

УДК 678.046.3

В.І. Овчаров, Л.О. Соколова, Д.В. Гура, П.Г. Сорока

ВЛАСТИВОСТІ ЕЛАСТОМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙ ЗА НАЯВНОСТІ КРЕМНІЙ-ВУГЛЕЦЕВОГО НАПОВНЮВАЧА З БІОСИРОВИНИ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпропетровськ

Визначено характеристики карбонізованого рисового лушпиння як високодисперсного кремній-вуглецевого наповнювача (КВН) еластомерних композицій. Досліджено його вплив на формування в'язкісних властивостей гумових сумішей, кінетику та ступінь сірчаної вулканізації СКМС-30 АРКМ-15, властивості гум. Встановлено переваги КВН у формуванні властивостей еластомерних композицій в порівнянні з наповнювачами групи шунгітів.

Вступ

Мінеральні наповнювачі займають важливе місце в рецептуробудуванні гум для виготовлення гумотехнічних виробів і шин [1,2]. Їх застосування зумовлене необхідністю забезпечення технологічних властивостей гумових сумішей, посиленням і наданням гумах спеціальних властивостей, покращенням економічних та екологічних параметрів виробництва та виробів. Асортимент використовуваних мінеральних наповнювачів обмежений. Найбільш широко застосовуються каолін, крейда та кремнекислотні наповнювачі. Між тим у світі підвищується інтерес до мінеральних наповнювачів, з'являються все нові їх види, розробляються нові підходи до їх використання [3–9]. Це свідчить про актуальність та перспективність напрямку робіт з пошуку та використання мінеральних наповнювачів у виробництві гум.

У цьому сенсі важливим є використання в складах еластомерних композицій своєрідних мінеральних наповнювачів групи шунгітів [3,10–11], основу яких складають мозаїчні структури метастабільного вуглецю та високодисперсного оксиду кремнію. Тобто, мова йде про більш

широке застосування гібридних за складом наповнювачів. Але ще більш перспективним може бути одержання кремній-вуглецевих наповнювачів з поновлюваної біосировини, що є також однією із тенденцій сучасного полімерного матеріалознавства [12]. Доступним і дешевим джерелом є поновлювана сировина рослинного походження, наприклад, вторинна сировина від багатотоннажного процесу переробки рису – рисове лушпиння, яке має в своєму складі такі компоненти як вуглець (близько 35 мас.%) і діоксид кремнію (до 20 мас.%). Тому метою даної роботи стало дослідження формування властивостей еластомерних композицій за наявності термообробленого при температурі 600°C за схемою [13] карбонізованого рисового лушпиння як наповнювача.

Експериментальна частина

Карбонізоване рисове лушпиння є високодисперсний порошкоподібний матеріал чорного кольору (рис. 1) з наступними параметрами: масова частка діоксиду кремнію – 73,05%; масова частка вуглецю – 17,90%; рН водяної витяжки – 8,6; насипна щільність – 403,63 г/дм³; адсорбція дибутилфталату – 73,0 см³/100 г; ма-

сова доля вологи – 1,67%; залишок на ситі 014 К – 0,05%. Наявність у карбонізованому рисовому лушпинні діоксиду кремнію і вуглецю дозволяє віднести його до кремній-вуглецевих наповнювачів (КВН). Враховуючи факт, що показник адсорбції дибутилфталату дослідного матеріалу КВН більше ніж вдвічі перевершує рівень даного показника шунгіту марки Новокарбон-2 [3], можна, відповідно, стверджувати про його більш високу структурність, ніж шунгіту, але меншу, ніж у промислових типів технічного вуглецю за стандартами ASTM Д 1765, ГОСТ 7885-86, ТУ У 6-00152052.083-97.

Гранулометричний аналіз з використанням растрового електронного мікроскопа РЕМ 106-И (рис. 1) згідно з [14,15] засвідчив, що дослідний КВН є дисперсною системою часток різної форми та розмірів у межах 20–120 мкм, а 45% його складу – це частки з розміром 51–53 мкм (рис. 2).



Рис. 1. Мікрофотографія кремній-вуглецевого наповнювача, одержаного із рисового лушпиння (збільшення в 40 разів)

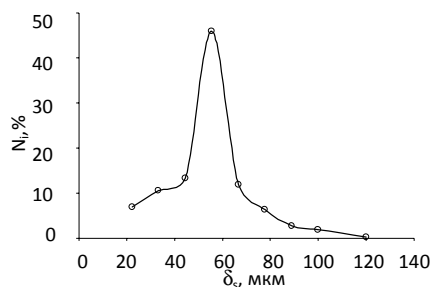


Рис. 2. Чисельний вміст часток кожної фракції КВН

Крім аналізу дисперсного складу кремній-вуглецевого наповнювача виконано також його диференційно-термічний аналіз (рис. 3). На кривій диференційної зміни теплових ефектів (ДТА) видно екзоефект при температурі 450°C та два чітко виражені ендоефекти при температурах 120°C і 850°C. Ендоефект при температурі 120°C пов'язаний з видаленням вологи зі складу КВН, а екзотермічний ефект при температурі 450°C – з вигоранням вуглецю зі складу КВН [16]. Зафіксований при температурі 850°C ендоефект не супроводжується зміною маси зразка і, вірогідно, є результатом певних структурних змін. Розкладання зразка КВН закінчується при температурі 750°C, а загальна втрата маси дослідним матеріалом складає близько 30 мас.% (рис. 3).

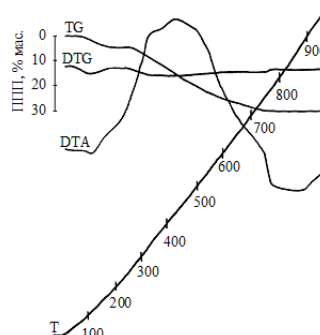


Рис. 3. Дериватограма кремній-вуглецевого наповнювача

Тобто, одержаний кремній-вуглецевий матеріал є високодисперсним і термостійким у температурному діапазоні технологічних процесів, пов'язаних з виготовленням гумових сумішей, їх переробленням у напівфабрикати, вулканізацією з них виробів.

З метою чіткого оцінювання посилюючої дії матеріалу КВН як наповнювача виконано дослідження в модельних еластомерних композиціях на основі нестереорегулярного за будовою

Таблиця 1

Параметри сірчаної вулканізації еластомерних композицій на основі СКМС-30 АРКМ-15 за наявності різних типів наповнювачів за даними реометрії при 153°C

Показник	Тип та вміст наповнювача, мас.ч.									
	Без наповнювача	КВН			Таурит			N 550		
		20,0	40,0	60,0	20,0	40,0	60,0	20,0	40,0	60,0
$M_{поч.}, дН·м$	1,44	1,61	2,56	2,67	1,24	3,05	1,93	2,60	2,62	3,33
$M_L, дН·м$	0,47	0,94	1,37	2,18	0,87	0,77	0,95	0,94	1,51	3,27
$M_H, дН·м$	9,66	12,86	14,13	17,22	11,10	12,61	13,69	13,28	18,01	26,33
$M_H - M_L, дН·м$	9,19	11,92	12,76	15,04	10,23	11,84	12,74	12,34	16,50	23,06
$(M_H - M_L)_{нап.} - (M_H - M_L)_{ненап.}, дН·м$	0	2,73	3,57	5,85	1,04	2,65	3,55	6,33	7,31	14,41
$t_{30}, хв$	8,85	6,85	2,82	2,90	6,92	5,10	4,70	5,73	4,42	3,50
$t_{c90}, хв$	19,13	13,00	11,88	6,22	17,32	13,53	13,30	15,52	14,72	12,02
$R_v, хв^{-1}$	9,73	16,26	11,04	30,12	9,62	11,86	11,62	10,21	9,71	11,74
$k, хв^{-1}$	0,21	0,38	0,22	0,82	0,22	0,25	0,23	0,22	0,21	0,27

аморфного бутадиєн-метилстирольного каучуку марки СКМС-30 АРКМ-15 складу, мас.ч.: каучук – 100,0; сірка мелена – 1,7; сульфенамід ТВБС – 1,0; оксид цинку – 3,0; стеаринова кислота – 1,0; наповнювач – 20,0, 40,0, 60,0. Вивчення впливу дослідного кремній-вуглецевого наповнювача на властивості гумових сумішей та гум проведено в порівнянні з рівномасовим вмістом технічного вуглецю (ТВ) марки N 550 (ASTM Д 1765), наповнювачем групи шунгітів – таурит ТС-Д (СТ ТОО 39646043-001-2009) та контрольною композицією без наповнювача. Гумові суміші виготовлялись на лабораторних вальцях за загально прийнятими режимами. Дослідження властивостей еластомерних композицій виконано за діючими стандартами [17,18].

Результати та їх обговорення

За реометрією ізотермічного процесу вулканізації СКМС-30 АРКМ-15 при 153°C (табл. 1) слідує, що тип та концентрація досліджуваного матеріалу КВН, а також відомих наповнювачів суттєво впливає на в'язкісні властивості гумових сумішей, тривалість індукційного періоду, швидкість і ступінь структурування (поперечного зшивання).

Наведені в табл. 1 результати віброреометрії свідчать про те, що вплив КВН як наповнювача у вивченому діапазоні концентрацій на рівень таких показників гумових сумішей як початковий крутний момент $M_{\text{поч.}}$, мінімальний момент крутіння M_L більш суттєвий, ніж вплив аналогічних концентрацій мінерального наповнювача тауриту, але поступається технічному вуглецю середньої активності марки N 550. Враховуючи, що показник M_L корелює з в'язкістю гумових сумішей, можливо стверджувати про більш значне підвищення в'язкості гумових сумішей за наявності досліджених концентрацій КВН як наповнювача у порівнянні з тауритом, та менше, ніж за наявності технічного вуглецю N 550. Якщо врахувати, що співвідношення $M_{\text{поч.}}/M_L$ характеризує термопластичність гумових сумішей в умовах випробувань [15], то введення, наприклад, 60,0 мас.ч. дослідного матеріалу КВН у гумову суміш на основі СКМС-30 АРКМ-15 викликає зменшення показника термопластичності з 3,06 для контрольної ненаповненої композиції до 1,22. Це більше зменшення термопластичності, ніж при введенні аналогічної концентрації тауриту ($M_{\text{поч.}}/M_L=2,03$), але менше, ніж при введенні техвуглецю N 550 ($M_{\text{поч.}}/M_L=1,02$). Вірогідно, що ступінь впливу матеріалу КВН як наповнювача на в'язкісні показники гумових сумішей пов'язаний з його взаємодією з каучуковою матрицею внаслідок більш високої структурності та відмінностями хімічного складу відомого кремній-вуглецевого наповнювача групи шунгітів.

Рівень показників максимальний момент

крутіння M_H і відносний ступінь зшивання M_H/M_L еластомерних композицій з дослідним КВН по відношенню до показників ненаповнених композицій зростає з підвищенням його вмісту з 1,3 рази (20,0 мас.ч.) до 1,6–1,8 рази (60,0 мас.ч.). За впливом на ці показники КВН переважає таурит, але поступається технічному вуглецю N 550 (табл. 1). Реометричні дослідження дозволяють відокремити ефект структурування гум від взаємодії «каучук-наповнювач» і ефект зшивання за рахунок вулканізувальної групи [18]. За наведеними в табл. 1 даними різниця між максимальним і мінімальним моментами опору деформуванню наповнених еластомерних композицій $(M_H - M_L)_{\text{нап.}}$ та композиції без наповнювачів $(M_H - M_L)_{\text{ненап.}}$ з підвищенням вмісту дослідного КВН з 20,0 мас.ч. до 60,0 мас.ч. підвищується з 2,73 дН·м до 5,85 дН·м, що відповідає долі ефекту взаємодії «каучук-наповнювач» в структуруванні СКМС-30 АРКМ-15 за рахунок вулканізувальної системи відповідно 29,7% і 63,4%. Вклад взаємодії дослідного КВН з каучуковою матрицею в загальне структурування гум на стадії вулканізації майже вдвічі перевершує ефект впливу тауриту на цей показник, але суттєво поступається ефекту від дії технічного вуглецю N 550 (рис. 4). Кутовий коефіцієнт α_F лінійної залежності, що показує підвищення відносного ступеня зшивання як функцію концентрації наповнювача (рис. 5) та її розташування, свідчить про перевагу за посилюючою дією дослідного КВН над тауритом та ще раз підтверджує більш високі його структурність і активність взаємодії з карболанцюговим еластомером відомого вуглецево-кремнієвого наповнювача.

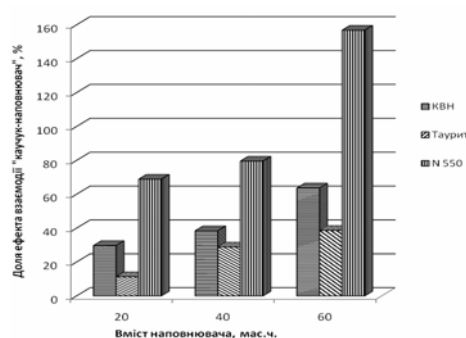


Рис. 4. Вплив типу та вмісту наповнювачів на частку ефекту взаємодії в системі «каучук-наповнювач» відносно вкладу в процес структурування СКМС-30 АРКМ-15 вулканізувальної системи

У цілому, при введенні досліджених в роботі наповнювачів у вивченому діапазоні концентрацій відбувається зменшення тривалості індукційного періоду вулканізації при 153°C (за рівнем показника t_i), скорочення часу досягнен-

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Пройчева А.Г., Сулимова И.Б.* Светлые наполнители // Большой справочник резинщика. Ч.1. Каучук и ингредиенты / Под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. – М.: ООО «Изд. центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 744 с.
2. *Пичугин А.М.* Материаловедческие аспекты создания шинных резин. Научное издание. – М.: Машиностроение, 2008. – 383 с.
3. *О направлениях применения шунгита в производстве резинотехнических изделий / А.Г. Пройчева, Ю.Л. Морозова, С.В. Резниченко, А.С. Валия // Каучук и резина. – 2007. – № 2. – С.22-24.*
4. *Турторский И.А., Покидько Б.В.* Эластомерные нанокompозиты. I. Структура слоистых силикатов, строение и получение нанокompозитов // Каучук и резина. – 2004. – № 5. – С.23-29.
5. *Качуркіна І.А.* Розробка гум з цинк- та кремнійвмісними композиційними добавками: Автореф. дис...канд. техн. наук: 05.17.06 / ДВНЗ УДХТУ. – Дніпропетровськ, 2007. – 20 с.
6. *Соколова Л.О.* Розробка еластомерних композицій адгезійного призначення з модифікованим нітрогеновмісними сполуками монтморилонітом: Автореф. дис...канд. техн. наук: 05.17.06 / ДВНЗ УДХТУ. – Дніпропетровськ, 2009. – 20 с.
7. *M. van Duin, P. Hough.* Zeolite Activation of Resol Curing of EPDM and othe Rubbers / German rubber conference DKT 2012. 2-5 Juli 2012. – Nurnberg, 2012. – Vortragsprogramm. – 3 S.
8. *Активирующее действие шунгита в процессе вулканизации бутадиен-нитрильных эластомеров / В.А. Шершнев, Е.А. Живина, Ю.Л. Морозов, С.В. Резниченко // Каучук и резина. – 2008. – № 2. – С.12-14.*
9. *Нурмухаметова А.Н., Зенитова Л.А.* Органоглина как наполнитель для резин на основе СКЭПТ // Каучук и резина. – 2012. – № 1. – С.22-24.
10. *Шунгит* – перспективный ингредиент резиновых смесей для шинной промышленности и промышленности РТИ / Е.Э. Потапов, А. Валия, А.П. Бобров, Ш. Прекоп, В.Е. Шехтер, С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозов // Каучук и резина – 2010: Тезисы докладов 2 Всероссийской научно-техн. конф. – М.. – 2010. – С.289-295.
11. *Толстова О.Н., Коссо Р.А.* Сравнительные свойства шунгитовых наполнителей различных месторождений и их влияние на свойства резин / Проблемы шин и резинордных композитов: 16 Симпозиум. – М.: НИИШП. – 2005. – Т.2. – С.190-191.
12. *Technomer 2013.* 23 Fachtagung iber Verarbeitung und Anwendung von Polymeren, Chemnitz, 14 bis 15 November 2013: Tagungsband. – Chemnitz (BRD): Technische Universitdt. – 2013. – ISBN 978-3-939382-11-9-187 S.
13. *Наполнители эластомеров на основе рисовой шелухи / О.А. Тертышный, Д.В. Гура, П.И. Сорока, В.И. Овчаров // Наукові праці ОНАХТ. – 2013. – Вип. 43. – Т.1. – С.74-77.*
14. *Коузов П.А.* Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. – Л.: Химия, 1987. – 264 с.
15. *Волков В.А.* Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: МГТУ, 2001. – 640 с.
16. *Жарменов А.А., Ельницкая С.В., Сухарникова Ю.И.* Механизм термохимического превращения рисовой шелухи при её термообработке // Вестник КазНУ. – 2012. – Т.2. – № 66. – С.73-83.
17. *Свойства резиновых смесей и резин: оценка, регулирование, стабилизация.* Научное издание / В.И. Овчаров, М.В. Бурмистр, В.А. Тютин, В.В. Вербас, А.Г. Смирнов, А.П. Науменко. – М.: Изд. дом «САНТ-ТМ», 2001. – 400 с.
18. *Орлов В.Ю., Комаров А.М., Ляпина Л.А.* Производство и использование технического углерода для резин. – Ярославль: Изд-во Александр Рутман, 2002. – 512 с.
19. *Красильникова М.К., Соколов Б.Д.* Современные тенденции применения природных и синтетических минеральных наполнителей в шинной промышленности. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. – № 1. – 76 с.

Надійшла до редакції 11.02.2014