about.html>.

26 Разиньков Е.М. Миграция формальдегида из древесно-стружечных плит / Е.М. Разиньков // Лесотехнический журнал. – 2013. - № 4. – с. 117-125.

27 ГОСТ 4650-80. Пластмассы. Методы определения водопоглощения. МКС 83.080. ОКСТУ 2209. Разработчики: В.А. Попов, И.Н.

Павлов, Л.Д. Дерюгина. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета по стандартам от 18.12.80 N 5882.