

**В. В. Боброва, Н. Р. Прокопчук, С. А. Ефремов,
С. В. Нечипуренко, О. В. Стоянов**

ЭЛАСТОМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, НАПОЛНЕННЫЕ ПРОДУКТОМ ПЕРЕРАБОТКИ РИСА

Ключевые слова: рисовая шелуха, механоактивация, углерод, диоксид кремния, активность.

Рисовая шелуха представляет собой многотоннажный отход переработки риса. На ее долю приходится около 20 % от массы неочищенного риса. Предложенные способы использования рисовой шелухи достаточно разнообразны, хотя по ряду причин экономического, социального и экологического характера промышленные производства на основе предложенных технологий отсутствуют. В числе основных причин, ограничивающих внедрение разработанных технологий в промышленность, можно назвать то, что в основном все они предусматривают схему получения только одного продукта (неорганического или органического), что не всегда оправдано экономически, встречает ряд возражений с экологической точки зрения и т.д. В связи с этим актуальной задачей является разработка технологии переработки шелухи для получения углерод-кремнистого наполнителя (УКН) для резиновых смесей при производстве резинотехнических изделий и деталей автомобильных шин. На основании вышеизложенного перспективным является исследование применения УКН в качестве наполнителя для эластомерных композиций на основе синтетического изопренового каучука СКИ-3. Углерод-кремнистый наполнитель содержит как углеродную (35,0–60,0 ± 2,0 %), так и кремниевую (30,0–50,0 ± 2,0 %) фракции, а также примеси оксидов металлов различной природы. Анализ полученных результатов исследования воздействия механоактивированного углерод-кремнистого наполнителя на технологические свойства модельных эластомерных композиций на основе СКИ-3 показал, что введение исследуемых компонентов способствует увеличению вязкости по Муни резиновых смесей, по сравнению с промышленными наполнителями. Полная замена малоусиливающего технического углерода N772 приводит к незначительному (до 2 усл. ед.) снижению твердости по Шору А, увеличению (на 11 %) относительного удлинения при разрыве и снижению (на 12 %) условной прочности при растяжении. Результаты исследования показали, что продукты переработки риса можно использовать в эластомерных композициях различного назначения в качестве замены малоусиливающих марок технического углерода.

**V. V. Bobrova, N. R. Prokopchuk, S. A. Efremov,
S. V. Nechipurenko, O. V. Stoyanov**

ELASTOMER COMPOSITIONS FILLED WITH RICE PRODUCTS

Keywords: rice husk, mechanical activation, carbon, silicon dioxide, activity.

Rice husk is a large-tonnage waste from rice processing. It accounts for about 20 % of the mass of green rice. The proposed ways of using rice husks are quite diverse, although for a number of economic, social and environmental reasons there are no industrial production based on the proposed technologies. Among the main reasons limiting the introduction of the developed technologies into industry, one can name the fact that basically all of them provide for a scheme for obtaining only one product (inorganic or organic), which is not always justify economically, meets a number of objections from an environmental point of view, etc. In this regard, an urgent task is to develop a technology for processing husks to obtain carbon-silicon filler (CSF) for rubber compounds in the production of rubber products and car tire parts. Based on the foregoing, it is promising to study the use of CSF as a filler for elastomeric compositions based on synthetic isoprene rubber SKI-3. The carbon-siliceous filler contains both carbon (35.0–60.0 ± 2.0 %) and silicon (30.0–50.0 ± 2.0 %) fractions, as well as impurities of metal oxides of various nature. An analysis of the results of studying the effect of mechanically activated carbon-siliceous filler on the technological properties of model elastomeric compositions based on SKI-3 showed that the introduction of the studied components contributes to an increase in the Mooney viscosity of rubber compounds, compared with industrial fillers. The complete replacement of N772 low-reinforcing carbon black leads to a slight (up to 2 arb. units) decrease in Shore A hardness, an increase (by 11 %) in relative elongation at break, and a decrease (by 12 %) in nominal tensile strength. The results of the study showed that rice-processing products can be used in elastomeric compositions for various purposes as a replacement for low-reinforcing grades of carbon black.

Введение

Рисовая шелуха является перспективным возобновляемым сырьем для производства широкого спектра органических (биомасло [1, 2], биоэтанол [3], целлюлоза [4] и другие [5–7]) и неорганических продуктов, включая кремний и углеродсодержащие материалы (SiO_2 [8–10], SiC , Si_3N_4 и др.), а также пористых углеродсодержащих композитов и углеродных материалов [11–13]. Возможность производства такого разнообразия продуктов обусловлена специфическим составом сырья. Согласно литературным данным [14], рисовая шелуха содержит 50–60 % целлюлозы и гемицеллюлозы, 15–25 % лигнина и 13–29 % SiO_2 . Общее количество других

элементов и соединений не превышает 1–3 %, поэтому рисовую шелуху можно рассматривать как природный композит, состоящий из биополимерной матрицы и армирующей фазы кремнезема.

Рисовая шелуха, как и другие натуральные волокна, может быть использована в качестве армирующего наполнителя в полимерных композитах, однако ее полноценному применению препятствует специфическая твердая поверхность кремнезема с высоким содержанием кремния и небольшой насыпной плотностью [15]. Кроме того, подобно другим лигноцеллюлозным волокнам, рисовая шелуха имеет гидрофильную поверхность и очень высокое влагопоглощение, что может приводить к

нестабильности размеров и короткому сроку службы изделий, содержащих рисовую шелуху [16].

Пористые углеродные материалы обычно получают из рисовой шелухи путем их карбонизации в инертной среде с последующей физической либо химической активацией продукта [13]. В зависимости от температуры карбонизации, образуется зола с различным соотношением кремниевой и углеродной фракций. Ранее [17] были проведены исследования по изучению химического состава и структуры рисовой шелухи, которая подвергалась карбонизации в пиролизной печи при температуре 550–600 °С. Полученный материал - углерод-кремнистый наполнитель (УКН), содержит 47,26 % углерода, 50,38 % SiO₂ и 2,36 % примесей различных металлов. Также проводилась механоактивация УКН на планетарной и вибрационных мельницах с различным временем воздействия, в результате которой было выявлено увеличение удельной поверхности УКН [17].

Целью исследования является установление влияния процесса механоактивации УКН (на вибрационной и планетарной мельницах в течение различного времени воздействия от 1 до 5 мин) на технологические и физико-механические показатели модельных эластомерных композиций на основе каучука СКИ-3 в сравнении с синтетическим наполнителем марки N772.

Экспериментальная часть

Предварительная оценка усиливающего действия УКН в качестве наполнителя проводилась на модельных эластомерных композициях на основе каучука общего назначения СКИ-3 следующего состава, мас.ч.: каучук – 100,0; алътаск – 0,6; сера молотая – 1,0; гуанидин Ф – 3,0; оксид цинка – 5,0; стеариновая кислота – 2,0; наполнитель – 40,0. Изучение влияния УКН на основные показатели композиций проводилось в сравнении с резиновыми смесями, наполненными малоактивным техническим углеродом марки N772.

Определение пластоэластических свойств резиновых смесей проводилось на сдвиговом дисковом вискозиметре MV2000 согласно ГОСТ Р 54552-2011, исследование кинетики вулканизации – на реометре ODR2000 по ГОСТ 12535–84; упруго-прочностные свойства при растяжении определяли в соответствии с ГОСТ 270–75; твердость по Шору А по ГОСТ 263–75.

Результаты и их обсуждение

Применение в рецептурах эластомерных композиций наполнителей оказывает существенное влияние на пластоэластические свойства резиновых смесей. Для прогнозирования параметров переработки эластомерных композиций наибольший интерес представляет определение вязкости по Муни, которая в свою очередь характеризует энергоемкость технологического процесса переработки резиновых смесей и качество готовой продукции. Результаты исследования вязкости модельных резиновых смесей на основе СКИ-3, содержащих механоактивированный УКН, представлены на рис. 1 и 2.

Сравнительный анализ полученных данных показал, что применение в составе исследуемых модельных резиновых смесей механоактивированного УКН приводит к увеличению вязкости по Муни. Полученный характер изменения вязкости исследуемых композиций обусловлен перенасыщением эластомерной матрицы углеродсодержащими компонентами, что приводит к снижению подвижности сегментов макромолекул эластомерной матрицы, уменьшению ее сдвиговых деформаций, затруднению ее перемещения макромолекул друг относительно друга.

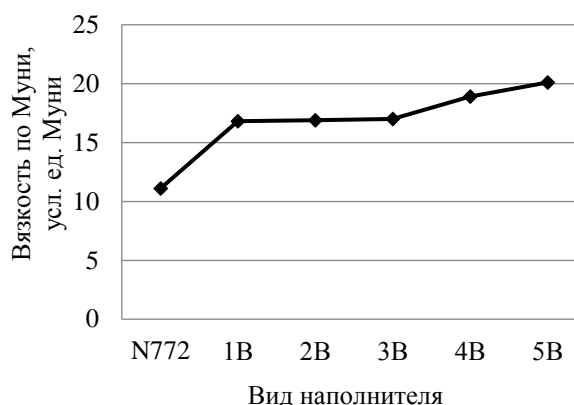


Рис. 1 – Вязкость по Муни модельных резиновых смесей, содержащих механоактивированный на вибрационной мельнице УКН

Fig. 1 – Mooney viscosity of model rubber mixtures containing carbon-silicon filler (CSF) mechanically activated on a vibrating mill

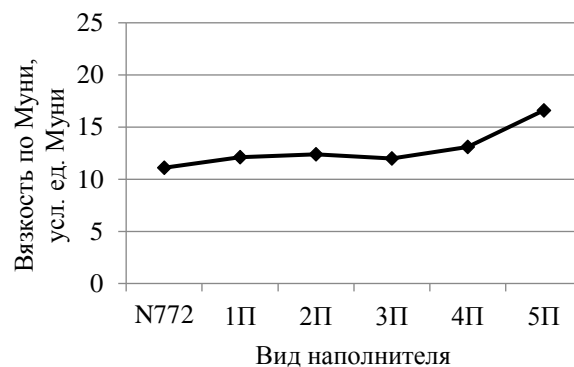


Рис. 2 – Вязкость по Муни модельных резиновых смесей, содержащих механоактивированный на планетарной мельнице УКН

Fig. 2 – Mooney viscosity of model rubber mixtures containing CSF mechanically activated on a planetary mill

В табл. 1 представлены кинетические параметры процесса вулканизации модельных эластомерных композиций на основе СКИ-3, наполненных механоактивированным УКН.

Таблица 1 - Кинетика вулканизации модельных резиновых смесей на основе SKI-3 (160°C×30 мин)

Table 1 - Kinetics of vulcanization of model rubber mixtures based on SKI-3 (160°C×30 min)

Вид наполнителя	M_L , дН·м	M_H , дН·м	t_{S2} , мин	$t_{c(50)}$, мин	$t_{c(90)}$, мин	R_v , дН·м/мин	ΔS , дН·м
1	2	3	4	5	6	7	8
N772	2,2	27,7	1,3	1,8	3,3	30,3	25,5
Активация поверхности УКН на вибрационной мельнице, мин							
1	2,4	29,2	1,2	1,6	4,8	27,5	26,8
2	2,4	30,1	1,2	1,6	4,5	28,2	27,7
3	2,4	29,8	1,3	1,7	4,7	27,6	27,4
4	2,6	29,9	1,4	1,6	4,5	28,1	27,3
5	2,7	30,0	1,5	1,7	4,6	28,3	27,3
Активация поверхности УКН на планетарной мельнице, мин							
1	2,2	30,5	1,6	1,5	4,6	28,3	28,3
2	2,2	30,9	1,9	1,4	4,7	27,6	28,7
3	2,3	32,4	2,1	1,6	4,4	28,1	30,1

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
4	2,5	31,4	2,1	1,5	4,5	28,2	28,9
5	2,6	31,1	2,0	1,6	4,5	28,1	28,5

Примечание: M_L – минимальный крутящий момент, дН·м; M_H – максимальный крутящий момент, дН·м; t_{S2} – время, за которое минимальный крутящий момент изменяется на 2 единицы, мин; t_{90} – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин; ΔS – разница между максимальным и минимальным крутящим моментом, дН·м

Формируемая в процессе вулканизации структура пространственной сетки вулканизатов является определяющим фактором, оказывающим влияние на прочностные свойства резин [19]. Результаты определения показателей пространственной сетки модельных резин на основе SKI-3 с механоактивированным УКН представлены в табл. 2.

Анализ представленных данных показал, что введение в модельные резиновые смеси на основе неполярного каучука механоактивированного на вибрационной мельнице УКН приводит к снижению плотности поперечного сшивания (ν) резин. В тоже время, применение УКН механоактивированного в течение 3 минут на планетарной мельнице увеличивает значение данного показателя на 8,3 %, что согласуется с результатами определения кинетических параметров исследуемых резиновых смесей и, вероятно, будет способствовать увеличению прочностных показателей резин, наполненных УКН.

Для оценки физико-механических показателей резин были определены условная прочность при растяжении (f_p), относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) до старения и твердость по Шору А эластомерных композиций на основе SKI-3, содержащих в своем составе механоактивированный УКН (табл. 3).

Установлено, что применение исследуемого УКН в составе модельных эластомерных композиций на основе SKI-3 с увеличением времени механоактивации до 3 минут приводит к повышению упруго-прочностных свойств вулканизатов и

твердости по Шору А. Дальнейшее увеличение времени воздействия снижает данные показатели, что обусловлено агломерацией частиц УКН под действием температуры, которая возникает при длительном процессе механоактивации исследуемого наполнителя.

Таблица 2 - Показатели пространственной сетки модельных резин на основе SKI-3 с механоактивированным УКН

Table 2 - Spatial grid indices of model rubbers based on SKI-3 with mechanically activated CSF

Вид наполнителя	M_c , кг/моль	$n \cdot 10^{-20}$, см ³	$\nu \cdot 10^4$, моль/с м ³
N772	4345	1,3	2,2
Активация поверхности УКН на вибрационной мельнице, мин			
1	5603	1,0	1,6
2	5542	1,0	1,6
3	4874	1,2	1,9
4	4986	1,1	1,7
5	4954	1,1	1,7
Активация поверхности УКН на планетарной мельнице, мин			
1	4825	1,2	1,9
2	4220	1,3	2,2
3	3971	1,4	2,4
4	4150	1,4	2,3
5	4204	1,3	2,2

Примечание: M_c – средняя молекулярная масса отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями, кг/моль; n – количество поперечных связей в 1 см³ вулканизата, см³; ν – плотность поперечного сшивания, моль/см³

Таблица 3 - Упруго-прочностные свойства модельных резин на основе SKI-3 с механоактивированным УКН

Table 3 - Elastic strength properties of model rubbers based on SKI-3 with mechanically activated CSF

Вид наполнителя	f_e , %	f_p , МПа	Твердость по Шору А, усл. ед.
N772	620	12,5	49
Активация поверхности УКН на вибрационной мельнице, мин			
1	630	9,4	40
2	630	9,8	42
3	650	10,7	45
4	650	10,1	44
5	640	10,0	44
Активация поверхности УКН на планетарной мельнице, мин			
1	660	9,8	41
2	670	10,0	45
3	700	11,0	47
4	680	10,7	46
5	680	10,2	45

Сравнительный анализ физико-механических характеристик исследуемых эластомерных

композиций показал, что УКН, механоактивированный в течение 3 минут на планетарной мельнице, может быть использован для частичной и/или полной замены малоусиливающих марок технического углерода ввиду незначительного (до 2 усл. ед.) снижения значения твердости по Шору А, увеличения (на 11 %) относительного удлинения при разрыве и некоторому снижению (на 12 %) условной прочности при растяжении.

Выводы

Таким образом, в ходе исследований установлено, что оптимальным способом механоактивации исследуемого углерод-кремнистого продукта является переработка на планетарной мельнице в течение 3 минут, что позволяет не только сохранять на требуемом уровне основные физико-механические характеристики эластомерных композиций, наполненных синтетическим наполнителем, но и увеличивать стойкость резиновых смесей к подвулканизации и эластические показатели вулканизатов.

Литература

1. W.N.R.W. Isahak, M.W.M. Hisham, M.A. Yarmo, T.Y. Hin, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 8, 5910-5923 (2012);
2. G. Xiujuan, W. Shurong, W. Qi, G. Zuogang, L. Zhongyang, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **19**, 1, 116-121 (2011);
3. E.P. Dagnino, E.R. Chamorro, S.D. Romano, F.E. Felissia, M.C. Area, *Industrial Crops and Products*, **42**, 363-368 (2013);
4. S.M.L. Rosa, N. Rehman, M.I.G. de Miranda, S.M.B. Nachtigall, C.I.D. Bica, *Carbohydrate Polymers*, **87**, 1131-1138 (2012);
5. H. Zhang, X. Zhao, X. Ding, H. Lei, X. Chen, D. An, Y. Li, Z. Wang, *Bioresource Technology*, **101**, 4, 1263-1267 (2009);
6. R. Suxia, X. Haiyan, Z. Jinling, L. Shunqing, H. Xiaofeng, L. Tingzhou, *Carbohydrate Research*, **359**, 1-6 (2012);
7. N. Bansal, R. Tewari, R. Soni, S.K. Soni, *Waste Management*, **32**, 7, 1341-1346 (2012);
8. F. Adam, J.N. Appaturi, A. Iqbal, *Catalysis Today*, **190**, 1, 2-14 (2012);
9. X. Ma, B. Zhou, W. Gao, Y. Qu, L. Wang, Z. Wang, Y. Zhu, *Powder Technology*, **217**, 497-501 (2012);
10. S. Chandrasekhar, P.N. Pramada, P. Raghavan, K.G. Satyanarayana, T.N. Gupta, *Journal of Material Science Letters*, **21**, 1245-1247 (2002);
11. P.M. Yeletsky, V.A. Yakovlev, M.S. Mel'gunov, V.N. Parmon, *Microporous and Mesoporous Materials*, **121**, 34-40 (2009);
12. P.M. Eletsii, V.A. Yakovlev, V.V. Kaichev, N.A. Yazykov, V.N. Parmon, *Kinetics and Catalysis*, **49**, 305-312 (2008);
13. P.M. Eletsii, V.A. Yakovlev, V.B. Fenelonov, V.N. Parmon, *Kinetics and Catalysis*, **49**, 708-719 (2008);

14. Г.К. Никонов, Л.Ф. Бурковская, Н.А. Артамонова, Г.Л. Челохсаева, *Гидролизная и лесохимическая промышленность*, **7**, 18-19 (1990);
15. N. Bisht, P. Gope, *Int. J. Eng. Res. Appl.*, **5**, 123-128 (2015);
16. N. Chand, P.M. Sharma, *Wear*, **269**, 847-853 (2010);
17. В.В. Боброва, Н.Р. Прокопчук, С.А. Ефремов, С.В. Нечипуренко, *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*, **253**, 1, 89-95 (2022);
18. J. Kruželák, R. Sýkora, I. Hudec, *Chemical Papers*, **70**, 1533-1555 (2016);
19. J.E. Mark, E. Burak, F.R. Eirich, *Science and Technology of Rubber*. Academic Press, San Diego, 2005. 768 p.

References

1. W.N.R.W. Isahak, M.W.M. Hisham, M.A. Yarmo, T.Y. Hin, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 8, 5910-5923 (2012);
2. G. Xiujuan, W. Shurong, W. Qi, G. Zuogang, L. Zhongyang, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **19**, 1, 116-121 (2011);
3. E.P. Dagnino, E.R. Chamorro, S.D. Romano, F.E. Felissia, M.C. Area, *Industrial Crops and Products*, **42**, 363-368 (2013);
4. S.M.L. Rosa, N. Rehman, M.I.G. de Miranda, S.M.B. Nachtigall, C.I.D. Bica, *Carbohydrate Polymers*, **87**, 1131-1138 (2012);
5. H. Zhang, X. Zhao, X. Ding, H. Lei, X. Chen, D. An, Y. Li, Z. Wang, *Bioresource Technology*, **101**, 4, 1263-1267 (2009);
6. R. Suxia, X. Haiyan, Z. Jinling, L. Shunqing, H. Xiaofeng, L. Tingzhou, *Carbohydrate Research*, **359**, 1-6 (2012);
7. N. Bansal, R. Tewari, R. Soni, S.K. Soni, *Waste Management*, **32**, 7, 1341-1346 (2012);
8. F. Adam, J.N. Appaturi, A. Iqbal, *Catalysis Today*, **190**, 1, 2-14 (2012);
9. X. Ma, B. Zhou, W. Gao, Y. Qu, L. Wang, Z. Wang, Y. Zhu, *Powder Technology*, **217**, 497-501 (2012);
10. S. Chandrasekhar, P.N. Pramada, P. Raghavan, K.G. Satyanarayana, T.N. Gupta, *Journal of Material Science Letters*, **21**, 1245-1247 (2002);
11. P.M. Yeletsky, V.A. Yakovlev, M.S. Mel'gunov, V.N. Parmon, *Microporous and Mesoporous Materials*, **121**, 34-40 (2009);
12. P.M. Eletsii, V.A. Yakovlev, V.V. Kaichev, N.A. Yazykov, V.N. Parmon, *Kinetics and Catalysis*, **49**, 305-312 (2008);
13. P.M. Eletsii, V.A. Yakovlev, V.B. Fenelonov, V.N. Parmon, *Kinetics and Catalysis*, **49**, 708-719 (2008);
14. G.K. Nikonov, L.F. Burkovskaya, N.A. Artamonova, G.L. Chelokhsaeva, *Hydrolysis and Forestry and Chemical Industry*, **7**, 18-19 (1990);
15. N. Bisht, P. Gope, *Int. J. Eng. Res. Appl.*, **5**, 123-128 (2015);
16. N. Chand, P.M. Sharma, *Wear*, **269**, 847-853 (2010);
17. V.V. Bobrova, N.R. Prokopchuk, S.A. Efremov, S.V. Nечипуренко, *Proceedings of BSTU. Ser. 2, Chemical Technology, Biotechnology, Geoecology*, **253**, 1, 89-95 (2022);
18. J. Kruželák, R. Sýkora, I. Hudec, *Chemical Papers*, **70**, 1533-1555 (2016);
19. J.E. Mark, E. Burak, F.R. Eirich, *Science and Technology of Rubber*. Academic Press, San Diego, 2005. 768 p.

© **В. В. Боброва** – асп. каф. полимерных композиционных материалов, Белорусский госуд. технол. университет, Республика Беларусь, lerik_bobrik94@mail.ru, **Н. Р. Прокопчук** – д. х. н., проф. каф. полимерных композиционных материалов, Белорусский государственный технологический университет, Республика Беларусь, engrrok@gmail.com, **С. А. Ефремов** – академик КазНАЕН, д.х.н., проф., зам. дир.а центра физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби МОН РК, Республика Казахстан, efremsa@mail.ru, **С. В. Нечипуренко** – ведущий научный сотрудник, к.т.н., ассоциированный профессор, зав. лаборатории композиционных материалов центра физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби МОН РК, Республика Казахстан, nechipunrenkos@mail.ru, **О. В. Стоянов** – д.т.н., профессор, директор Института полимеров, заведующий кафедрой ТИМ, КНИТУ.

© **V. V. Bobrova** – PhD-student, Department of Polymer Composite Materials (PCM), Belarusian State Technological University (BSTU), Republic of Belarus, e-mail: lerik_bobrik94@mail.ru, **N.R. Prokopchuk** – Doctor of Chemical Sciences, Professor, the PCM department, BSTU, Republic of Belarus, e-mail: nrrok@gmail.com, **S.A. Efremov** – Academician of KazNAEN, Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Deputy Director of the Center of Physico-Chemical Methods of Research and Analysis (PCMRA), Al-Farabi Kazakh National University (KNU), Republic of Kazakhstan, e-mail: efremsa@mail.ru, **S.V. Nечипуренко** – Leading Researcher, Candidate of Sciences (Technical Sci.), Associate Professor, Head of Laboratory of Composite Materials of the PCMRA Center, Al-Farabi KNU, Republic of Kazakhstan, e-mail: nechipunrenkos@mail.ru, **O.V. Stoyanov** – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Director of Institute of Polymers, Head of Plastics Technology Department.