

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

### **ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОД-КРЕМНИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ КОМБИНАЦИИ КАУЧУКОВ**

Основной целью данной работы являлось установление влияния частичной либо полной замены промышленного малоусиливающего технического углерода марки N772 на углерод-кремнистый наполнитель (УКН) растительного происхождения на основные технологические и эксплуатационные характеристики промышленных эластомерных композиций, предназначенных для изготовления виброизоляторов. Объектами исследования выступали эластомерные композиции на основе комбинации синтетических полиизопренового и полибутадиенового каучуков, содержащих технический углерод и УКН в различном соотношении. Исследование вязкости по Муни резиновых смесей показало, что замена N772 на УКН снижает данный показатель на 8,2–41,7%. Определение кинетических параметров процесса вулканизации резиновых смесей выявило, что при введении УКН происходит незначительное увеличение времени достижения оптимума вулканизации и стойкости резиновых смесей к преждевременной вулканизации по сравнению с композицией, содержащей N772. Определение основных эксплуатационных характеристик исследуемых эластомерных композиций показало, что замена малоусиливающего технического углерода на УКН позволяет получать вулканизаты с требуемыми техническими характеристиками для виброизоляторов по показателям условной прочности при растяжении, относительному удлинению при разрыве, сопротивлению раздиру, твердости по Шору А, относительной остаточной деформации сжатия, стойкости к озонному старению.

**Ключевые слова:** углерод-кремнистый наполнитель, полиизопреновый каучук, полибутадиеновый каучук, технологические свойства, эксплуатационные показатели, озонное старение, тепловое старение.

**Для цитирования:** Боброва В. В., Прокопчук Н. Р., Ефремов С. А., Нечипуренко С. В. Применение углерод-кремнистого наполнителя в эластомерных композициях на основе комбинации каучуков // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 1 (265). С. 95–103. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-11.

**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

### **USE OF CARBON-SILICON FILLER IN ELASTOMER COMPOSITIONS BASED ON A COMBINATION OF RUBBERS**

The main purpose of this work was to establish the effect of partial or complete replacement of industrial low-reinforcing carbon black grade N772 with carbon-silicon filler (CCF) of plant origin on the main technological and operational characteristics of industrial elastomer compositions intended for the manufacture of vibration isolators. The objects of study were elastomeric compositions based on a combination of synthetic polyisoprene and polybutadiene rubbers containing carbon black and CCF in various proportions. A study of the Mooney viscosity of rubber compounds showed that replacing N772 with CCF reduces this indicator by 8.2–41.7%. Determination of the kinetic parameters of the process of vulcanization of rubber compounds revealed that with the introduction of CCF, there is a slight increase in the time to reach the optimum vulcanization and resistance of rubber compounds to premature vulcanization compared to the composition containing N772. Determination of the main performance characteristics of the studied elastomer compositions showed that the replacement of low-reinforcing carbon black with CCF makes it possible to obtain vulcanizates with the required technical characteristics for vibration insulators in terms of conditional tensile strength, relative elongation at break, tear resistance, Shore A hardness, relative residual compression strain, resistance to ozone aging.

**Keywords:** carbon-silicon filler, polyisoprene rubber, polybutadiene rubber, technological properties, performance, ozone aging, thermal aging.

**For citation:** Bobrova V. V., Prokopchuk N. R., Efremov S. A., Nechipurenko S. V. Use of carbon-silicon filler in elastomer compositions based on a combination of rubbers. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 1 (265), pp. 95–103. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-265-1-11 (In Russian).

**Введение.** Важнейшими компонентами эластомерных композиций, влияющими на свойства вулканизатов, являются наполнители. Растущий спрос и строгие требования к производимой продукции активизируют поиск новых наполнителей. В соответствии с данной тенденцией проводятся многочисленные исследования с целью показать, что характеристики натуральных возобновляемых продуктов или промышленных отходов (хитин [1], яичная скорлупа [2], целлюлоза [3], жомовое волокно [4], зола рисовой шелухи [5]) сравнимы с коммерческими наполнителями, такими как тальк, белая сажа или кремнезем [6]. Кроме того, доступность, малый вес, низкая стоимость и удовлетворительные механические показатели делают натуральные продукты хорошей альтернативой синтетическим наполнителям [7, 8].

Рисовая шелуха относится к отходам сельскохозяйственной промышленности с незначительной коммерческой ценностью. Данный аспект связан с тем, что шелуха имеет высокую устойчивость к разложению в земле и низкую питательную ценность. В то же время рисовая шелуха характеризуется низкой теплотворной способностью и высокой зольностью при сжигании [9]. Зола рисовой шелухи является промышленным отходом, который получают путем сжигания рисовой шелухи и стебля. Она содержит примерно 55–97% кремнезема в частично кристаллической и аморфной формах в зависимости от условий предварительной термообработки и является важным возобновляемым источником кремнезема [10, 11].

Ввиду своего химического состава зола рисовой шелухи имеет как углеродную, так и кремниевую фракции [12], что в свою очередь может послужить основанием для дальнейших исследований ее в качестве наполнителя для эластомерных композиций.

**Основная часть.** Цель данной работы – установление влияния замены малоусиливающего технического углерода марки N772 углерод-кремнистым наполнителем (УКН) в различных дозировках на основные технологические и эксплуатационные свойства эластомерных композиций на основе комбинации каучуков общего назначения, предназначенных для изготовления виброизоляторов для автотракторной техники.

В качестве объектов исследования выступали наполненные эластомерные композиции на основе комбинации синтетического полиизопренового (СКИ-3) и полибутадиенового (СКД) каучуков (табл. 1).

В экспериментах использовался углерод-кремнистый наполнитель растительного происхождения – материал, полученный путем карбонизации в пиролизной смеси рисовой шелухи и стеблей без доступа кислорода при 550–600°C [12].

Наполнение смесей осуществляли техническим углеродом марки N772 и УКН в различном соотношении, мас. ч. / 100 мас. ч. каучука: 0 / 40, 10 / 30, 20 / 20, 30 / 10, 40 / 0.

Таблица 1

**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
Антикорчинг	0,80
Противостарители	5,20
Наполнители:	
– N220	40,00
– N772	40,00
Стеариновая кислота	2,00
<i>Итого</i>	236,35

Вязкость по Муни определяли методом ротационной вискозиметрии в соответствии с ГОСТ Р 54552–2011 [13], кинетические параметры вулканизации – по ГОСТ 12535–84 [14]. Взаимодействие наполнитель – каучук оценивали на основании расчета эффекта Пейна на приборе RPA 2000 согласно ASTM D6601–02 [15]. Испытание проводилось в течение 3 мин при температуре 100°C. В ходе испытания определялись: модуль эластичности при малых амплитудах деформации  $G'_{\delta}$  (1%) и модуль сдвига при большой деформации  $G'_{\infty}$  (100%). Разность данных показателей – комплексный динамический модуль  $G'_{\delta}$ , который количественно характеризует эффект Пейна и отображает качество распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы. Чем ниже показатель комплексного динамического модуля, тем более эффективно и равномерно распределен наполнитель в объеме эластомерной матрицы. Упруго-прочностные свойства при растяжении определяли в соответствии с ГОСТ 270–75 [16]. Стойкость резин к термическому старению в среде воздуха при температуре (100 ± 2)°C в течение (72 ± 1) и (120 ± 1) ч

оценивали по ГОСТ 9.024–74 [17]. Стойкость резин к старению при статической деформации сжатия определяли согласно ГОСТ 9.029–74 [18]. Стойкость резин к озонному старению проводили при статической деформации растяжения (10%) в среде азонируемого воздуха при заданных концентрации азота  $((5,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}\%)$  и температуре 50°C по ГОСТ 9.026–74 [19]. Твердость по Шору А оценивали в соответствии с ГОСТ 263–75 [20], сопротивление раздиру – согласно ГОСТ 262–93 [21]. Стойкость композиций к воздействию жидких агрессивных сред определяли по изменению массы образцов после выдержки в стандартной жидкости в соответствии с ГОСТ 9.030–74 (метод А) [22].

Применение в рецептурах эластомерных композиций новых наполнителей может оказывать существенное влияние на пластоэластические свойства резиновых смесей и, прежде всего, на вязкость по Муни резиновых смесей. Для прогнозирования параметров переработки эластомерных композиций наибольший интерес представляет определение вязкости по Муни, которая в свою очередь характеризует энергоёмкость процесса переработки резиновых смесей и качество готовой продукции. При испытаниях наполненных резиновых смесей на ротационных вискозиметрах после прогрева наблюдается пиковый рост крутящего момента или начальная вязкость по Муни ( $M_{\max}$ ), которая рассматривается как проявление эластической деформации сетчатой структуры в наполненной резиновой смеси, которая при достижении критических деформаций разрушается на отдельные фрагменты с последующим развитием процессов вязкого течения композиции [23].

Результаты исследований вязкости резиновых смесей на основе СКИ-3 + СКД с УКН представлены в табл. 2.

Таблица 2

**Вязкость по Муни резиновых смесей на основе СКИ-3 + СКД**

Соотношение УКН / N772	Начальная вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни	Вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни
0 / 40	94,3	70,8
10 / 30	86,8	65,0
20 / 20	81,4	55,5
30 / 10	75,3	49,6
40 / 0	67,1	41,3

Результаты свидетельствуют, что частичная и полная замена N772 на исследуемый наполнитель снижает начальную вязкость резиновых смесей на 8,0–28,8% с увеличением содержания УКН в объеме эластомерной матрицы. Установленный

характер изменения  $M_{\max}$  для композиций с различным соотношением наполнителей обусловлен способностью УКН оказывать влияние на взаимодействие частиц наполнителя друг с другом [24].

Снижение вязкости по Муни резиновых смесей, содержащих УКН, может быть связано с тем, что размер частиц УКН составляет 12 мкм, а технического углерода марки N772 – 6 мкм [12]. При разнице в объемах частиц в 8 раз существенно уменьшается способность к образованию цепочечных структур смеси наполнителя, а следовательно, физических взаимодействий наполнитель – каучук. Подвижность сегментов макромолекул эластомерной матрицы увеличивается, сдвиговые деформации ее возрастают, облегчается перемещение макромолекул друг относительно друга, вязкость снижается. Это является положительным результатом, так как снижение вязкости резиновых смесей, наполненных УКН, приводит к сокращению энергозатрат на переработку эластомерных композиций в сравнении со смесями, наполненными техническим углеродом. На снижение вязкости смесей может также влиять меньшее число активных центров на поверхности частиц УКН по сравнению с частицами N772.

С целью установления влияния УКН на взаимодействие полимер – наполнитель проводили оценку уровня сетчатой структуры наполнителя в объеме полимерной матрицы, используя комплексный динамический модуль (эффект Пейна). Основная причина снижения модуля сдвига состоит в разрушении вторичной сетки агломератов наполнителя, а также физических связей наполнитель – каучук. Величина эффекта Пейна коррелирует со степенью разрушения цепочечных структур, а величина максимального за цикл деформации модуля – с вязкостью материала в начале нагружения [23].

В табл. 3 приведены результаты определения модулей сдвига в резиновых смесях на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД, наполненных УКН / N772 в различном соотношении.

Таблица 3

**Модули сдвига эластомерной матрицы на основе СКИ-3 + СКД**

Соотношение УКН / N772	$G'_0$ , кПа	$G'_\infty$ , кПа	$G'$ , кПа
0 / 40	1930,1	118,6	1811,5
10 / 30	1331,7	91,4	1240,2
20 / 20	933,6	82,3	851,4
30 / 10	536,2	65,2	471,0
40 / 0	677,7	70,3	607,5

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

Полученные результаты исследования позволяют сделать вывод, что в случае комбинации полярных каучуков частичная и полная замена малоусиливающего технического углерода УКН приводит к снижению значения комплексного динамического модуля за счет уменьшения энергии взаимодействия частиц наполнителей друг с другом. Для резиновой смеси на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД, не содержащей УКН, значение комплексного динамического модуля составляет 1811,5 кПа, а для смесей, содержащих УКН, значение  $G'$  находится в пределах 607,5–1240,0 кПа. Из полученных данных следует, что введение исследуемого наполнителя в резиновую смесь снижает как модуль эластичности, так и модуль сдвига, что обуславливает ослабление взаимодействия наполнитель – каучук. Данные результаты подтверждаются ранее описанными испытаниями начальной вязкости резиновых смесей.

Вулканизация является заключительным этапом процесса изготовления изделий, который включает в себя сшивание макромолекул каучука химическими связями с образованием пространственной вулканизационной сетки [23]. В табл. 4 представлены результаты исследований кинетики вулканизации резиновых смесей на основе СКИ-3 + СКД с различным соотношением наполнителей.

Таблица 4

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

Соотношение УКН / N772	$M_L$ , дН · м	$M_H$ , дН · м	$t_{S2}$ , мин	$t_{90}$ , мин	$R_V$ , дН · м/мин	$\Delta M$ , дН · м
0 / 40	9,9	50,9	3,8	10,2	11,3	41,0
10 / 30	7,9	47,9	3,9	10,3	11,4	40,0
20 / 20	6,3	42,8	4,0	10,4	10,0	36,5
30 / 10	5,4	39,3	4,0	10,7	9,2	33,9
40 / 0	4,9	35,2	4,0	10,7	8,4	30,3

*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;  $R_V$  – показатель скорости вулканизации, дН · м/мин;  $\Delta M$  – разность между максимальным и минимальным крутящими моментами, дН · м.

Анализ кинетических параметров процесса вулканизации показал, что частичная и полная замена технического углерода марки N772 исследуемым УКН приводит к снижению показателей  $M_L$  на 20,2–50,5% по сравнению с композицией, наполненной только техническим углеродом. Полученные результаты согласуются с характером изменения вязкости по Муни резиновых смесей на основе данной комбинации каучуков. Следует отметить, что частичная и полная замена N772

на УКН увеличивает (на 5,2%) время начала процесса вулканизации, т. е. повышается стойкость к подвулканизации, о чем свидетельствует показатель ( $t_{S2}$ ) времени увеличения минимального крутящего момента на 2 единицы. В то же время значение времени достижения оптимальной степени вулканизации для резиновых смесей, содержащих УКН, практически такое же, как и у смесей, наполненных только техническим углеродом. Так, в случае введения наполнителей УКН / N772 в соотношении 40 / 0 значение  $t_{90}$  составляет 10,7 мин, а для образца, наполненного только N772, показатель  $t_{90}$  равен 10,2 мин (изменение времени достижения оптимальной степени вулканизации составляет 2,9%).

По разности максимального и минимального крутящих моментов ( $\Delta M$ ) можно косвенно судить о плотности сшивания вулканизатов [24]. Установлено, что данный показатель в наибольшей степени уменьшается (на 26,3%) при полной замене технического углерода марки N772 на УКН в дозировке 40 мас. ч. по сравнению с образцом, наполненным только N772 (30,3 дН · м). При этом введение УКН в количестве 10 мас. ч. оказывает минимальное влияние на данный показатель (снижение составляет 2,7%). Уменьшение  $\Delta M$ , вероятно, обусловлено низким уровнем дисперсности УКН и агрегацией частиц наполнителя в каучуке, что может затормаживать образование поперечных связей.

Таким образом, результаты исследований кинетики вулканизации резиновых смесей на основе СКИ-3 + СКД показали, что частичная и полная замена технического углерода марки N772 на УКН повышает стойкость резиновых смесей к преждевременной подвулканизации, при этом незначительно увеличивается время достижения оптимальной степени вулканизации резиновых смесей.

Результаты определения физико-механических характеристик резин на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД, наполненных исследуемым наполнителем в различной дозировке, представлены в табл. 5.

Таблица 5

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

Соотношение УКН / N772	$f_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$T_s$ , кН/м	Твердость по Шору А, усл. ед. Шор
0 / 40	13,9	420	81	76
10 / 30	13,2	420	76	76
20 / 20	13,2	430	75	74
30 / 10	12,6	470	70	70
40 / 0	12,0	490	67	68

*Примечание.*  $f_p$  – условная прочность при растяжении, МПа;  $\epsilon_p$  – относительное удлинение при разрыве, %;  $T_s$  – сопротивление раздиру, кН/м.

Установлено, что применение исследуемого УКН в составе эластомерных композиций на основе СКИ-3 + СКД увеличивает показатель относительного удлинения при разрыве до 15,7% в сравнении с резиной, наполненной только N772. В то же время показатель условной прочности при растяжении уменьшается на 5,0–13,7%. Это в свою очередь связано с увеличением содержания в эластомерной матрице наполнителя низкой дисперсности, что вызывает снижение межмолекулярного взаимодействия участков макромолекул между узлами сетки, что в свою очередь приводит к деформированию сетки и, как следствие, снижению прочностных показателей. Выявлено, что при замене технического углерода исследуемым наполнителем в дозировках до 20 мас. ч. значительно уменьшается показатель сопротивления раздиру, дальнейшее увеличение содержания УКН в эластомерной композиции снижает данный показатель на 13,5–17,3%. Определение твердости исследуемых эластомерных композиций выявило, что увеличение содержания УКН в вулканизатах свыше 20 мас. ч. приводит к получению резин с меньшей (7,9–10,5%) твердостью по сравнению с композициями, наполненными N772. Исследуемая резиновая смесь на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД предназначена для изготовления виброизоляторов, которые в соответствии с ГОСТ 32586–2013 на данный вид изделий [25] должны обладать такими техническими характеристиками, как показатель условной прочности при растяжении – не менее 12 МПа, относительное удлинение при растяжении – не менее 300%, сопротивление раздиру – не менее 30 и твердость по Шору А – от 65 до 80 усл. ед. Шор.

Сравнительный анализ физико-механических характеристик исследуемых эластомерных композиций показал, что полная замена малоактивного технического углерода марки N772 углерод-кремнистым наполнителем растительного происхождения приводит к получению резин, соответствующих техническим требованиям на изделия, изготавливаемые из них.

Одной из основных причин изменения различных свойств эластомерных композиций под воздействием повышенных температур является окисление и образование радикалов [26]. Стойкость вулканизатов на основе СКИ-3 + СКД с исследуемым наполнителем к тепловому старению оценивалась по изменению условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве ( $S_e$ ) после старения в воздушной среде (табл. 6).

Результаты определения изменения упруго-прочностных показателей резин на основе СКИ-3 + СКД после теплового старения показали, что применение УКН в составе эластомерной композиции приводит к снижению условной

прочности при растяжении, но наибольшему сохранению эластических свойств вулканизатов. Следует отметить, что исследуемые резины, наполненные УКН, после теплового старения имеют более высокие значения относительного удлинения при разрыве по сравнению с резиной с техническим углеродом. Характер изменения упруго-прочностных показателей резин при нормальных условиях и в процессе теплового старения может быть обусловлен, прежде всего, структурой и природой вулканизационной сетки.

Таблица 6

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

Соотношение УКН / N772	$S_e$ , %	$S_\sigma$ , %	$S_e$ , %	$S_\sigma$ , %
	после 72 ч		после 120 ч	
0 / 40	-51,8	-74,8	-56,1	-77,4
10 / 30	-47,7	-71,2	-52,3	-76,6
20 / 20	-53,0	-68,9	-63,6	-79,5
30 / 10	-53,2	-67,7	-61,1	-77,8
40 / 0	-53,3	-64,0	-61,7	-77,6

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

В табл. 7 представлены результаты исследования по определению количества поперечных связей на 1 см<sup>3</sup> исследуемых вулканизатов на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД до и после теплового старения.

Таблица 7

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

Соотношение УКН / N772	$n \cdot 10^{-20}$ , см <sup>-3</sup>		
	до старения	после 72 ч старения	после 120 ч старения
0 / 40	1,3	1,7	2,0
10 / 30	1,5	1,8	1,9
20 / 20	1,2	1,6	1,9
30 / 10	1,2	1,5	1,6
40 / 0	1,0	1,4	1,5

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

Анализ представленных данных до старения выявил, что введение УКН в дозировке 10 мас. ч. приводит к увеличению на 15,4% количества поперечных связей резин на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД по сравнению с композицией, наполненной техническим углеродом марки N772. При введении исследуемого наполнителя в дозировках от 20 до 40 мас. ч. наблюдается снижение данного показателя на 7,7–23,0%,

что согласуется с данными кинетических параметров процесса вулканизации. Снижение показателя  $n$ , вероятно, и обуславливает более высокие эластические показатели вулканизатов как до, так и после теплового старения.

Озонное старение резин – это один из видов коррозионного растрескивания, которое наблюдается при действии химически или физически активных сред на напряженные материалы. Растягивающие напряжения возникают в резинах при статическом или динамическом одномерном или двумерном растяжении или при деформации сдвига. Механизм озонного старения заключается в резком ускорении разрушения напряженных резин, обусловленном присоединением озона по кратным связям макромолекул каучука [27]. Озоностойкость резин с различной дозировкой УКН оценивалась по изменению коэффициента озонного старения исследуемых резин на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД с различным соотношением УКН / N772 (рис. 1).

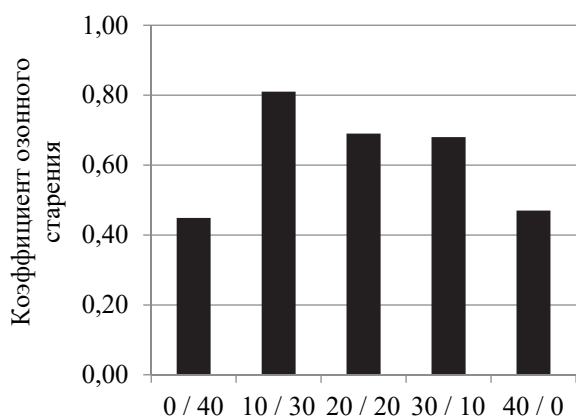


Рис. 1. Зависимость изменения коэффициента озонного старения резин на основе СКИ-3 + СКД от дозировки УКН

Выявлено, что использование в эластомерных композициях УКН приводит к повышению стойкости резин к воздействию озона в 1,8 раза по сравнению с композициями, не содержащими исследуемый наполнитель. Это в свою очередь, вероятно, связано с химической инертностью изучаемого наполнителя по отношению к агрессивной среде. Усиливающие наполнители имеют на своей поверхности активные в химическом отношении свободные радикалы, которые в свою очередь взаимодействуют с окислительными средами. Интенсивность данного взаимодействия, а также его характер влияют на стойкость резин к агрессивным средам [27]. Кроме того, повышенная эластичность участков макромолекул между узлами пространственной сетки обуславливает снижение механических напряжений на химических связях в макромолекулах из-за их релаксации

после растяжения образцов, в результате чего данные связи более устойчивы к действию озона.

На рис. 2 представлены результаты влияния замены N772 углерод-кремнистым наполнителем на показатель относительной остаточной деформации сжатия (ООДС) исследуемых вулканизатов (рис. 2).

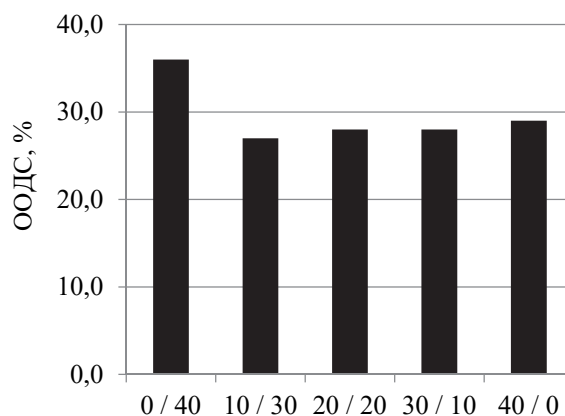


Рис. 2. Относительная остаточная деформация сжатия резин на основе СКИ-3 + СКД с УКН

Сравнительный анализ полученных данных показал, что при замене технического углерода марки N772 на УКН происходит увеличение ООДС на 19,4–25,0%. Так, для эластомерных композиций, наполненных N772, данный показатель составляет 36,0%, а для вулканизатов, содержащих наполнители УКН / N772 в соотношении 10 / 30, – 27,0%. Выявленный характер изменения ООДС исследуемых резин на основе комбинации каучуков, содержащих УКН, обусловлен повышенной эластичностью участков макромолекул между узлами сетки, что способствует обратному возвращению к исходной конфигурации до сжатия, т. е. снижению ООДС.

**Заключение.** Использование углерод-кремнистого наполнителя растительного происхождения в качестве замены промышленного малоусиливающего технического углерода марки 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.

Кроме того, замена технического углерода марки N772 на углерод-кремнистый наполнитель растительного происхождения в эластомерных композициях на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКД, предназначенных для изготовления виброизоляторов, позволяет получать вулканизаты с заданным комплексом свойств по техническим характеристикам на данное изделие.

## Список литературы

1. Crab Shell Chitin Whiskers Reinforced Natural Rubber Nanocomposites. 3. Effect of Chemical Modification of Chitin Whiskers / N. K. Gopalan [et al.] // *Biomacromolecules*. 2003. Vol. 4. P. 1835–1842. DOI: 10.1021/bm030058g.
2. Effect of eggshell and silk fibroin on styrene – ethylene/butylene – styrene as bio-filler / D. J. Kang [et al.] // *Materials and Design*. 2010. Vol. 31. P. 2216–2219.
3. Strong Nanocomposite Reinforcement Effects in Polyurethane Elastomer with Low Volume Fraction of Cellulose Nanocrystals / A. Pei [et al.] // *Macromolecules*. 2011. Vol. 44, no. 11. P. 4422–4427. DOI: 10.1021/ma200318k.
4. Use of bagasse fiber ash as secondary filler in silica or carbon black filled natural rubber compound / S. Kanking [et al.] // *Materials and Design*. 2012. Vol. 12. P. 74–82. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.04.042.
5. Self-assembled lignin-silica hybrid material derived from rice husks as the sustainable reinforcing fillers for natural rubber / B. Xue [et al.] // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020. Vol. 145. P. 410–416. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.182.
6. Marcovich N. E., Aranguren M. I., Reboredo M. M. Modified woodflour as thermoset fillers. Part I: Effect of the chemical modification and percentage of filler on the mechanical properties // *Polymer*. 2001. Vol. 42, no. 2. P. 815–825. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00286-X.
7. 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.
8. Ezenkwa O. E., Hassan A., Samsudin S. A. Influence of different surface treatment techniques on properties of rice husk incorporated polymer composites // *Reviews in Chemical Engineering*. 2020. Vol. 3. P. 1–24. DOI: 10.1515/revce-2019-0027.
9. Optimum rice husk ash content and bacterial concentration in selfcompacting concrete / F. Ameri [et al.] // *Construction and Building Materials*. 2019. Vol. 222. P. 796–813. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.190.
10. Chaudhary D. S., Jollands M. C., Cser F. Understanding rice hull ash as fillers in polymers: A review // *Silicon Chemistry*. 2002. Vol. 1, no. 4. P. 281–289. DOI: 10.1023/B:SILC.0000018361.66866.80.
11. 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.
12. 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.
13. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни: ГОСТ Р 54552–2011. М.: Стандартинформ, 2018. 27 с.
14. Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре: ГОСТ 12535–84. М.: Изд-во стандартов, 1985. 33 с.
15. 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).
16. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. М.: Изд-во стандартов, 1975. 29 с.
17. 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.
18. Методы испытаний на стойкость к старению при статической деформации сжатия: ГОСТ 9.029–74. М.: Изд-во стандартов, 1982. 7 с.
19. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы ускоренных испытаний на стойкость к озонному и термосветоозонному старению: ГОСТ 9.026–74. М.: Изд-во стандартов, 1976. 17 с.
20. Метод определения твердости по Шору А: ГОСТ 263–75. М.: Изд-во стандартов, 1989. 7 с.
21. Резина. Определение сопротивления раздиру (раздвоенные, угловые и серповидные образцы): ГОСТ 262–93. М.: Изд-во стандартов, 1995. 11 с.
22. Резины. Методы испытаний на стойкость в ненапряженном состоянии к воздействию жидких агрессивных сред: ГОСТ 9.030–74. М.: Стандартинформ, 2006. 10 с.
23. Гришин Б. С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития: монография. Казань: КНИТУ, 2016. 420 с.
24. Овчаров В. И., Бурмистр М. В., Тютин В. А. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация. М.: Сант-ТМ, 2001. 400 с.
25. Виброизоляторы резиновые и резиноармированные для автотракторной техники: ГОСТ 32586–2013. М.: Стандартинформ, 2013. 48 с.

26. Жовнер Н. А., Чиркова Н. В., Хлебов Г. А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Киров: ВятГУ; Омск: филиал РосЗИТЛП, 2003. 276 с.
27. Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М.: Химия, 1972. 229 с.

### References

1. Gopalan N. K., Dufrense A., Gandini A., Belgacem M. N. Crab Shell Chitin Whiskers Reinforced Natural Rubber Nanocomposites. 3. Effect of Chemical Modification of Chitin Whiskers. *Biomacromolecules*, 2003, vol. 4, pp. 1835–1842. DOI: 10.1021/bm030058g.
2. Kang D. J., Pal K., Park S. J., Bang D. S., Kim J. K. Effect of eggshell and silk fibroin on styrene – ethylene/butylene – styrene as bio-filler. *Materials and Design*, 2010, vol. 31, pp. 2216–2219.
3. Pei A., Malho J. M., Ruokolainen J., Zhou Q., Berglund L. A. Strong Nanocomposite Reinforcement Effects in Polyurethane Elastomer with Low Volume Fraction of Cellulose Nanocrystals. *Macromolecules*, 2011, vol. 44, no. 11, pp. 4422–4427. DOI: 10.1021/ma200318k.
4. Kanking S., Niltui P., Wimolmala E., Sombatsompop N. Use of bagasse fiber ash as secondary filler in silica or carbon black filled natural rubber compound. *Materials and Design*, 2012, vol. 12, pp. 74–82. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.04.042.
5. Xue B., Wang X., Yu L., Di B., Chen Z., Zhu Y., Liu X. Self-assembled lignin-silica hybrid material derived from rice husks as the sustainable reinforcing fillers for natural rubber. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2020, vol. 145, pp. 410–416. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.182.
6. Marcovich N. E., Aranguren M. I., Reboredo M. M. Modified woodflour as thermoset fillers. Part I: Effect of the chemical modification and percentage of filler on the mechanical properties. *Polymer*, 2001, vol. 42, no. 2, pp. 815–825. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00286-X.
7. 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.
8. Ezenkwa O. E., Hassan A., Samsudin S. A. Influence of different surface treatment techniques on properties of rice husk incorporated polymer composites. *Reviews in Chemical Engineering*, 2020, vol. 3, pp. 1–24. DOI: 10.1515/revce-2019-0027.
9. Ameri F., Shoaie P., Bahrami N., Vaezi M., Ozbakkaloglu T. Optimum rice husk ash content and bacterial concentration in selfcompacting concrete. *Construction and Building Materials*, 2019, vol. 222, pp. 796–813. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2019.06.190.
10. Chaudhary D. S., Jollands M. C., Cser F. Understanding rice hull ash as fillers in polymers: A review. *Silicon Chemistry*, 2002, vol. 1, no. 4, pp. 281–289. DOI: 10.1023/B:SILC.0000018361.66866.80.
11. Soltani N., Bahrami A., Pech-Canul M. I., González 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.
12. 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).
13. 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).
14. 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).
15. 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).
16. GOST 270–75. Method for determining elastic-strength properties under tension. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 29 p. (In Russian).
17. 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).
18. GOST 9.029–74. Test methods for aging resistance under static compression deformation. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1982. 7 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 263–75. Shore A hardness determination method. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1989. 7 p. (In Russian).
21. GOST 262–93. Rubber. Determination of tear resistance (bifurcated, angular and crescent-shaped samples). Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1995. 11 p. (In Russian).



22. 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).

23. Grishin B. S. *Teoriya i praktika usileniya elastomerov. Sostoyanie i napravleniya razvitiya* [Theory and practice of studying elastomers. Status and directions of development]. Kazan, KNITU Rubl., 2016. 420 p. (In Russian).

24. 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).

25. GOST 32586–2013. Vibration isolators rubber and rubber-reinforced for automotive equipment. Moscow, Standartinform Publ., 2013. 48 p. (In Russian).

26. 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).

27. Zuev Yu. S. *Razrusheniye polimerov pod deystviyem agressivnykh sred* [Destruction of polymers under the influence of aggressive media]. Moscow, Khimiya Publ., 1972. 229 p. (In Russian).

### 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: efremsa@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: efremsa@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 25.11.2022