УДК 678.046.3

В.В. Боброва[1], А.В. Касперович[1], С.А. Ефремов[2], С.В. Нечипуренко[2], С.Н. Лежнев[3]
[1]Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Республика Беларусь, andkasp@mail.ru,
[2]Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,
Алматы, Республика Казахстан,
[3]Рудненский индустриальный институт, Рудный, Республика Казахстан

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С УГЛЕРОД-КРЕМНИСТЫМ КОМПОЗИТОМ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ РИСА, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНОЙ ОТРАСЛИ

Аннотация

В работе представлены результаты исследований влияния частичной и полной замены малоусиливающего технического углерода марки П803 на углерод-кремнистый композит, полученный из отходов производства риса, на основные технологические характеристики резиновых смесей на основе комбинации каучуков общего и специального назначения СКИ-3+СКД.

Ключевые слова: резиновая смесь, углерод-кремнистый композит, вязкость, эффект Пейна, диспергирование

Введение

Технический углерод широко применяется в качестве наполнителя в шинной и резиновой промышленности, однако его получение требует сжигания углеводородного топлива в условиях пониженного содержания кислорода [1]. Учитывая растущий интерес, направленный на использование возобновляемых источников в промышленных процессах, появляется потребность в разработке альтернативных материалов, которые будут использоваться в качестве наполнителей или новых компонентов для резин, использующихся в машиностроительной промышленности [2]. С недавних пор все большее внимание уделяется натуральным наполнителям и добавкам, которые получают из побочных продуктов переработки различных отраслей промышленности и которые характеризуются потенциальной возобновляемостью. Применение натуральных материалов способствовало бы снижению зависимости от ископаемого топлива и переходу к устойчивой материальной базе для изготовления ингредиентов для эластомерных композиций [3].

Объекты и методы исследований

Объектом исследования выступали эластомерные композиции на основе комбинации каучуков общего назначения СКИ-3+СКД, предназначенных для отражения и поглощения волн колебательной энергии, содержащих в своем составе углерод-кремнистый композит (УКК) на основе продуктов переработки риса в качестве частичной/полной замены малоусиливающего технического углерода марки П803 (табл. 1).

Углерод-кремнистый композит представляет собой смесь рисовых стеблей и шелухи подвергшуюся сжиганию в карбонизационной печи без доступа кислорода при температуре 550–600 °С. Исследуемый карбонизат характеризуется кислотной pH

водной суспензии (5–7), низкими средним размером частиц (не более 12 мкм) и удельной поверхностью (36 м^2/г). По своей структуре УКК представляет собой сетку сплетенных наноразмерных волокон ввиду своего растительного происхождения. Основными элементарными компонентами УКК являются, не менее: углерод 50,0 мас. %, водород 8,80 мас. %, кремний 25,0 мас. % и кислород 11,0 мас. %. Стоит отметить, что кремний в исследуемом материале находится в аморфном состоянии [4].

Таблица 1 – Соотношение наполнителей в эластомерной композиции

Ингредиенты	Содержание ингредиентов, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука				
	Исх	УКК$_1$	УКК$_2$	УКК$_3$	УКК$_4$
СКИ-3+СКД	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Другие компоненты	95,7	95,7	95,7	95,7	95,7
П803	40,0	30,0	20,0	10,0	–
Углерод-кремнистый композит	–	10,0	20,0	30,0	40,0

Пластоэластические свойства резиновых смесей характеризуют их поведение при формировании заготовок изделий перед вулканизацией. Они влияют на производительность технологического процесса и качество готовой продукции [5]. Для установления влияния исследуемого наполнителя на основные технологические параметры переработки эластомерных композиций на основе комбинации каучуков общего назначения определяли качество распределения УКК в объеме эластомерной матрицы (эффект Пейна), вязкость по Муни и кинетические параметры вулканизации резиновых смесей.

Диспергирование наполнителей и компонентов в резиновой смеси имеет решающее значение и часто является проблемой для производителей резинотехнических изделий. Взаимодействие в системе «наполнитель-каучук» оценивалось на основании расчета эффекта Пейна на приборе RPA 2000 согласно ASTM D6601-02. Испытание проводилось в течение 3,0 мин при температуре 100 °С [6]. В ходе испытания определялись: 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 который можно использовать как для контроля качества диспергирования наполнителей для разработки контроля процесса, так и для оценки уровня сетчатой структуры наполнителя в объеме эластомерной матрицы [7].

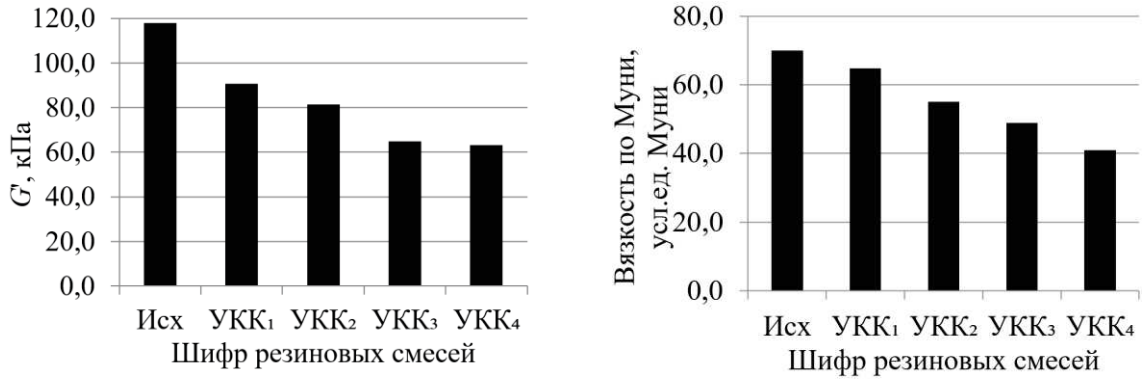
Вязкость смесей и их эластическая восстанавливаемость определяются молекулярной массой каучука и его молекулярно-массовым распределением, типом и содержанием наполнителя. Верхний предел вязкости ограничен технологическими трудностями изготовления и переработки высоковязких смесей, нижний предел – ухудшением механических свойств [8]. Применение в рецептурах эластомерных композиций новых наполнителей может оказывать существенное влияние на пластоэластические свойства резиновых смесей и, прежде всего, на их вязкость по Муни. Для прогнозирования параметров переработки эластомерных композиций наибольший интерес представляет определение вязкости по Муни, которая в свою очередь характеризует энергоемкость процесса переработки резиновых смесей и качество готовой продукции [9]. Вязкость по Муни резиновых смесей изучалась на сдвиговом дисковом вискозиметре MV 2000 согласно ГОСТ Р 54552–2011 [10] и определялась как степень сопротивления вращению цилиндрического металлического ротора, погруженного в образец, помещенный в испытательную камеру.

Фундаментальным принципом вулканизации является образование химических поперечных связей между макромолекулами каучука, которые приводят к образованию трехмерной сетки резиновой матрицы в результате реакций между функциональными группами эластомерных цепей и подходящими вулканизующими агентами. В сшитой вулканизационной сетке физические связи также присутствуют в виде водородных связей, полярных сил между эластомерными цепями и различных внутримолекулярных и межмолекулярных переплетений. Эта сетка может удерживать цепи в нужном положении после воздействия длительных деформационных усилий, обеспечивая тем самым требуемую стабильность формы изделий [11]. По кинетическим кривым процесса вулканизации, полученных на реометре марки ODR 2000 по ГОСТ 12535–84 [12], определяли параметры, характеризующие вулканизационные и реологические свойства резиновых смесей. Вулканизацию эластомерных композиций на основе каучуков общего назначения СКИ-3 и СКД проводили при 153 °С в течение 30 мин.

Результаты и обсуждение

В результате проведенных исследований установлено, что применение УКК в рецептуре резиновых смесей на основе комбинации каучуков СКИ-3+СКД во всех исследуемых дозировках в качестве частичной замены коммерческого наполнителя способствует улучшению качества диспергирования компонентов в объеме эластомерной матрицы на 23,1–46,4% по сравнению с композицией содержащей технический углерод марки П803 (рис. 1а), что свидетельствует об увеличении взаимодействия в системе «наполнитель-наполнитель» [9].

Качество изделий и полуфабрикатов во многом зависит от условий их переработки. Чтобы облегчить переработку резин, следует уменьшить сопротивление резиновых смесей деформированию (вязкость) и свести к минимуму эластические эффекты при течении [13]. Определено, что использование углерод-кремнистого композита в резинах на основе комбинации каучуков позволяет снизить вязкость по Муни резиновых смесей на 7,4–41,5% (рис. 1б), что обусловлено неоднородностью поверхности (шероховатостью) УКК, что в свою очередь оказывает влияние на характер взаимодействия в системе «эластомер-наполнитель».



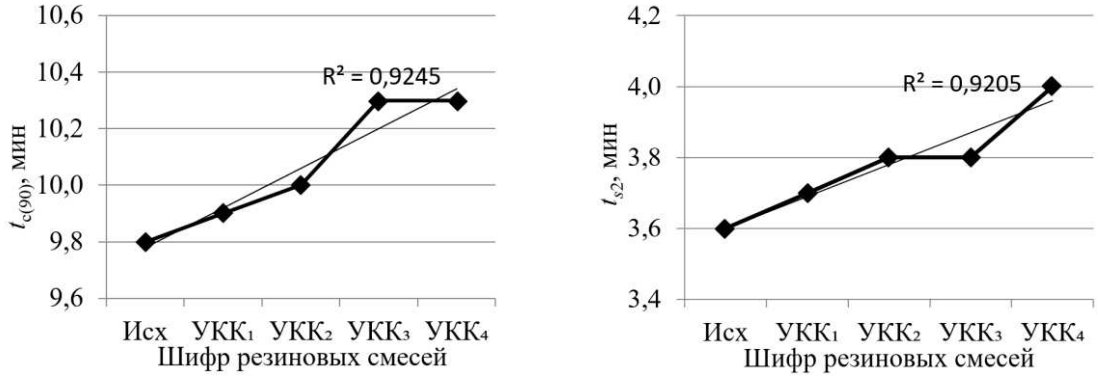
а) б)

Рисунок 1 – Пластоэластические свойства резиновых смесей с углерод-кремнистным композитом: а) эффект Пейна; б) вязкость по Муни

Кроме того, углерод-кремнистый композит характеризуется низкой дисперсностью, по сравнению с техническим углеродом парки П803 (6 мкм), что также приводит к уменьшению вязкости резиновых смесей. Снижение вязкости по Муни

резиновых смесей в присутствии УКК позволит не только облегчить переработку резин, но и снизить энергоемкость процесса.

Для оценки влияния углерод-кремнистого наполнителя на процесс формирования вулканизационной структуры вулканизата определяли такие показатели как оптимальное время вулканизации ($t_{c(90)}$) и время начала вулканизации, вычисляемое увеличением минимального крутящего момента на 2 дН·м (t_{s2}).



а) б)

Рисунок 2 – Кинетические параметры переработки резиновых смесей: а) оптимальное время вулканизации; б) время начала вулканизации, определяемое увеличением минимального крутящего момента на 2 дН·м

Выявлено, что при частичной замене технического углерода марки П803 на углерод-кремнистый композит во всех исследуемых дозировках приводит к незначительному увеличению показателя $t_{c(90)}$ до 5,1% (рис. 2а) и способствует повышению времени начала вулканизации, которая косвенно характеризует стойкость резиновых смесей к преждевременной вулканизации, до 11,1% (рис. 2б), что обусловлено высокой пористостью исследуемого композита, что в свою очередь приводит к адсорбции компонентов вулканизующей системе на его поверхности тем самым замедляя процесс вулканизации [14].

Заключение

Определено, что применение в рецептурах эластомерных композиций углерод-кремнистого композита на основе продуктов переработки риса способствует улучшению технологических характеристик резиновых смесей и, как следствие, снижению энергозатрат на их переработку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fan, Y. Potential of a Pyrolytic Coconut Shell as a Sustainable Biofiller for Styrene – Butadiene Rubber / Y. Fan, G.D. Fowler, C. Norris. // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2017. – V. 56. – No 16. – P. 4779-4791.

2. Kumar, R. Solid waste-based hybrid natural fiber polymeric composites / R. Kumar, T. Singh, H. Singh. // Journal of Reinforced Plastics and Composites. – 2015. – Vol. 34. – No. 23. – P. 1979-1985.

3. Thermogravimetric analysis of rice husk flour filled thermoplastic polymer composites / S. Verheyen, N. Blaton, R. Kinget, H.-S. Kim. // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2004. – Vol. 76. – No. 2. – P. 395-404.

4. Пат. 045499 (Казахстан) C08K 3/013, C08K 3/04, C08K 3/34. Применение углерод-кремнистого композита в качестве наполнителя / А.Ф. Антипов,

С.А. Ефремов, С.В. Нечипуренко, Б.Н. Бектемисов, А.В. Касперович. – Заявлено 30.06.2021; Опубл. 29.11.2023.

5. Овчаров, В.В. Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация / В.В. Овчаров. – Москва: Издательский дом «САНТ-ТМ», 2001. – 400 с.

6. ASTM D6601–02. Standard test method for rubber properties – measurement of cure and after-cure dynamic properties using a rotorless shear rheometer [Электронный ресурс]. – 2008. – URL: http://www.astm.org (дата обращения: 19.12.2023).

7. Гамлицкий, Ю.А. Структурно-молекулярное описание явления усиления наполненных эластомеров/ Ю.А. Гамлицкий // Проблемы шин и резинокордных композитов: материалы XXII симпозиума – Москва: НИИШП, 2011. – С. 13–31.

8. Резниченко, С.В. Большой справочник резинщика. Т. 2: Резины и резинотехнические изделия / С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. – Москва: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 735 с.

9. Гришин, Б.С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития / Б.С. Гришин. – Казань: КНИТУ, 2016. – 420 с.

10. ГОСТ Р 54552–2011. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни. – Москва: Стандартинформ, 2013. – 9 с.

11. Kruželák, J. Sulphur and peroxide vulcanisation of rubber compounds – overview / J. Kruželák, R. Sýkora, I. Hudec // Chemical Papers. – 2016. – Vol. 70. – P. 1533–1555.

12. ГОСТ 12535–84. Смеси резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулкаметре. – Москва: Издательство стандартов, 1985. – 33 с.

13. Жовнер, Н.А. Структура и свойства материалов на основе эластомеров: учебное пособие / Н.А. Жовнер, Н.В. Чиркова, Г.А. Хлебов. – Киров, ВятГУ; Омск, филиал РосЗИТЛП, 2003. – 276 с.

14. Шутилин, Ю.Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров / Ю.Ф. Шутилин. – Воронеж: Воронеж гос. технол. акад., 2003. – 871 с.

A.V. Kasperovich[1], V.V. Bobrova[1], S.A. Efremov[2], S.V. Nechipurenko[2], S.N. Lezhnev[3]
[1]Belarusian State Technological University,
Minsk, Republic of Belarus, andkasp@mail.ru,
[2]Kazakh National University named after. Al-Farabi, Almaty, Republic of Kazakhstan,
[3]Rudny Industrial Institute, Rudny, Republic of Kazakhstan

TECHNOLOGICAL PARAMETERS FOR PROCESSING RUBBER MIXTURES WITH CARBON-SILICON COMPOSITE BASED ON RICE PROCESSING WASTE

Abstract

The paper presents the results of studies of the influence of partial and complete replacement of low-strengthening carbon black grade P803 with a carbon-silicon composite obtained from rice production waste on the main technological characteristics of rubber compounds based on a combination of general and special purpose rubbers SKI-3 + SKD.

Keywords: rubber mixture, carbon-silicon composite, viscosity, Payne effect, dispersion