

УДК 678.046.3

**В. В. Боброва<sup>1</sup>, Н. Р. Прокопчук<sup>1</sup>,  
С. А. Ефремов<sup>2</sup>, С. В. Нечипуренко<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет

<sup>2</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби

### **БИОКОМПОНЕНТ ДЛЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Основной целью данной работы являлось установление влияния углерод-кремнистого композита (УКК) в качестве нового биокомпонента промышленных рецептур эластомерных композиций на основные технологические и эксплуатационные характеристики вулканизатов. Объектами исследования выступали эластомерные композиции на основе полярного бутадиен-нитрильного каучука (БНКС-18) и комбинации синтетических неполярных каучуков СКИ-3 + СКД, содержащих УКК в различных дозировках. Исследование вязкости по Муни резиновых смесей на основе БНКС-18 показало, что УКК снижает данный показатель до 9,6%, в случае СКИ-3 + СКД вязкость по Муни возрастает до 5,8%. Определение кинетических параметров процесса вулканизации резиновых смесей выявило, что при введении УКК в резиновые смеси на основе БНКС-18 происходит увеличение времени достижения оптимума вулканизации, в то же время повышается стойкость резиновых смесей к преждевременной вулканизации. Результаты определения реологических параметров резиновых смесей на основе СКИ-3 + СКД, содержащих УКК, выявили незначительное изменение времени достижения оптимума вулканизации. Определение основных эксплуатационных характеристик исследуемых эластомерных композиций показало, что использование УКК в дозировках до 10 мас. ч. позволяет получать вулканизаты с заданным комплексом технических характеристик изделий.

**Ключевые слова:** углерод-кремнистый компонент, полярный каучук, комбинация неполярных каучуков, технологические свойства, эксплуатационные показатели, озонное старение, тепловое старение, износостойкость.

**Для цитирования:** Боброва В. В., Прокопчук Н. Р., Ефремов С. А., Нечипуренко С. В. Биокомпонент для эластомерных композиций // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 112–121. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-13.

**V. V. Bobrova<sup>1</sup>, N. R. Prokopchuk<sup>1</sup>,  
S. A. Efremov<sup>2</sup>, S. V. Nechipurenko<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Belarusian State Technological University

<sup>2</sup>Al-Farabi Kazakh National University

### **BIOCOMPONENT FOR ELASTOMERIC COMPOSITIONS**

The main purpose of this work was to establish the influence of carbon-silicon composite (CSC) as a new biocomponent of industrial formulations of elastomeric compositions on the main technological and operational characteristics of vulcanizates. The objects of the study were elastomeric compositions based on polar butadiene-nitrile rubber (BNKS-18) and a combination of synthetic nonpolar rubbers SKI-3 + SKD containing CSC in various dosages. A study of the viscosity according to the Muni of rubber mixtures based on BNKS-18 showed that the CSC reduces this indicator to 9.6%, in the case of SKI-3 + SKD, the viscosity according to the Muni will increase to 5.8%. The determination of the kinetic parameters of the vulcanization process of rubber mixtures revealed that when the CSC is introduced into rubber mixtures based on BNKS-18, the time to achieve the optimum vulcanization increases, at the same time, the resistance of rubber mixtures to premature vulcanization increases. The results of determining the rheological parameters of rubber mixtures based on SKI-3 + SKD containing CSC revealed an insignificant change in the time to achieve the optimum vulcanization. Determination of the main operational characteristics of the studied elastomeric compounds showed that the use of CSC in dosages up to 10 wt. h. allows to obtain vulcanizates with a given set of technical characteristics of products.

**Keywords:** carbon-silicon component, polar rubber, combination of non-polar rubbers, technological properties, performance indicators, ozone aging, thermal aging, wear resistance.

**For citation:** Bobrova V. V., Prokopchuk N. R., Efremov S. A., Nechipurenko S. V. Biocomponent for elastomeric compositions. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 1 (265), pp. 112–121. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-13 (In Russian).

**Введение.** Технический углерод широко применяется в качестве наполнителя в шинной и резиновой промышленности. Отличительным свойством наполнителя является его способность осуществлять физические взаимодействия с макромолекулами каучука, а также образовывать химические связи с резиновыми компонентами, тем самым обеспечивая прочность и долговечность материалу [1]. Однако получение технического углерода требует частичного сжигания углеводородного топлива (каменноугольных смол, тяжелых фракций нефти и т. д.) в условиях пониженного содержания кислорода. Это, в свою очередь, не только энергоемко, но и невозможно в долгосрочной перспективе в качестве источника сырья для получения технического углерода. Учитывая растущий интерес, направленный на использование возобновляемого сырья в промышленных процессах, появляется потребность разрабатывать альтернативные материалы, которые будут применяться в качестве наполнителей, либо новых компонентов для резин [2]. С недавних пор все большее внимание уделяется «зеленым» наполнителям и добавкам, которые получают из побочных продуктов различных отраслей промышленности, обладающих потенциальной возобновляемостью [3–5]. Применение наполнителей и добавок на биологической основе способствовало бы снижению зависимости от ископаемого топлива и переходу к устойчивой материальной основе для производства ингредиентов для эластомерных композиций.

Рисовая шелуха (РШ) является ценным природным ресурсом не только как источник кремнезема, но и как источник лигноцеллюлозного материала, который потенциально может быть применен для производства целого ряда ценных композитных продуктов [6]. После сжигания РШ получают золу рисовой шелухи (УКК), которая в основном состоит из аморфного кремнезема и остаточной сажи от неполного сгорания [7–9]. Количество данных компонентов варьируется в зависимости от условий горения. Ввиду того, что синтетическая сажа и диоксид кремния являются коммерческими наполнителями, использование УКК в качестве компонента резиновой смеси вызывает все больший интерес.

Ранее было изучено влияние частичной и полной замены малоусиливающего технического углерода марки N772 углерод-кремнистым наполнителем на структуру вулканизатов, основные физико-механические и эксплуатационные характеристики эластомерных композиций на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД, предназначенных для изготовления виброизоляторов. Применение УКК растительного происхождения в качестве замены промышленного технического углерода N772 приводит к снижению вязкости

эластомерных композиций, что в свою очередь сократит энергозатраты на переработку резиновых смесей; способствует повышению стойкости вулканизатов к преждевременной подвулканизации, к действию повышенных температур и озона; снижению относительной остаточной деформации сжатия вулканизатов.

**Основная часть.** Исследуемый УКК представляет собой смесь рисовой шелухи и стебля, измельченных на роторно-ножевой мельнице до фракции 5,0 мм. Далее данная смесь подвергалась процессу карбонизации в пиролизной печи без доступа кислорода при температуре 550–600°C.

Полученный дисперсный материал представляет собой компонент, содержащий как углеродную (47,26%), так и кремниевую (50,38%) фракции, и является готовым продуктом для использования в качестве нового ингредиента для эластомерных композиций [10].

Для установления влияния УКК, введенного в промышленные эластомерные композиции на основе полярного бутадиен-нитрильного каучука (БНКС-18) (табл. 1) и комбинации синтетических неполярных каучуков СКИ-3 + СКД (табл. 2), на пластичноэластические свойства резиновых смесей и эксплуатационные характеристики вулканизатов определяли: вязкость по Муни методом ротационной вискозиметрии в соответствии с ГОСТ Р 54552–2011 [11]; кинетические параметры вулканизации по ГОСТ 12535–84 [12]. Взаимодействие наполнителя с каучуком оценивали на основании расчетного показателя эффекта Пейна на приборе RPA 2000 согласно ASTM D6601–02 [13]. Упруго-прочностные показатели при растяжении исследуемых эластомерных композиций определяли в соответствии с ГОСТ 270–75 [14]. Стойкость резин к термическому старению в среде воздуха при температуре  $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$  в течение  $(72 \pm 1)$  ч для СКИ-3 + СКД, а для резин на основе БНКС-18 при температуре  $(125 \pm 2)^\circ\text{C}$  на протяжении  $(72 \pm 1)$  ч оценивали по ГОСТ 9.024–74 [15]. Твердость по Шору А определяли в соответствии с ГОСТ 263–75 [16]. Стойкость резин на основе БНКС к старению при статической деформации сжатия оценивали согласно ГОСТ 9.029–74 [17]. Стойкость композиций на основе БНКС к воздействию жидких агрессивных сред определяли по изменению массы образцов после выдержки в стандартной жидкости в соответствии с ГОСТ 9.030–74 (метод А) [18]. Стойкость резин на основе СКИ-3 + СКД к озонному старению проводили при статической деформации растяжения (10%) в среде азонированного воздуха при заданных концентрации азота  $((5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}\%)$  и температуре  $50^\circ\text{C}$  согласно ГОСТ 9.026–74 [19]. Испытания по определению сопротивления истиранию резин на основе БНКС-18 выполняли по ГОСТ 12251–77 [20].

Таблица 1  
Рецептура эластомерных композиций  
на основе БНКС-18

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов, мас. ч. / 100 мас. ч. каучука
БНКС-18 АМН	100,00
Сера	2,60
Ускорители вулканизации	2,45
Белила цинковые	5,00
Противостарители	2,00
Наполнитель N550	90,00
Пластификатор	35,00
Стеариновая кислота	1,00
УКК <sub>x</sub>	5,00–20,00
<i>Итого</i>	238,05–258,05

Примечание. УКК<sub>5</sub> – 5,00 мас. ч.; УКК<sub>10</sub> – 10,00 мас. ч.; УКК<sub>15</sub> – 15,00 мас. ч.; УН<sub>20</sub> – 20,00 мас. ч.

Таблица 2  
Рецептура эластомерных композиций  
на основе СКИ-3 + СКД

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов, мас. ч. / 100 мас. ч. каучука
СКИ-3	75,00
СКД	25,00
Сера	2,25
Ускорители вулканизации	0,60
Белила цинковые	45,50
Антискорчинг	0,80
Противостарители	5,20
Наполнители:	
– N220	40,00
– N772	40,00
Стеариновая кислота	2,00
УКК <sub>x</sub>	5,00–20,00
<i>Итого</i>	236,35–256,35

Примечание. УКК<sub>5</sub> – 5,00 мас. ч.; УКК<sub>10</sub> – 10,00 мас. ч.; УКК<sub>15</sub> – 15,00 мас. ч.; УН<sub>20</sub> – 20,00 мас. ч.

Использование в рецептурах эластомерных композиций новых компонентов может оказывать значительное влияние на пластоэластические свойства резиновых смесей. Вязкость по Муни является одним из важнейших показателей перерабатываемости резиновых смесей и качества готовой продукции. В табл. 3 и 4 представлены результаты определения вязкости по Муни промышленных резиновых смесей на основе БНКС-18 и СКИ-3 + СКД соответственно с исследуемым компонентом УКК.

Сравнительный анализ полученных данных показал, что с увеличением содержания УКК в резиновой смеси на основе БНКС-18 начальная вязкость  $M_{\max}$  повышается, однако остается ниже

вязкости композиции, не содержащей УКК (табл. 3). Установленный характер изменения  $M_{\max}$  обусловлен способностью УКК оказывать влияние на взаимодействие частиц наполнителя друг с другом [21]. Результаты исследований начальной вязкости резиновых смесей на основе СКИ-3 + СКД свидетельствуют о повышении данного показателя при увеличении содержания УКК в эластомерной композиции в сравнении с промышленной резиновой смесью. Вероятно, это связано с перенасыщением эластомерной матрицы углеродсодержащими компонентами, что приводит к снижению подвижности сегментов макромолекул эластомерной матрицы, уменьшению ее сдвиговых деформаций, затруднению перемещения макромолекул друг относительно друга.

Таблица 3  
Вязкость резиновых смесей  
на основе БНКС-18

Шифр компонента	Начальная вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни	Вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни
Без компонента	144,7	64,4
УКК <sub>5</sub>	116,9	58,2
УКК <sub>10</sub>	119,4	59,8
УКК <sub>15</sub>	126,1	64,1
УКК <sub>20</sub>	140,7	64,3

Таблица 4  
Вязкость резиновых смесей  
на основе СКИ-3 + СКД

Шифр компонента	Начальная вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни	Вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни
Без компонента	109,6	70,5
УКК <sub>5</sub>	112,7	74,2
УКК <sub>10</sub>	125,0	73,7
УКК <sub>15</sub>	117,3	74,6
УКК <sub>20</sub>	114,3	74,3

Установлено, что применение УКК в дозировках 5,00 и 10,00 мас. ч. вызывает некоторое снижение (на 7,1–9,6%) вязкости по Муни резиновых смесей на основе полярного каучука. Исключение составляет введение в резиновые смеси 15,00 и 20,00 мас. ч. УКК – значения показателя вязкости сохраняются на уровне образцов сравнения без исследуемого компонента. В случае комбинации неполярных каучуков использование УКК незначительно увеличивает (до 5,8%) вязкость по Муни резиновых смесей. Полученный

характер изменения вязкости резиновых смесей, вероятно, связан с различной полярностью каучуков и химическим составом поверхности исследуемого компонента.

Диспергирование наполнителей и компонентов резиновой смеси имеет решающее значение и часто является проблемой для производителей резинотехнических изделий. Измерение эффекта Пейна резиновых смесей можно использовать для контроля качества диспергирования наполнителей для разработки и контроля процесса. Эффект Пейна представляет собой уменьшение комплексного динамического модуля ( $G'$ ) наполненной сшитой эластомерной системы с увеличением амплитуды деформации. Величина эффекта Пейна измеряется как разница между верхним ( $G'_\infty$ ) и нижним ( $G'_0$ ) значением модуля сдвига. Низкое значение эффекта Пейна указывает на лучшее взаимодействие наполнителя и каучука, а высокое значение говорит о лучшем взаимодействии частиц наполнителя друг с другом.

В табл. 5 и 6 представлены результаты определения модулей сдвига в резиновых смесях на основе БНКС-18 и СКИ-3 + СКД соответственно.

Таблица 5  
Модули сдвига эластомерной матрицы на основе БНКС-18

Шифр компонента	$G'_0$ , кПа	$G'_\infty$ , кПа	$G'$ , кПа
Без компонента	610,3	682,4	72,1
УКК <sub>5</sub>	425,4	486,8	61,4
УКК <sub>10</sub>	505,2	572,1	66,9
УКК <sub>15</sub>	601,7	673,6	71,9
УКК <sub>20</sub>	654,4	731,4	77,0

Примечание.  $G'_0$  – модуль эластичности при 1%, кПа;  $G'_\infty$  – модуль сдвига при 100%, кПа;  $G'$  – комплексный динамический модуль, кПа.

Таблица 6  
Модули сдвига эластомерной матрицы на основе СКИ-3 + СКД

Шифр компонента	$G'_0$ , кПа	$G'_\infty$ , кПа	$G'$ , кПа
Без компонента	1811,5	1930,1	118,6
УКК <sub>5</sub>	1810,1	1926,6	116,5
УКК <sub>10</sub>	1797,4	1910,9	113,5
УКК <sub>15</sub>	1511,6	1623,0	111,4
УКК <sub>20</sub>	1568,6	1680,1	111,5

Примечание.  $G'_0$  – модуль эластичности при 1%, кПа;  $G'_\infty$  – модуль сдвига при 100%, кПа;  $G'$  – комплексный динамический модуль, кПа.

Определено, что использование УКК в составе эластомерных композиций на основе БНКС в дозировках до 15,00 мас. ч. способствует снижению комплексного динамического модуля до 14,8%, при введении 20,00 мас. ч. УКК  $G'$  увеличивается на 6,7%.

В случае использования УКК в эластомерных композициях на основе комбинации каучуков выявлено незначительное снижение (на 6,1%) комплексного динамического модуля вне зависимости от вводимой дозировки УКК. Полученные данные коррелируют с результатами по определению начальной вязкости резиновых смесей. В то же время установленный характер изменения  $G'$  может быть связан с адсорбционной теорией, которая гласит, что чем мельче частицы и выше структурность их поверхности, тем легче они образуют цепочечные и сетчатые структуры, однако тем труднее диспергируются в объеме каучука.

Основой вулканизации является образование химических поперечных связей между макромолекулами каучука, что приводит к образованию трехмерной сетки внутри резиновой матрицы в результате реакций между функциональными группами эластомерных цепей и подходящими вулканизирующими агентами. Эта сетка может удерживать цепи в нужном положении после воздействия длительных деформационных усилий, обеспечивая тем самым требуемую стабильность формы изделий [22].

Анализ кинетических параметров процесса вулканизации резиновых смесей на основе БНКС-18 показал (табл. 7), что введение УКК в эластомерные композиции приводит к снижению минимального крутящего момента ( $M_L$ ) на 8,1–14,5%. В то же время использование в составе смесей УКК увеличивает время начала процесса вулканизации, т. е. повышается стойкость к подвулканизации на 11,1–22,2%, о чем свидетельствует показатель ( $t_{S2}$ ) времени увеличения минимального крутящего момента на 2 единицы.

Таблица 7  
Кинетические параметры вулканизации резиновых смесей на основе БНКС-18

Шифр компонента	$M_L$ , дН · м	$M_H$ , дН · м	$t_{S2}$ , мин	$t_{90}$ , мин	$\Delta M$ , дН · м
Без компонента	6,2	39,8	1,8	4,5	33,6
УКК <sub>5</sub>	5,3	38,4	2,2	5,7	33,1
УКК <sub>10</sub>	5,3	41,4	2,0	7,0	36,1
УКК <sub>15</sub>	5,7	42,9	2,1	7,8	37,2
УКК <sub>20</sub>	5,3	41,4	2,0	7,0	36,1

Примечание.  $M_L$  – минимальный крутящий момент, дН · м;  $M_H$  – максимальный крутящий момент, дН · м;  $t_{S2}$  – время начала вулканизации, определяемое увеличением минимального крутящего момента на 2 дН · м, мин;  $t_{90}$  – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин;  $\Delta M$  – разность между максимальным и минимальным крутящими моментами, дН · м.

Значение времени достижения оптимума вулканизации резиновых смесей на основе БНКС-18, содержащих УКК, при температуре 160°C выше

на 26,7–73,3% по сравнению со смесью, наполненной только техническим углеродом. Это, вероятно, связано с тем, что УКК имеет более развитую поверхность, которая может адсорбировать компоненты вулканизирующей системы, тем самым замедляя процесс вулканизации [23].

На основании полученных данных (табл. 8) установлено, что использование УКК в составе резиновых смесей на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД не приводит к существенным изменениям кинетических параметров процесса структурирования.

Таблица 8

**Кинетические параметры вулканизации резиновых смесей на основе СКИ-3 + СКД**

Шифр компонента	$M_L$ , дН · м	$M_H$ , дН · м	$t_{S2}$ , мин	$t_{90}$ , мин	$\Delta M$ , дН · м
Без компонента	9,9	50,9	3,8	10,2	41,0
УКК <sub>5</sub>	10,8	53,0	3,3	9,5	42,2
УКК <sub>10</sub>	9,0	52,3	3,4	10,3	43,3
УКК <sub>15</sub>	10,9	54,4	3,9	10,8	43,5
УКК <sub>20</sub>	10,3	53,7	3,7	10,8	43,4

*Примечание.*  $M_L$  – минимальный крутящий момент, дН · м;  $M_H$  – максимальный крутящий момент, дН · м;  $t_{S2}$  – время начала вулканизации, определяемое увеличением минимального крутящего момента на 2 дН · м, мин;  $t_{90}$  – время достижения оптимальной степени вулканизации, мин;  $\Delta M$  – разность между максимальным и минимальным крутящими моментами, дН · м.

Следовательно, введение УКК в резиновые смеси на основе неполярных каучуков, возможно, снижает адсорбцию компонентов вулканизирующей системы на поверхности УКК за счет лучшего взаимодействия его самого с эластомерной матрицей. Полученные данные дополняют ранее проведенные исследования вязкости по Муни резиновых смесей на основе СКИ-3 + СКД.

Результаты определения физико-механических характеристик резин на основе БНКС-18 и комбинации каучуков СКИ-3 + СКД, содержащих в своем составе УКК в различной дозировке, представлены в табл. 9 и 10 соответственно.

Таблица 9

**Физико-механические характеристики исследуемых резин на основе БНКС-18**

Шифр компонента	$f_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	Твердость по Шору А, усл. ед. Шор
Без компонента	11,8	320	69
УКК <sub>5</sub>	11,5	320	69
УКК <sub>10</sub>	11,6	300	70
УКК <sub>15</sub>	10,5	250	72
УКК <sub>20</sub>	10,2	250	73

*Примечание.*  $f_p$  – условная прочность при растяжении, МПа;  $\epsilon_p$  – относительное удлинение при разрыве, %.

На основе полученных данных исследования физико-механических характеристик вулканизатов на основе БНКС-18 выявлено, что резины, содержащие УКК в дозировках до 10,00 мас. ч., характеризуются незначительным уменьшением значения условной прочности при растяжении (до 2,5%). Однако дальнейшее увеличение содержания УКК в резинах снижает значение данного показателя на 11,0–13,6% по сравнению с вулканизатами без УКК. Такой же характер изменения значений претерпевает показатель относительного удлинения при разрыве. Полученные данные, возможно, свидетельствуют о большой густоте вулканизационной сетки, образовании неоднородности структуры при высоком содержании УКК в эластомерной матрице за счет агломерации частиц наполнителя, тем самым создавая очаги разрушения и их дальнейший рост. В то же время твердость по Шору А растет до 4 усл. ед. при увеличении содержания УКК в эластомерных композициях, что свидетельствует о повышении жесткости системы.

Таблица 10

**Физико-механические характеристики исследуемых резин на основе СКИ-3 + СКД**

Шифр компонента	$f_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	Твердость по Шору А, усл. ед. Шор
Без компонента	13,9	420	76
УКК <sub>5</sub>	12,7	360	78
УКК <sub>10</sub>	12,5	330	80
УКК <sub>15</sub>	11,9	300	80
УКК <sub>20</sub>	10,1	280	77

*Примечание.*  $f_p$  – условная прочность при растяжении, МПа;  $\epsilon_p$  – относительное удлинение при разрыве, %.

Выявлены аналогичные зависимости изменения физико-механических показателей и для резин на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД, содержащих исследуемый УКК. Так, условная прочность при растяжении несущественно снижается при добавлении до 10,00 мас. ч. УКК, дальнейшее увеличение приводит к значительному уменьшению данного показателя на 14,3–27,3%. Показатель твердости по Шору А увеличивается до 4 усл. ед. в вулканизатах, содержащих УКК.

При тепловом старении резин, которое протекает при повышенных температурах, необратимо изменяются практически все основные физико-механические свойства. Эластичность и способность к высокой деформации при этом всегда уменьшаются в результате изменения структуры вулканизата при взаимодействии с кислородом и уменьшении активной части вулканизационной сетки.

Результаты определения изменения упругопрочностных характеристик эластомерных

композиций на основе БНКС-18 с исследуемым компонентом после теплового старения (табл. 11) показали, что использование УКК в составе резин приводит к некоторому снижению упруго-деформационных характеристик вулканизатов. Ухудшение данных показателей может быть обусловлено влиянием УКК на межфазное взаимодействие наполнителя с каучуком.

Таблица 11  
Изменение упруго-прочностных показателей после теплового старения резин на основе БНКС-18

Шифр компонента	$S_{\varepsilon}$ , %	$S_{\sigma}$ , %
	после теплового старения	
Без компонента	9,3	-71,9
УКК <sub>5</sub>	4,1	-76,9
УКК <sub>10</sub>	-8,2	-77,3
УКК <sub>15</sub>	5,0	-77,4
УКК <sub>20</sub>	-1,7	-76,4

*Примечание.*  $S_{\varepsilon}$  – изменение условной прочности при растяжении, %;  $S_{\sigma}$  – изменение относительного удлинения при разрыве, %.

Введение в эластомерные композиции на основе комбинации каучуков УКК (табл. 12) обеспечивает получение резин, характеризующихся меньшими изменениями прочностных и эластических характеристик. Исследуемые резины, содержащие УКК в дозировках до 15,00 мас. ч., после теплового старения имеют более высокие значения условной прочности при растяжении (7,2–7,7 МПа) по сравнению с резиной без УКК (6,7 МПа). Характер изменения упруго-прочностных свойств в процессе теплового старения, вероятно, обусловлен структурой, природой и густотой образующейся вулканизационной сетки.

Таблица 12  
Изменение упруго-прочностных показателей после теплового старения резин на основе СКИ-3 + СКД

Шифр компонента	$S_{\varepsilon}$ , %	$S_{\sigma}$ , %
	после теплового старения	
Без компонента	-51,8	-74,7
УКК <sub>5</sub>	-43,3	-71,6
УКК <sub>10</sub>	-39,2	-69,4
УКК <sub>15</sub>	-35,3	-66,0
УКК <sub>20</sub>	-35,6	-66,0

*Примечание.*  $S_{\varepsilon}$  – изменение условной прочности при растяжении, %;  $S_{\sigma}$  – изменение относительного удлинения при разрыве, %.

В табл. 13 и 14 представлены результаты определения количества поперечных связей на 1 см<sup>3</sup> исследуемых вулканизатов на основе БНКС-18

и СКИ-3 + СКД до и после теплового старения соответственно.

Результаты определения количества поперечных связей резин на основе полярного каучука показали, что резины, содержащие УКК, характеризуются большими значениями  $n$  (на 8,3–25,0% до теплового старения; на 11,5–42,3% после теплового старения) по сравнению с вулканизатами без исследуемого компонента. Получение резин с большим количеством поперечных связей, вероятно, обусловлено влиянием исследуемого компонента на процесс взаимодействия сшивающего агента с макромолекулами каучука. В случае комбинации неполярных каучуков количество поперечных связей также увеличивается как до, так и после теплового старения до 15,4 и до 23,5% соответственно. При большой густоте сетки ориентация цепных молекул затрудняется, и увеличение числа поперечных связей в этой области приводит к уменьшению прочности вулканизата [23].

Таблица 13  
Показатель плотности поперечного сшивания резин на основе БНКС-18

Шифр компонента	$n \cdot 10^{-20}$ , см <sup>-3</sup>	
	до старения	после 72 ч старения
Без компонента	1,2	2,6
УКК <sub>5</sub>	1,2	2,9
УКК <sub>10</sub>	1,3	3,5
УКК <sub>15</sub>	1,5	3,7
УКК <sub>20</sub>	1,5	3,3

*Примечание.*  $n$  – количество поперечных связей в 1 см<sup>3</sup> вулканизата, см<sup>-3</sup>.

Таблица 14  
Показатель плотности поперечного сшивания резин на основе СКИ-3 + СКД

Шифр компонента	$n \cdot 10^{-20}$ , см <sup>-3</sup>	
	до старения	после 72 ч старения
Без компонента	1,3	1,7
УКК <sub>5</sub>	1,4	1,8
УКК <sub>10</sub>	1,4	1,8
УКК <sub>15</sub>	1,5	2,1
УКК <sub>20</sub>	1,5	2,0

*Примечание.*  $n$  – количество поперечных связей в 1 см<sup>3</sup> вулканизата, см<sup>-3</sup>.

Диапазон использования эластомеров распространяется на большинство областей промышленности. Резиновые смеси на основе комбинации СКИ-3 + СКД применяются для изготовления виброизоляторов. Некоторые нагрузки окружающей среды (температура, ультрафиолетовое

излучение и влажность, а также эксплуатационные среды, такие как масло, топливо, кислород и озон или любая их комбинация) влияют на характеристики материала временно или постоянно в течение срока службы, наряду с чисто механическими нагрузками. Экономический и экологический интерес к увеличению долговечности и срока службы возрастает из-за затрат на сырье, электроэнергию, трудовые ресурсы и др. [24]. Необратимое изменение характеристик материала сильно влияет на срок службы и часто носит химический характер. Химическое изменение может быть вызвано газообразными или жидкими окружающими средами, такими как озон, который постоянно изменяет характеристики эластомеров.

Озоностойкость резин с различной дозировкой УКК оценивалась по изменению коэффициента озонного старения резин на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД. Данный коэффициент определяется как отношение условной прочности при растяжении до озонного старения к прочности после озонного старения (рис. 1).

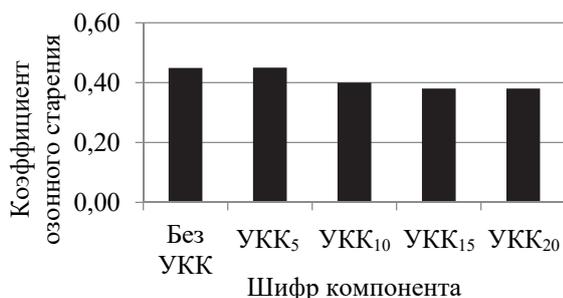


Рис. 1. Зависимость изменения коэффициента озонного старения резин на основе СКИ-3 + СКД от дозировки УКК

Установлено, что использование в составе резиновой смеси УКК приводит к некоторому (до 1,2 раза) снижению коэффициента озонного старения вулканизатов по сравнению с композициями, не содержащими исследуемый УКК. Это, вероятно, обусловлено увеличением плотности сшивки макромолекул при добавлении УКК в резиновые смеси, что в свою очередь приводит к повышению напряжений на химических связях в макромолекулах при действии растягивающего напряжения и более губительному действию озона на них.

Резинотехнические изделия на основе БНКС-18 используются в качестве уплотнительных изделий, ввиду чего важными характеристиками для таких видов изделий являются стойкость к жидким агрессивным средам, износостойкость при проскальзывании и герметизирующая способность.

Результаты исследования стойкости эластомерных композиций на основе БНКС-18, содержащих УКК, к набуханию выявили, что использование

УКК в резине в любых дозировках способствует повышению стойкости вулканизатов к воздействию жидкой агрессивной среды до 21% (рис. 2). Стойкость определяется изменением массы образцов резин при воздействии смеси изооктан : толуол (70 : 30).

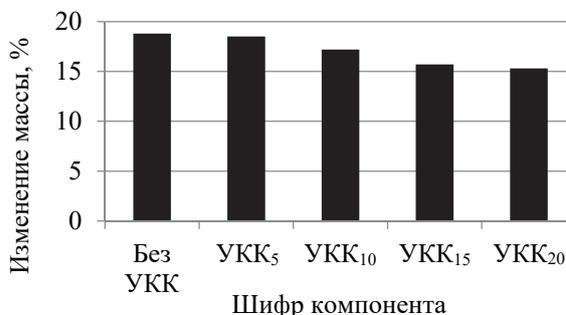


Рис. 2. Зависимость изменения массы вулканизатов на основе БНКС-18 от дозировки УКК при воздействии агрессивной среды

Повышение стойкости резин, в состав которых входит исследуемый УКК, к действию агрессивной среды, возможно, связано непосредственно с ростом плотности поперечного сшивания, а также с усилением взаимодействий частиц УКК с макромолекулами каучука (образование дополнительных физических связей), что в совокупности затрудняет диффузию агрессивных сред в объеме эластомерных композиций.

Основной характеристикой герметизирующей способности резинотехнических изделий является упругое восстановление после приложенной деформации или относительная остаточная деформация сжатия (ООДС). Поскольку геометрия уплотнительных изделий должна оставаться практически постоянной на протяжении всего срока службы, показатель ООДС становится одним из важнейших для резины, характеризующая ее способность сохранять упругие свойства в сжатом состоянии при определенных условиях.

Сравнительный анализ результатов исследования ООДС резин на основе БНКС-18 показал (рис. 3), что использование УКК в составе эластомерных композиций фактически не оказывает влияние на данный показатель.

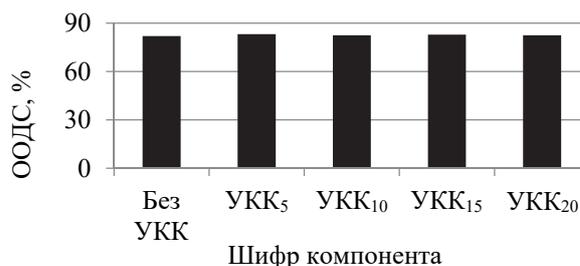


Рис. 3. Зависимость изменения относительной остаточной деформации сжатия резин на основе БНКС-18 от дозировки УКК

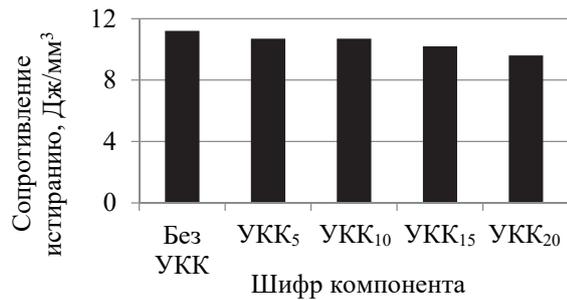


Рис. 4. Зависимость сопротивления истиранию при скольжении резин на основе БНКС-18 от дозировки УКК

Одним из самых важных свойств резиновых изделий можно назвать износостойкость, которая определяется содержанием наполнителя, его морфологией и взаимодействием полимер – наполнитель. Результаты оценки влияния УКК на сопротивление истиранию резин при скольжении показали, что использование УКК в дозировках до 15,00 мас. ч. в эластомерных композициях на основе БНКС-18 не вызывает существенных различий данного показателя (до 9% по ГОСТ 12251–77) по сравнению с резинами, не содержащими УКК (рис. 4).

#### Список литературы

1. Fan Y., Fowler G. D., Norris C. Potential of a Pyrolytic Coconut Shell as a Sustainable Biofiller for Styrene – Butadiene Rubber // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017. Vol. 56, no. 16. P. 4779–4791. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b00405.
2. Kumar R., Singh T., Singh H. Solid waste-based hybrid natural fiber polymeric composites // *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2015. Vol. 34, no. 23. P. 1979–1985. DOI: 10.1177/0731684415599596.
3. Chaudhary D. S., Jollands M. C., Cser F. Recycling rice hull ash: A filler material for polymeric composites? // *Polymers for Advanced Technologies*. 2004. Vol. 23. P. 147–155. DOI: 10.1002/adv.20000.
4. Effect of wood filler treatment and EBAGMA compatibilizer on morphology and mechanical properties of low density polyethylene/olive husk flour composites / M. Kaci [et al.] // *Express Polymer Letters*. 2007. Vol. 1. P. 467–473. DOI: 10.3144/EXPRESSPOLYMLET.2007.65.
5. Thermogravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites / H.-S. Kim [et al.] // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2004. Vol. 76, no. 2. P. 395–404. DOI: 10.1023/B:JTAN.0000028020.02657.9B.
6. Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and microanalytical techniques / B.-D. Park [et al.] // *Biomass and Bioenergy*. 2003. Vol. 25, no. 3. P. 319–327. DOI: 10.1016/S0961-9534(03)00014-X.
7. Arayaprane W., Na-Ranong N., Rempel G. L. Application of rice husk ash as fillers in the natural rubber industry // *Journal of Applied Polymer Science*. 2005. Vol. 98, no. 1. P. 34–41. DOI: 10.1002/app.21004.
8. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials / N. Soltani [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 264. P. 899–935. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.056.
9. Characterization of biogenic silica generated by thermo chemical treatment of rice husk / H. A. Alyosef [et al.] // *Particulate Science and Technology: An International Journal*. 2013. Vol. 31, no. 6. P. 524–532. DOI: 10.1080/02726351.2013.782931.
10. Углерод-кремнистый наполнитель для эластомерных композиций / В. В. Боброва [и др.] // *Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2022. № 1 (253). С. 89–95.
11. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни: ГОСТ Р 54552–2011. М.: Стандартинформ, 2018. 27 с.
12. Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре: ГОСТ 12535–84. М.: Изд-во стандартов, 1985. 33 с.
13. Standard test method for rubber properties – measurement of cure and after-cure dynamic properties using a rotorless shear rheometer: ASTM D6601–02 (2008). URL: <http://www.astm.org> (data of access: 28.06.2016).

Полученные данные согласуются с исследованиями упруго-прочностных характеристик эластомерных композиций, содержащих УКК, так как износостойкость резин непосредственно связана с эластичностью (относительным удлинением при разрыве) вулканизатов: энергия сдвиговых деформаций у менее эластичных систем в большей мере расходуется на разрыв химических связей в цепях каучуков, а не на изменение конфигураций участков между узлами вулканизационной сетки.

**Заключение.** Использование углерод-кремнистого компонента растительного происхождения в дозировке до 10,00 мас. ч. в составе промышленных эластомерных композиций на основе БНКС-18 и СКИ-3 + СКД позволяет сохранять основные эксплуатационные характеристики готовых изделий. Кроме того, введение УКК в композиции на основе БНКС-18 повышает стойкость резин к подвулканизации и несколько снижает показатель вязкости по Муни, что облегчит процесс переработки резиновых смесей. В случае промышленных смесей на основе БНКС-18 использование УКК позволит получать более стойкие резины к действию агрессивных сред.

14. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.
15. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению: ГОСТ 9.024–74. М.: Изд-во стандартов, 1974. 12 с.
16. Метод определения твердости по Шору А: ГОСТ 263–75. М.: Изд-во стандартов, 1989. 7 с.
17. Методы испытаний на стойкость к старению при статической деформации сжатия: ГОСТ 9.029–74. М.: Изд-во стандартов, 1982. 7 с.
18. Резины. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред: ГОСТ 9.030–74. М.: Стандартинформ, 2006. 10 с.
19. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы ускоренных испытаний на стойкость к озонному и термосветозонному старению: ГОСТ 9.026–74. М.: Изд-во стандартов, 1976. 17 с.
20. Резина. Метод определения сопротивления истиранию при качении с проскальзыванием: ГОСТ 12251–77. М.: Изд-во стандартов, 1978. 8 с.
21. Овчаров В. И., Бурмистр М. В., Тютин В. А. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. М.: Сант-ТМ, 2001. 400 с.
22. Kruželák J., Sýkora R., Hudec I. Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overview // *Chemical Papers*. 2016. Vol. 70. P. 1533–1555.
23. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Киров: ВятГУ; Омск: филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
24. Oxidative ageing of elastomers: experiment and modeling / M. Zaghoudi [et al.] // *Continuum Mechanics and Thermodynamic*. 2022. Vol. 34. P. 1563–1577. DOI: 10.1007/s00161-022-01093-9.

#### References

1. Fan Y., Fowler G. D., Norris C. Potential of a Pyrolytic Coconut Shell as a Sustainable Biofiller for Styrene – Butadiene Rubber. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, vol. 56, no. 16, pp. 4779–4791. DOI: 10.1021/acs.iecr.7b00405.
2. Kumar R., Singh T., Singh H. Solid waste-based hybrid natural fiber polymeric composites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2015, vol. 34, no. 23, pp. 1979–1985. DOI: 10.1177/0731684415599596.
3. Chaudhary D. S., Jollands M. C., Cser F. Recycling rice hull ash: A filler material for polymeric composites? *Polymers for Advanced Technologies*, 2004, vol. 23, pp. 147–155. DOI: 10.1002/adv.20000.
4. Kaci M., Djidjelli H., Boukerrou A., Zaidi L. Effect of wood filler treatment and EBAGMA compatibilizer on morphology and mechanical properties of low density polyethylene/olive husk flour composites. *Express Polymer Letters*, 2007, vol. 1, pp. 467–473. DOI: 10.3144/EXPRESSPOLYMLET.2007.65.
5. Kim H.-S., Yang H.-S., Kim H.-J., Park H.-J. Thermogravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, vol. 76, no. 2, pp. 395–404. DOI: 10.1023/B:JTAN.0000028020.02657.9B.
6. Park B.-D., Wi S. G., Lee K. H., Singh A. P., Yoon T.-H., Kim Y. S. Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and micro-analytical techniques. *Biomass and Bioenergy*, 2003, vol. 25, no. 3, pp. 319–327. DOI: 10.1016/S0961-9534(03)00014-X.
7. Arayaprane W., Na-Ranong N., Rempel G. L. Application of rice husk ash as fillers in the natural rubber industry. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, vol. 98, no. 1, pp. 34–41. DOI: 10.1002/app.21004.
8. Soltani N., Bahrami A., Pech-Canul M. I., Gonzales L. A. Review on the physicochemical treatments of rice husk for production of advanced materials. *Chemical Engineering Journal*, 2015, vol. 264, pp. 899–935. DOI: 10.1016/j.cej.2014.11.056.
9. Alyosef H. A., Eilert A., Welscher J., Ibrahim S. S., Denecke R., Schwieger W., Enke D. Characterization of biogenic silica generated by thermochemical treatment of rice husk. *Particulate Science and Technology: An International Journal*, 2013, vol. 31, no. 6, pp. 524–532. DOI: 10.1080/02726351.2013.782931.
10. Bobrova V. V., Prokopchuk N. R., Efremov S. A., Nechipurenko S. V. Carbon-silicon filler for elastomer compositions. *Trudy BGTU [Proceedings of BSTU]*, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geocology, 2022, no. 1 (253), pp. 89–95 (In Russian).
11. GOST R 54552–2011. Rubbers and rubber compounds. Determination of viscosity, stress relaxation and scorch characteristics using a Mooney viscometer. Moscow, Standartinform Publ., 2018. 27 p. (In Russian).
12. GOST 12535–84. A mixture of rubber. Method for the determination of vulcanization characteristics vulcameter. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1985. 33 p. (In Russian).
13. ASTM D6601–02 (2008). Standard test method for rubber properties – measurement of cure and after-cure dynamic properties using a rotorless shear rheometer. Available at: <http://www.astm.org> (accessed 28.06.2016).
14. GOST 270–75. Method for determining elastic-strength properties under tension. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 29 p. (In Russian).

15. GOST 9.024–74. Unified system of protection against corrosion and aging. Rubber. Test methods for resistance to thermal aging. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1974. 12 p. (In Russian).
16. GOST 263–75. Shore A hardness determination method. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1989. 7 p. (In Russian).
17. GOST 9.029–74. Test methods for aging resistance under static compression deformation. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1982. 7 p. (In Russian).
18. GOST 9.030–74. Rubber. Test methods for resistance in an unstressed state to the effects of liquid aggressive media. Moscow, Standartinform Publ., 2006. 10 p. (In Russian).
19. GOST 9.026–74. Unified system of protection against corrosion and aging. Rubber. Methods of accelerated tests for resistance to ozone and thermal light-ozone aging. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1976. 17 p. (In Russian).
20. GOST 12251–77. Rubber. A method for determining the abrasion resistance during rolling with slip-page. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1978. 8 p. (In Russian).
21. Ovcharov V. I., Burmistr M. V., Tyutin V. A. *Svoystva rezinovykh smesey i rezin: otsenka, regulirovaniye, stabilizatsiya* [Properties of rubber compounds and rubbers: evaluation, regulation, stabilization]. Moscow, Sant-TM Publ., 2001. 400 p. (In Russian).
22. Kruželák J., Sýkora R., Hudec I. Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overvie. *Chemical Papers*, 2016, vol. 70, pp. 1533–1555.
23. Zhovner N. A., Chirkova N. V., Hlebov G. A. *Struktura i svoystva materialov na osnove elastomerov* [Structure and properties of elastomer-based materials]. Kirov, VyatGU Publ.; Omsk, filial RosZITLP Publ., 2003. 276 p. (In Russian).
24. Zaghdoudi M., Kömmling A., Jaunich M., Wolff D. Oxidative ageing of elastomers: experiment and modeling. *Continuum Mechanics and Thermodynamic*, 2022, vol. 34, pp. 1563–1577. DOI: 10.1007/s00161-022-01093-9.

### Информация об авторах

**Боброва Валерия Владимировна** – аспирант кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: lerik\_bobrik94@mail.ru

**Прокопчук Николай Романович** – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

**Ефремов Сергей Анатольевич** – академик Казахской национальной академии естественных наук, доктор химических наук, профессор, заместитель директора Центра физико-химических методов исследования и анализа. Казахский национальный университет имени аль-Фараби (050040, г. Алматы, пр-т аль-Фараби, 71, Республика Казахстан). E-mail: efremosa@mail.ru

**Нечипуренко Сергей Витальевич** – кандидат технических наук, ассоциированный профессор, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией композиционных материалов Центра физико-химических методов исследования и анализа. Казахский национальный университет имени аль-Фараби (050040, г. Алматы, пр-т аль-Фараби, 71, Республика Казахстан). E-mail: nechipurenkos@mail.ru

### Information about the authors

**Bobrova Valeriya Vladimirovna** – PhD student, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: lerik\_bobrik94@mail.ru

**Prokopchuk Nikolay Romanovich** – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

**Efremov Sergey Anatol'yevich** – Academician of Kazakhstan National Academy of Natural Sciences, DSc (Chemistry), Professor, Deputy Director of the Center for Physico-Chemical Methods of Research and Analysis. Al-Farabi Kazakh National University (71, Al-Farabi Ave., 050040, Almaty, Republic of Kazakhstan). E-mail: efremosa@mail.ru

**Nechipurenko Sergey Vital'yevich** – PhD (Engineering), Associate Professor, Leading Researcher, Head of the Laboratory of Composite Materials of the Center for Physico-Chemical Methods of Research and Analysis. Al-Farabi Kazakh National University (71, Al-Farabi Ave., 050040, Almaty, Republic of Kazakhstan). E-mail: nechipurenkos@mail.ru

Поступила 26.12.2022