

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

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ РИСА НА ДОЛЮ СВЯЗАННОГО ПОЛИМЕРА В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

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

В технологии изготовления резиновых смесей одним из важных параметров является количество связанного каучука, образующегося при любых условиях смешения. Этот показатель зависит, главным образом, от удельной поверхности наполнителя и возрастает с ее увеличением. В работе исследовано влияние углерод-кремнистого наполнителя (УКН) с различной степенью механоактивации поверхности на межфазные взаимодействия синтетических каучуков различной природы в модельных эластомерных композициях. В качестве основы резиновых смесей использовались бутадиен-нитрильный каучук БНКС-18АМН и синтетический изопреновый каучук СКИ-3. В качестве наполнителей использовались механоактивированный УКН и малоусиливающий технический углерод N772 (в качестве объекта сравнения). Для определения степени влияния исследуемых наполнителей на взаимодействие наполнителей с каучуками были проведены исследования по определению доли связанного полимера. Выявлено, что в модельных резиновых смесях большую степень связанного каучука обеспечивает УКН, механоактивированный на планетарной мельнице в течение 3 мин, который имеет размер частиц на уровне с малоусиливающим техническим углеродом N772 – 12 мкм и высокую удельную геометрическую поверхность 81 м²/г. Так, в смесях на основе полярного каучука БНКС-18АМН степень связанного каучука составляет 34 %, а на основе каучука общего назначения СКИ-3 – 33 %. Исходя из анализа полученных данных установлено, что механоактивированный на планетарной мельнице в течение 3 мин УКН позволяет получить степень связанного каучука аналогичную с использованием малоусиливающего технического углерода N772 – 34 % и 35 %, соответственно. Выявленный характер зависимости значения образования углерод-каучукового геля от времени механоактивации исследуемого наполнителя обусловлен изменением удельной поверхности частиц УКН.

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

INFLUENCE OF A FILLER BASED ON RICE PROCESSING PRODUCTS ON THE FRACTION OF BOUND POLYMER IN ELASTOMERIC COMPOSITIONS

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

In rubber compound technology one of the important parameters is the amount of bound rubber formed under any mixing conditions. This parameter mainly depends on the specific surface area of the filler and increases with its increase. The influence of carbon-silica filler (CSF) with different degrees of surface mechanoactivation on the interfacial interactions of synthetic rubbers of different nature in model elastomeric compositions was investigated in this work. Nitrile-butadiene rubber BNKS-18AMN and synthetic isoprene rubber SKI-3 were used as the basis of rubber compounds. Mechanically activated CSF and low-reinforcing carbon black N772 (as an object of comparison) were used as fillers. In order to determine the degree of influence of the fillers under study on the interaction of fillers with rubbers, studies were carried out to determine the proportion of bound polymer. It has been revealed that in the model rubber mixtures a high degree of bound rubber is provided by CSF, mechanically activated in a planetary mill for 3 min, which has a particle size on the level with low-reinforcing carbon black N772 of 12 μm and a high specific geometric surface area of 81 m²/g. Thus, in mixtures based on polar rubber BNKS-18AMN, the degree of bound rubber is 34 %, and on the basis of general-purpose rubber SKI-3 – 33 %. Based on the analysis of the data obtained, it was found that mechanically activated on a planetary mill for 3 min, the CSF allows obtaining the degree of bound rubber similar to the use of low-reinforcing carbon black N772 – 34 % and 35 %, respectively. The revealed nature of the dependence of the value of the formation of carbon-rubber gel on the time of mechanical activation of the studied filler is due to a change in the specific surface area of the CSF particles.

Введение

В настоящее время биокomпозиты в значительной степени используются в таких отраслях как автомобилестроение, строительство, резиновая промышленность. Одним из специфических классов стремительно развивающихся биокomпозитов являются экологически чистые материалы, в которых полимерная матрица на биологической основе усилена натуральными волокнами [1-6]. Причины такого быстрого роста обусловлены их низкой стоимостью, способностью к биологическому разложению, экологичностью, низкой плотностью, неабразивной природой и широким разнообразием типов волокон [7]. Применение волокон (например, рисовой шелухи) в рецептурах эластомерных композиций делает

полученные вулканизаты конкурентоспособными как с точки зрения свойств, так и с точки зрения окружающей среды.

Рисовая шелуха известна как сельскохозяйственный отход, и около 20 % этого материала может быть получено из общего количества риса в процессе помола. Как правило, химический состав рисовой шелухи состоит из 35 % целлюлозы, 25 % гемицеллюлозы, 20 % лигнина и 17 % золы (94 % диоксида кремния) по массе [8-10].

В большинстве стран-производителей риса большая часть шелухи, получаемой в результате переработки риса, либо сжигается, либо выбрасывается как отходы. При сжигании рисовой шелухи в окружающей атмосфере остается осадок, называемый золой рисовой шелухи (ЗРШ). Удаление

рисовой шелухи во время рафинирования риса создает проблему утилизации из-за меньшего коммерческого интереса [11]. Кроме того, обработка и транспортировка рисовой шелухи проблематичны из-за ее низкой плотности. ЗРШ представляет собой серьезную угрозу окружающей среде. Таким образом, коммерческое использование рисовой шелухи и ее золы является альтернативным решением проблемы утилизации [12].

Применение золы рисовой шелухи в той или иной отрасли промышленности существенно зависит от способа ее переработки. Ранее [13] были проведены исследования по изучению структуры и химического состава ЗРШ, которая подвергалась карбонизации в пиролизной печи в инертной среде при температуре 550-600 °С. Полученный дисперсный материал – углерод-кремнистый наполнитель (УКН) содержит 47,26 % углерода, 50,38 % SiO₂ и 2,36 % примесей различных металлов.

Целью данного исследования является изучение количества связанного каучука с УКН различной степени механоактивации в модельных эластомерных композициях на основе полярного каучука БНКС-18АМН и неполярного СКИ-3.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны рецептуры модельных эластомерных композиций на основе каучуков БНКС-18 и СКИ-3 (табл. 1).

Таблица 1 – Рецептуры модельных резиновых смесей

Table 1 – Recipes for model rubber mixtures

Наименование ингредиента	Содержание ингредиентов в резиновой смеси, мас. ч. на 100 мас. ч.	
	БНКС-18АМН	СКИ-3
СКИ-3	–	100,0
БНКС-18АМН	100,0	–
Стеариновая кислота	1,0	2,0
Оксид цинка	3,0	5,0
Альтакс	–	0,6
Сера молотая	1,7	1,0
УКН	40,0	40,0
Гуанидин Ф	–	3,0
Сульфенамид Ц	1,0	–

Образцами сравнения выступали модельные смеси на основе БНКС-18АМН и СКИ-3, наполненные малоусиливающим техническим углеродом марки N772.

Содержание связанного каучука определяли методом экстракции невулканизированной резиновой смеси в течение 24 ч при комнатной температуре в среде толуола. Образец резиновой смеси массой 1,0±0,25 г взвешивали на аналитических весах и помещали в бюксы с растворителем. По истечении времени эксперимента раствор с резиновой смесью отфильтровывали и помещали для удаления растворителя в термощкаф на 24 ч при температуре 60±1°С. Затем образец взвешивали. На основании полученных данных

проводили расчет количества связанного каучука. Связанным эластомером является нерастворимая фракция, которая получается после обработки невулканизированной смеси в течение 24-48 ч [14].

Результаты и их обсуждение

В результате смешения наполнителя и каучука, часть полимера связывается с наполнителем, что обуславливают физической адсорбцией, хемосорбцией, свободнорадикальными реакциями разорванных эластомерных цепей с активными центрами на поверхности наполнителя или с раздробленными агрегатами технического углерода, ионными реакциями (в случае бутилкаучука). В растворителе несвязанный каучук может быть экстрагирован, в то время как связанный полимер и наполнитель образуют однородную массу, которая значительно набухает, но не растворяется. Количество связанного каучука используется для оценки показателя активности наполнителя и увеличивается с повышением площади поверхности. Таким образом, данный показатель коррелирует со степенью усиления резиновой смеси [15].

В табл. 2 и 3 представлены результаты определения содержания связанного каучука в эластомерных композициях на основе полярного и неполярного каучуков, наполненных механоактивированным УКН.

Таблица 2 – Содержание связанного каучука в модельных эластомерных композициях на основе БНКС-18АМН

Table 2 – Bound rubber content in model elastomeric compositions based on BNKS-18AMN

Время активации наполнителя, мин	Содержание связанного каучука, %
N772	34
УКН	
Вибрационная мельница	
1	0
2	18
3	30
4	17
5	11
Планетарная мельница	
1	0
2	15
3	34
4	25
5	17

Результаты определения связанного каучука при использовании в эластомерных композициях исследуемого продукта с различным временем механоактивации поверхности показали, что композиции, содержащие УКН, механоактивированный в течение 1 мин на двух видах мельниц, полностью растворились в используемом растворителе, что может свидетельствовать об отсутствии прочных связей между наполнителем и каучуком на границе раздела двух фаз. Увеличение времени воздействия до 3 мин способствует увеличению значений связанного каучука за счет

уменьшения размера частиц до 12 мкм и увеличения площади поверхности УКН до 81 м²/г. Стоит отметить, что значения показателя связанного каучука эластомерных композиций как на основе БНКС-18АМН, так и СКИ-3, содержащих УКН механоактивированный на планетарной мельнице в течение 3 мин, фактически достигают значений аналогичного показателя эластомеров, наполненных малоусиливающим техническим углеродом марки N772. Выявленный характер зависимости значения образования углерод-каучукового геля от времени механоактивации исследуемого наполнителя обусловлен изменением удельной поверхности частиц УКН.

Таблица 3 – Содержание связанного каучука в модельных эластомерных композициях на основе СКИ-3

Table 3 – Bound rubber content in model elastomeric compositions based on SKI-3

Время активации наполнителя, мин	Содержание связанного каучука, %
N772	35
УКН	
Вибрационная мельница	
1	0
2	13
3	29
4	29
5	28
Планетарная мельница	
1	0
2	21
3	33
4	28
5	20

Выводы

Результаты исследований влияния механоактивированного УКН на образование связанного каучука являются следствием взаимодействия каучуков с наполнителем, поэтому его содержание рассматривается в качестве меры активности наполнителя. Выявлено, что с увеличением времени механоактивации до 3 мин формируется активная поверхность УКН, сравнимая с активностью коммерческого малоусиливающего технического углерода, что способствует в смесях на основе полярного каучука БНКС-18АМН получить степень связанного каучука до 34 %, а на основе каучука общего назначения СКИ-3 – до 33 %.

© **В. В. Боброва** – асп. каф. полимерных композиционных материалов, Белорусский госуд. технол. ун-тет, lerik_bobrik94@mail.ru, **Н. Р. Прокопчук** – д. х. н., проф. той же кафедры, nrprok@gmail.com, **С. А. Ефремов** – академик КазНАЕН, д.х.н., проф., зам. дир. центра физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби МОН РК, efremsa@mail.ru, **С. В. Нечипуренко** – вед. научн. сотrud., к.т.н., ассоциированный профессор, зав. лаб. композиционных материалов центра физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби МОН РК, Республика Казахстан, nechipurenkos@mail.ru, **О. В. Стоянов** – д.т.н., проф., зав. каф. ТПМ, КНИТУ

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

Литература

1. E. Zini, M. Scandola, *Polymer Composites*, **32**, 12, 1905-1915 (2011);
2. N.K. Gopalan, A. Duffrense, A. Gandini, M.N. Belgacem, *Biomacromolecules*, **4**, 1835-1842 (2003);
3. D.J. Kang, K. Pal, S.J. Park, D.S. Bang, J.K. Kim, *Materials and Design*, **31**, 2216-2219 (2010);
4. A. Pei, J.M. Malho, J. Ruokolainen, Q. Zhou, L.A. Berglund, *Macromolecules*, **44**, 11, 4422-4427 (2011);
5. S. Kanking, P. Niltui, E. Wimolmala, N. Sombatsompop, *Materials and Design*, **12**, 74-82 (2012);
6. B. Xue, X. Wang, L. Yu, B. Di, Z. Chen, Y. Zhu, X. Liu, *International Journal of Biological Macromolecules*, **145**, 410-416 (2020);
7. A. Ashori, *Bioresource Technology*, **99**, 4661-4667 (2008);
8. H.G.B. Premalal, H. Ismai, A. Baharin, *Polymer Testing*, **21**, 7, 833-839 (2002);
9. D.S. Chaudhary, M.C. Jollands, F. Cser, *Silicon Chemistry*, **1**, 4, 281-289 (2002);
10. N. Soltani, A. Bahrami, M.I. Pech-Canul, L.A. González, *Chemical Engineering Journal*, **264**, 899-935 (2015);
11. L. Sun, K. Gong, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **40**, 25, 5861-5877 (2001);
12. A. Kumar, K. Mohanta, D. Kumar, O. Parkash, *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, **2**, 10, 86-90 (2012);
13. 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);
14. И.Ю. Аверко-Антонович, Р.Т. Бикмуллин. *Методы исследования структуры и свойств полимеров*. КГТУ, Казань, 2002. 604 с.
15. C.M. Roland, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Second Edition), Elsevier, Oxford, 2001. P. 2475-2480

References

1. E. Zini, M. Scandola, *Polymer Composites*, **32**, 12, 1905-1915 (2011);
2. N.K. Gopalan, A. Duffrense, A. Gandini, M.N. Belgacem, *Biomacromolecules*, **4**, 1835-1842 (2003);
3. D.J. Kang, K. Pal, S.J. Park, D.S. Bang, J.K. Kim, *Materials and Design*, **31**, 2216-2219 (2010);
4. A. Pei, J.M. Malho, J. Ruokolainen, Q. Zhou, L.A. Berglund, *Macromolecules*, **44**, 11, 4422-4427 (2011);
5. S. Kanking, P. Niltui, E. Wimolmala, N. Sombatsompop, *Materials and Design*, **12**, 74-82 (2012);
6. B. Xue, X. Wang, L. Yu, B. Di, Z. Chen, Y. Zhu, X. Liu, *International Journal of Biological Macromolecules*, **145**, 410-416 (2020);
7. A. Ashori, *Bioresource Technology*, **99**, 4661-4667 (2008);
8. H.G.B. Premalal, H. Ismai, A. Baharin, *Polymer Testing*, **21**, 7, 833-839 (2002);
9. D.S. Chaudhary, M.C. Jollands, F. Cser, *Silicon Chemistry*, **1**, 4, 281-289 (2002);
10. N. Soltani, A. Bahrami, M.I. Pech-Canul, L.A. González, *Chemical Engineering Journal*, **264**, 899-935 (2015);
11. L. Sun, K. Gong, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **40**, 25, 5861-5877 (2001);
12. A. Kumar, K. Mohanta, D. Kumar, O. Parkash, *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, **2**, 10, 86-90 (2012);
13. V.V. Bobrova, N.R. Prokopchuk, S.A. Efremov, S.V. Nechipurenko, *Proceedings of BSTU. Ser. 2, Chemical Technology, Biotechnology, Geoecology*, **253**, 1, 89-95 (2022);
14. I.Y. Averk-Antonovich, R.T. Bikmullin. *Methods of research of structure and properties of polymers*. KSTU, Kazan, 2002. 604 p.
15. C.M. Roland, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* (Second Edition), Elsevier, Oxford, 2001. P. 2475-2480