

DOI: 10.32864/polymmattech-2022-9-1-23-27

УДК 678.046.3

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ С УГЛЕРОД-КРЕМНИСТЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

В. В. БОБРОВА¹⁺, Н. Р. ПРОКОПЧУК¹, С. А. ЕФРЕМОВ², С. В. НЕЧИПУРЕНКО²

¹Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

²Казахский национальный университет имени аль-Фараби», пр-т Аль-Фараби, 71, 050038, г. Алматы, Казахстан

Цель работы — исследование влияния частичной замены промышленного технического углерода марки N550 углерод-кремнистым наполнителем (УКН) растительного происхождения на реологические свойства наполненных эластомерных композиций из каучука специального назначения БНКС-18.

В качестве эластомерной композиции использовали матрицу из бутадиен-нитрильного каучука, наполненную смесью полуактивного технического углерода марки N550 и УКН в различных соотношениях. Для определения степени взаимодействия УКН с эластомерной матрицей провели комплексные испытания резиновых смесей. Определили качественные характеристики распределения наполнителя: показатель модуля эластичности при малых амплитудах деформации, показатель модуля сдвига при большой деформации и разность данных показателей — комплексный динамический модуль. Установлено, что применение в рецептуре резиновой смеси УКН оказывает значительное влияние на диспергирование наполнителя в объеме эластомерной матрицы. Показано, что введение в эластомерную композицию УКН в дозировках от 10 мас. ч. до 90 мас. ч. приводит к снижению показателя комплексного динамического модуля на 37,3–63,0%. Определили, что с увеличением соотношения УКН/технический углерод снижается пиковое значение вязкости в смеси наполнителей на 12,40–31,11%. Уменьшение данных показателей свидетельствует о снижении структурообразования частиц наполнителя из-за усиления взаимодействия частиц наполнителя с макромолекулами каучука и о повышении равномерности распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы. При одновременном сохранении уровня показателей механических свойств резиновых смесей улучшается качество готовых изделий.

Ключевые слова: углерод-кремнистый композит, бутадиен-нитрильный каучук, вязкость по Муни, эффект Пейна, комплексный динамический модуль, пиковое значение вязкости.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF RUBBER MIXTURES WITH CARBON-SILICEOUS FILLER OF PLANT ORIGIN

V. V. BOBROVA¹⁺, N. R. PROKOPCHUK¹, S. A. EFREMOV², S. V. NECHIPURENKO²

¹Belarusian State Technological University, Sverdlov St., 13a, 220006, Minsk, Belarus

²Al-Farabi Kazakh National University, Al-Farabi Ave., 71, 050038, Almaty, Kazakhstan

The aim of the work is to study the effect of partial replacement of industrial carbon black grade N550 with carbon-siliceous filler (CSF) of plant origin on the rheological properties of filled elastomeric compositions of special purpose rubber BNKS-18.

The matrix of butadiene-nitrile rubber filled with a mixture of semi-active carbon black of the N550 brand and CSF in various ratios was used as an elastomeric composition. Comprehensive tests of rubber compounds were carried out to determine the degree of interaction of the CSF with the elastomeric matrix.

⁺Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: lerik_bobrik94@mail.ru

The qualitative characteristics of the filler distribution were determined: the index of the modulus of elasticity at small amplitudes of deformation, the index of the shear modulus at large deformation and the difference of these indicators — a complex dynamic module. It was established that the use of the CSF in the rubber compound formulation has a significant effect on the dispersion of the filler in the volume of the elastomeric matrix. It was shown that the introduction of CSF into the elastomeric composition in dosages from 10 wt.h. to 90 wt.h. leads to a decrease in the index of the complex dynamic module by 37.3–63.0%. It was determined that with an increase in the ratio of CSF/carbon black, the peak viscosity value in the mixture of fillers decreases by 12.40–31.11%. A decrease in these indicators indicates a decrease in the structure formation of filler particles due to increased interaction of filler particles with rubber macromolecules and an increase in the uniformity of the filler distribution in the volume of the elastomeric matrix. The quality of finished products improves while maintaining the level of mechanical properties of rubber compounds.

Keywords: carbon-silicon composite, nitrile butadiene rubber, Mooney viscosity, the Payne effect, complex dynamic modulus, peak viscosity.

Введение

Наполнители растительного происхождения становятся альтернативой композитам, содержащим синтетические наполнители. Расширенные исследования натуральных наполнителей в первую очередь связаны с преимуществами их потенциального применения во многих отраслях промышленности. Кроме того, композиционные материалы, наполненные бионаполнителями, представляют собой альтернативу постоянно иссякающим невозобновляемым традиционным источникам [1]. Также достаточно важными являются возможности снижения себестоимости готовой продукции с сохранением основных эксплуатационных свойств материалов [2]. Наполнители растительного происхождения находят свое применение, в таких отраслях промышленности как строительная, нефтеперерабатывающая, автомобильная, аэрокосмическая, авиационная [3].

Натуральные наполнители на растительной основе представляют собой лигниноцеллюлозный материал, состоящие из целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина. Они доступны, возобновляемы, имеют низкую стоимость, малый вес и высокую удельную прочность [4]. Однако, наполнители растительного происхождения имеют недостатки — высокая пористость, высокое содержание влаги и термическая деградация в процессе производства, что затрудняет некоторое их применение [5]. Для решения таких проблем, определенной альтернативой является выбор полимеров для получения необходимой связи между натуральным наполнителем и матрицей [6].

До настоящего времени, кроме натурального каучука, в литературе не было сведений об использовании натуральных наполнителей растительного происхождения в качестве наполнителей для производства биокompозитов. Подходящая комбинация эластомерной матрицы и натурального наполнителя может обеспечить функциональные свойства таких композитов, обусловленные специфическими характеристиками, как полимерной матрицы, так и потенциалом природного наполнителя [5].

Зола рисовой шелухи (РШ), которую получают карбонизацией шелухи и стебля риса при 550–600 °С,

является интересным и перспективным функциональным наполнителем для эластомерных композиций на основе натурального каучука [7, 8]. При сжигании РШ может быть получено около 20% золы [9], которая в свою очередь содержит около 87–98% диоксида кремния [10]. В настоящее время подавляющее большинство производимой РШ сжигают [11] либо выбрасывают в водоемы [12], что не без оснований вызывает опасение и создает серьезные экологические трудности. Из-за низкой потребительской и экономической ценности РШ считается сельскохозяйственным отходом и является одним из факторов, вызывающим загрязнение окружающей среды. В то же время переработка и утилизация таких отходов не только приносит экономические и социальные выгоды, но также имеет важное значение для защиты окружающей среды [11]. Производство недорогих, экологически чистых материалов из отходов сельского хозяйства представляет высокий интерес для отечественных и зарубежных потребителей.

Цель работы — изучить влияние замены коммерческого технического углерода углерод-кремнистым наполнителем (УКН) в различных дозировках на реологические свойства промышленных эластомерных композиций на основе каучуков специального назначения.

Материалы и методы исследования

В экспериментах использовался УКН, который представляет собой смесь измельченного на роторно-ножевой мельнице «IS-3» («Инфел», Россия) рисового стебля и РШ до фракции 5,0 мм. Высушенную композицию подвергали процессу карбонизации в пиролизной печи «СП-400» («Сплайн», Россия) без доступа воздуха в бескислородной среде при температуре 550–600 °С. Далее полученный материал измельчали до фракции ниже 25,0 мкм. Полученный дисперсный материал представляет собой композит, который включает в себя углеродсодержащую (47,26%) и кремнесодержащую (50,38%) части, также присутствует некоторое количество (2,36%) примесей металлов (Na, Mg, K и др.). Структура изучаемого наполнителя содержит в основном агрегаты со средним размером частиц

50,9 мкм, состоящие из слоистых образований с развитой внутренней системой пор [13]. В дальнейшем данная система может адсорбировать на себя компоненты вулканизирующей системы, что в свою очередь приведет к изменению скорости сшивания макромолекул в процессе вулканизации.

В качестве объектов исследований использовали промышленные эластомерные композиции на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНК) в соответствии с ТУ ВУ100124928.009-2014 «Смеси резиновые невулканизированные торговые», которые применяют для производства резинотехнических изделий (табл. 1).

Таблица 1 — **Рецептура эластомерных композиций на основе БНК-18**
Table 1 — **Formulation of elastomeric compositions based on BNKS-18**

Наименование ингредиентов	Содержание ингредиентов, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука
БНК-18 АМН	100,00
Сера	2,60
Ускорители вулканизации	2,45
Белила цинковые	5,00
Противостарители	2,00
Наполнитель	90,00
Пластификатор	35,00
Стеариновая кислота	1,00
Общее	238,05

В качестве образцов сравнения использовали эластомерные композиции, содержащие исследуемый УКН и техническим углеродом марки N550 («Омск Карбон Групп», Россия). Наполнение смесей осуществляли в различном соотношении, номера образцов представлены в табл. 2.

Таблица 2 — **Соотношение наполнителей в исследуемой резиновой смеси**
Table 2 — **The ratio of fillers in the studied rubber compound**

№ образца	Соотношение УКН/технический углерод, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука
1	0/90
2	10/80
3	20/70
4	30/60
5	40/50
6	50/40
7	60/30
8	70/20
9	80/10
10	90/0

Пластоэластические показатели резиновых смесей определяли на сдвиговом дисковом вискозиметре «MV2000» («Alpha Technologies», США) в соответствии с ГОСТ 10722 [14]. Определение качественных характеристик распределения наполнителя в резиновой смеси выполняли на основании расчета эффекта Пейна (*the Payne effect*) на приборе «RPA 2000» («Alpha Technologies», США) согласно *ASTM D6601*

[15]. Испытание проводили в течение 3-х мин при температуре 100 °С. В ходе испытания определяли: модуль эластичности при малых амплитудах деформации G'_0 (1%) и модуль сдвига при большой деформации G'_∞ (100%). Разность данных показателей — комплексный динамический модуль G' , который количественно характеризует эффект Пейна и отображает качество распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы. Также известно, что эффект Пейна отражает особенность напряженно-деформированного состояния резиновых композиций, содержащих наполнитель. Он проявляется в виде зависимости модулей накопления и потерь от амплитуды приложенной деформации. Чем ниже показатель комплексного динамического модуля, тем более эффективно и равномерно распределен наполнитель в объеме эластомерной матрицы [14].

Результаты и их обсуждение

При прогнозировании параметров переработки наполненных эластомерных композиций наибольшее значение имеют такие показатели как вязкость по Муни и максимальный крутящий момент (пиковое значение вязкости), которые определяют энергоёмкость процесса и качество готовой продукции. Определение данных показателей является одним из наиболее распространенных способов исследования молекулярной структуры эластомерных композиций.

При испытании наполненных резиновых смесей на ротационных вискозиметрах после прогрева наблюдали пиковый рост крутящего момента (M_{max}) с последующим снижением и выходом значения на стационарный участок, на котором регистрируется показатель вязкости по Муни. Пиковое значение крутящего момента при испытаниях на вискозиметре рассматривают как проявление эластической деформации сеточной структуры в наполненной резиновой смеси, которая при достижении критических деформаций разрушается на отдельные фрагменты с последующим развитием процессов вязкого течения композиции [15]. Из табл. 3 видно, что введение УКН приводит к снижению начальной вязкости всех исследуемых резиновых смесей на основе бутадиен-нитрильного каучука с ростом соотношения УКН/технический углерод. Уменьшение пикового значения вязкости позволит снизить энергозатраты при переработке эластомерных композиций.

С целью изучения влияния УКН на взаимодействие полимер-наполнитель, проводили измерения эффекта Пейна — уменьшение модуля эластичности (модуля сдвига) с увеличением амплитуды деформаций. Основная причина снижения модуля сдвига состоит в разрушении вторичной сетки агломератов наполнителя, а также физических связей наполнитель-каучук. Величина эффекта Пейна коррелирует со степенью диспергирования агломератов наполнителя, а величина максимального за цикл деформации модуля — с вязкостью материала в начале нагружения [17].

Таблица 3 — Максимальный крутящий момент исследуемых резиновых смесей

Table 3 — Maximum torque of the investigated rubber compounds

Соотношение УКН/технический углерод, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	M_{max} , усл. ед. Муни
0/90	87,1
10/80	76,3
20/70	71,6
30/60	69,5
40/50	65,7
50/40	65,5
60/30	64,3
70/20	63,8
80/10	60,7
90/0	60,0

В табл. 4 представлены результаты исследований распределения УКН и технического углерода в различном соотношении в резиновых смесях на основе бутадиен-нитрильного каучука.

Таблица 4 — Качественные характеристики распределения комбинации наполнителей в объеме эластомерной матрицы на основе БНКС

Table 4 — Qualitative characteristics of the distribution of a fillers combination in the volume of an elastomeric matrix based on BNKS

Соотношение наполнителей	G'_0 , кПа	G'_{∞} , кПа	G' , кПа
0 / 90	219,4	46,6	176,8
10 / 80	150,0	39,1	110,9
20 / 70	165,1	41,7	123,4
30 / 60	143,8	39,0	104,7
40 / 50	120,1	34,8	85,3
50 / 40	110,9	33,7	77,3
60 / 30	102,8	31,1	71,8
70 / 20	99,9	31,6	68,3
80 / 10	88,8	28,8	60,0
90 / 0	95,2	29,8	65,4

Анализ полученных результатов показал, что введение в резиновые смеси УКН приводит к улучшению распределения наполнителей в объеме эластомерной матрицы. Для резиновой смеси на основе БНКС-18, не содержащей УКН, значение комплексного динамического модуля составляет 176,8 кПа, а для смесей с УКН значение G' находится в пределах 65,4–110,9 кПа. Из полученных данных следует, что введение УКН в резиновую смесь улучшает качество диспергирования наполнителя в объеме полимера, т. е. наблюдается снижение эффекта Пейна. Данные результаты подтверждаются ранее проведенными испытаниями на вязкость по Муни, которая косвенно связана с состоянием смешения [16].

Ранее [16], провели исследования по изучению основных физико-механических показателей эластомерных композиций, наполненных исследуемым УКН. Сравнительный анализ полученных данных показал возможность частичной замены среднеак-

тивного технического углерода марки N550 на УКН без значительного ухудшения эксплуатационных характеристик эластомерных композиций. Одновременное сохранение уровня показателей механических свойств резиновых смесей и улучшение распределения наполнителей в объеме эластомерной матрицы обеспечит высокое качество готовых изделий.

Выводы

Установлено, что с увеличением соотношения УКН/технический углерод в смеси наполнителей, введенной в количестве 90 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука БНКС-18 комплексный динамический модуль G' монотонно снижается. Это обусловлено снижением физических взаимодействий частиц наполнителя, способствующих образованию цепочечных и сетчатых структур наполнителя. Уменьшение пикового значения вязкости (максимального крутящего момента M_{max}) с ростом соотношения УКН/технический углерод в смеси наполнителей указывает на снижение прочности сетчатой структуры, образуемой макромолекулами каучука, что, вероятно, связано с усилением взаимодействия частиц наполнителя с макромолекулами каучука.

Обозначения

УКН — углерод-кремнистый наполнитель; РШ — рисовая шелуха; G' , кПа — комплексный динамический модуль; G'_0 , кПа — модуль эластичности при малых амплитудах деформации; G'_{∞} , кПа — модуль сдвига при большой деформации M_{max} , усл. ед. Муни — максимальный крутящий момент.

Литература

- Sathishkumar T. P., Navaneethakrishnan P., Shankar S., Rajasekar R. Mechanical properties and water absorption of short snake grass fiber reinforced isophthalic polyester composites // *Fibers and Polymers*, 2014, vol. 15, pp. 1927–1934. doi: 10.1007/s12221-014-1927-8
- Ramnath Vijaya B., Manickavasagam V. M., Elanchezhian C., Krishna C. V., Karthik S., Saravanan K. Determination of mechanical properties of intra-layer abaca-jute-glass fiber reinforced composite // *Materials & Design*, 2014, vol. 60, pp. 643–652. doi: 10.1016/j.matdes.2014.03.061
- La Mantia F. P., Morreale M. Green composites: A brief review // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2011, vol. 42, is. 6, pp. 579–588. doi: 10.1016/j.compositesa.2011.01.017
- Masłowski M., Miedzianowska J., Strzelec K. The potential application of cereal straw as a bio-filler for elastomer composites // *Polymer Bulletin*, 2020, vol. 77, no. 4, pp. 2021–2038. doi: 10.1007/s00289-019-02848-2
- Zakikhani P., Zahari R., Sultan M. T. H., Majid D. L. Extraction and preparation of bamboo fibre-reinforced composites // *Materials & Design*, 2014, vol. 63, pp. 820–828. doi: 10.1016/j.matdes.2014.06.058
- Lau K., Hung P., Zhu M., Hui D. Properties of natural fibre composites for structural engineering applications // *Composites Part B: Engineering*, 2018, vol. 136, pp. 222–233. doi: 10.1016/j.compositesb.2017.10.038
- Da Costa H. M., Visconte L. L. Y., Nunes R. C. R., Furtao C. R. G. Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Rice Husk Ash-Filled Natural Rubber Compounds // *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, vol. 83, is. 11, pp. 2331–2346. doi: 10.1002/app.10125
- Sae-oui P., Rakdee C., Thanmathorn P. Use of Rice Husk Ash

- as Filler in Natural Rubber Vulcanizates: In Comparison with Other Commercial Fillers // *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, vol. 83, is. 11, pp. 2485–2493. doi: 10.1002/app.10249
9. Hieu N. M., Korobochkin V. V., Tu N. V. A study of silica separation in the production of activated carbon from rice husk in Viet Nam // *Procedia Chemistry*, 2015, vol. 15, pp. 308–312. doi: 10.1016/j.proche.2015.10.049
 10. França A. A., Schultz J., Borges R., Wypych F., Mangrich A. S. Rice Husk Ash as Raw Material for the Synthesis of Silicon and Potassium Slow-Release Fertilizer // *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2017, vol. 28, no. 11, pp. 2211–2217. doi: 10.21577/0103-5053.20170072
 11. Memon S. A., Shaikh M. A., Akbar H. Utilization of Rice Husk Ash as viscosity modifying agent in Self Compacting Concrete // *Construction and Building Materials*, 2011, vol. 25, is. 2, pp. 1044–1048. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.06.074
 12. Nojku C., Nwali C. C., Ajana A. J. Water Qualities as Affected By Rice Mill Processing Wastes in Abakaliki Southeastern Nigeria // *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, 2017, vol. 11, is. 7, pp. 65–68. doi: 10.9790/2402-1107026568
 13. Боброва В. В., Прокопчук Н. Р., Ефремов С. А., Нечипуренко С. В. Углерод-кремнистый наполнитель для эластомерных композиций // *Труды БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2022. № 1 (253). С 89–95.
 14. Усиление эластомеров : сборник статей : пер. с англ. / под ред. Дж. Крауса. Москва : Химия, 1968. 483 с.
 15. Гришин Б. С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития: монография. Казань : КНИТУ, 2016. 420 с.
 16. Боброва В. В., Прокопчук Н. Р., Ефремов С. А., Нечипуренко С. В. Свойства эластомерных композиций, наполненных углерод-кремнистым композитом // *Труды БГТУ. Сер. 2. Химические технологии, биотехнологии, геоэкология*. 2022. № 2 (259). С. 156–164.
 17. *Polymer Bulletin*, 2020, vol. 77, no. 4, pp. 2021–2038. doi: 10.1007/s00289-019-02848-2
 5. Zakikhani P., Zahari R., Sultan M. T. H., Majid D. L. Extraction and preparation of bamboo fibre-reinforced composites. *Materials & Design*, 2014, vol. 63, pp. 820–828. doi: 10.1016/j.matdes.2014.06.058
 6. Lau K., Hung P., Zhu M., Hui D. Properties of natural fibre composites for structural engineering applications. *Composites Part B: Engineering*, 2018, vol. 136, pp. 222–233. doi: 10.1016/j.compositesb.2017.10.038
 7. Da Costa H. M., Visconte L. L. Y., Nunes R. C. R., Furtao C. R. G. Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Rice Husk Ash-Filled Natural Rubber Compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, vol. 83, is. 11, pp. 2331–2346. doi: 10.1002/app.10125
 8. Sae-oui P., Rakdee C., Thanmathorn P. Use of Rice Husk Ash as Filler in Natural Rubber Vulcanizates: In Comparison with Other Commercial Fillers. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, vol. 83, is. 11, pp. 2485–2493. doi: 10.1002/app.10249
 9. Hieu N. M., Korobochkin V. V., Tu N. V. A study of silica separation in the production of activated carbon from rice husk in Viet Nam. *Procedia Chemistry*, 2015, vol. 15, pp. 308–312. doi: 10.1016/j.proche.2015.10.049
 10. França A. A., Schultz J., Borges R., Wypych F., Mangrich A. S. Rice Husk Ash as Raw Material for the Synthesis of Silicon and Potassium Slow-Release Fertilizer. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 28, no. 11, pp. 2211–2217. doi: 10.21577/0103-5053.20170072
 11. Memon S. A., Shaikh M. A., Akbar H. Utilization of Rice Husk Ash as viscosity modifying agent in Self Compacting Concrete. *Construction and Building Materials*, vol. 25, is. 2, pp. 1044–1048. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2010.06.074
 12. Nojku C., Nwali C. C., Ajana A. J. Water Qualities as Affected By Rice Mill Processing Wastes in Abakaliki Southeastern Nigeria. *Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology*, vol. 11, is. 7, pp. 65–68. doi: 10.9790/2402-1107026568.
 13. Bobrova V. V., Prokopchuk N. R., Efremov S. A., Nechipurenko S. V. Uglерod-kremnistyy napolnitel' dlya elastomernykh kompozitsiy [Carbon-silicon filler for elastomer compositions]. *Trudy BGTU. Ser. 2* [Works of BSTU. Series 2], 2022, no. 1, pp. 89–95.
 14. *Usilenie elastomerov* [Strengthening of elastomers]. Ed. Dzh. Kraus. Moscow : Khimiya Publ., 1968. 483 p.
 15. Grishin B. S. *Teoriya i praktika usileniya elastomerov. Sostoyaniye i napravleniya razvitiya* [Theory and practice of elastomer reinforcement. State and directions of development]. Kazan' : KNIU Publ., 2016. 420 p.
 16. Bobrova V. V., Prokopchuk N. R., Efremov S. A., Nechipurenko S. V. Svoystva elastomernykh kompozitsiy, napolnennykh uglерod-kremnistym kompozitom [Properties of elastomer composites filled with carbon-silicon composite]. *Trudy BGTU. Ser. 2* [Works of BSTU. Series 2], 2022, no. 2 (259), pp. 156–164.

References

Поступила в редакцию 15.09.2022

© В. В. Боброва, Н. Р. Прокопчук, С. А. Ефремов, С. В. Нечипуренко, 2023