

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С НАПОЛНИТЕЛЕМ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Кулеш В.В., Боброва В.В., Касперович А.В.

Белорусский государственный технологический университет, г. Минск
andkasp@belstu.by

Сельскохозяйственные отходы или любой другой побочный продукт с низким содержанием неорганических веществ и высоким содержанием углерода могут быть использованы в качестве сырья для получения золы из биомассы. Исследователи различных стран сообщают, что многие сельскохозяйственные отходы, такие как кукурузная, овсяная и рисовая шелуха, абрикосовые, персиковые и вишневые косточки [1] и многие другие виды натуральных материалов используются для получения полезных материалов для применения в различных отраслях промышленности. В связи с необходимостью удовлетворения постоянно растущих промышленных, технологических, научных и потребительских требований к эластомерным композициям необходимо использовать дополнительные, инновационные методы для улучшения их свойств. Одним из них является модификация наполнителей, применяемых в эластомерных композициях, различными методами. Модификация бионаполнителей применяется с целью создать связь между матрицей и армирующим материалом, что позволило бы улучшить совместимость основных компонентов композиции друг с другом [2].

Результаты данного исследования показывают различия в методах физической модификации карбонизата рисовой шелухи, используемого в качестве наполнителя для эластомерных композиций, с точки зрения его усиливающих эффектов и механизмов. Проиллюстрирована зависимость технологических свойств резин от модификации карбонизата, которая определяется в основном его физико-химическими характеристиками поверхности. Для изготовления резиновых смесей использовали изопреновый каучук (СКИ-3) и каучук синтетический бутадиен-нитрильный (БНКС-18АМН). Рецептуры модельных смесей представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Рецептуры модельных резиновых смесей на основе каучуков общего и специального назначения

Наименование ингредиентов	Резиновая смесь на основе / Содержание ингредиентов, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	
	БНКС-18АМН	СКИ-3
СКИ-3	—	100,0
БНКС-18АМН	100,0	—
Сера молотая	1,7	1,0
Альтакс	—	0,6
Белила цинковые	3,0	5,0

Гуанидин Ф	–	3,0
Сульфенамид Ц	1,0	–
КРШ	40,0	40,0

В качестве наполнителя использовался карбонизат рисовой шелухи, который выступал в качестве полной замены малоусиливающего технического углерода марки N772 по ASTM D1765-03. Карбонизат рисовой шелухи (КРШ) производится в товариществе с ограниченной ответственностью «NeoCarbon» (г. Алматы, Республика Казахстан), который представляет собой смесь измельченного на роторно-ножевой мельнице марки IS-3 (компания Инфел, Российская Федерация) рисового стебля и рисовой шелухи до фракции 5,0 мм. Высушенная композиция подвергалась процессу карбонизации в пиролизной печи марки СП-400 (компания Сплайн, Российская Федерация) без доступа воздуха в бескислородной среде при температуре 550–600⁰С. Далее полученный материал измельчали до фракции ниже 10,0 мкм. Частицы карбонизата рисовой шелухи характеризуются равномерным распределением частиц по размерам (рисунок 1), при этом 30,40–36,66% и 41,97–46,70% частиц КРШ находятся в диапазонах 5,0–10,0 и 10,0–20,0 мкм соответственно.

Физическую модификацию КРШ проводили на планетарной шаровой мельнице РМ100 в стакане емкостью 500 мл с использованием шаров из диоксида циркония диаметром 3 мм. Стакан заполнялся на 1/3 карбонизатом. При использовании жидкой среды соотношение КРШ и жидкости составляло 100 гр к 50 мл. После модификации КРШ на планетарной мельнице в жидкой среде, исследуемый материал высушивали при температуре 105 °С в течение 24 ч. Другим методом модификации было облучение КРШ γ -квантами.

Диспергирование исследуемого карбонизата и смешение всех ингредиентов резиновой смеси осуществляли на лабораторных вальцах RC-WW 150/330 (Rubicon, Германия). Смешение резиновых смесей на основе СКИ-3 осуществлялось в течение 13 мин при температуре валков 75 $\pm$ 5 °С, на основе БНКС-18АМН – в течение 25 мин при температуре валков 50 $\pm$ 5 С. Фрикция валков составляла 1:3. Скорость переднего вала 20 об/мин.

Модификация КРШ γ -квантами приводит к снижению удельной поверхности карбонизата на 25,00–56,25%, что вероятно связано с увеличением среднего размера частиц в процессе их агломерации под действием высокоэнергетического ионизирующего излучения. В тоже время, измельчение исследуемого материала на планетарной мельнице, как в сухой, так и в жидкой средах способствует увеличению удельной поверхности. Так, модификация КРШ в среде этанола приводит к увеличению удельной поверхности на 25,00–81,25%, а в водной среде – на 6,25–62,5% (кроме образца КРШ30–Н₂О, в данном случае удельная поверхность уменьшилась на 25,00%). Воздействие ударных сил на КРШ в процессе измельчения в сухой среде привело к увеличению удельной поверхности в 2,5 раза при модификации в течение 15 минут. Аналогично происходит изменение и сорбционного объема модифицированного КРШ.

Применение КРШ, модифицированного γ -квантами и в жидких средах, в рецептурах эластомерных композициях, как на основе БНКС-18АМН, так и на основе СКИ-3 приводит к ухудшению качества диспергирования компонентов в резиновой смеси. Так, модификация КРШ ионизирующим излучением в различных дозировках приводит к повышению величины эффекта Пейна на 48,4–67,7% по сравнению с техническим углеродом марки N772 в композициях на основе БНКС-18АМН и на 34,4–53,1% – на основе СКИ-3. В случае обработки КРШ в жидких средах, определено, что модификация исследуемого материала в этаноле повышает комплексный динамический модуль на 22,6–38,7% по сравнению с N772 в композициях на основе каучука специального назначения и до 25,0% – на основе каучука общего назначения, в водной среде данный показатель увеличивается на 38,7–42,4% и 25,0–50,0% соответственно. Полученный характер изменения комплексного динамического модуля обусловлен тем, что в поле сдвиговых деформаций на ряду с ориентацией молекулярных клубков макромолекул имеет место ориентация агломератов и агрегатов наполнителя в направлении деформации. В данном случае, модификация КРШ приводит к увеличению размера частиц что, вероятно, затрудняет ориентацию их агрегатов и агломератов, что приводит к увеличению G' и, как следствие, ухудшению диспергирования.

Стоит отметить, что при измельчении КРШ в сухой среде с интервалами на «отдых» от 6 до 15 мин способствует снижению значений комплексного динамического модуля в композициях на основе БНКС-18АМН по сравнению с малоусиливающим техническим углеродом на 6,45% для образца УКН6П, на 32,3% для образца КРШ9П, на 9,68 % для образца КРШ12П и на 6,45% для образца КРШ15П. Для композиций на основе СКИ-3 выявлен аналогичный характер изменения данного показателя. Выявленный характер изменения эффект Пейна обусловлен уменьшением межагрегатного взаимодействия «наполнитель-наполнитель», что позволяет улучшить качество распределения наполнителя в объеме эластомерной матрицы.

Литература:

1. Savova D., Apak E., Ekinci E., Yardim F., Petrov N., Budinova T., Minkova V. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas // Biomass and Bioenergy – 2001. – Vol. 21, No. 2. P. 133–142.
2. Composites from renewable and sustainable resources: Challenges and innovations / A. K. Mohanty [et al.] // Science. 2018. Vol. 362. P. 536–542.