

УСТОЙЧИВОСТЬ К АГРЕССИВНЫМ СРЕДАМ РЕЗИН НА ОСНОВЕ ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА, НАПОЛНЕННЫХ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ ИЗ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ

Е.М. Готлиб¹, М.П. Козубов², Е.В. Хохлов²,
К.Р. Габдулхаев^{1✉}, Ю.Н. Хакимуллин¹

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет,
г. Казань, Россия

² ООО «МАК-1», г. Владимир, Россия

✉ 19gkraikido99@mail.ru

Аннотация. Диоксид кремния, является известным армирующим наполнителем резин, в которых часто используется его разновидность – белая сажа. Этот наполнитель является дорогостоящим и практический интерес представляет замена его на существенно более дешевый аморфный диоксид кремния, получаемый из рисовой шелухи. Однако работы, касающиеся использования продуктов карбонизации рисовой шелухи в вулканизатах изопреновых каучуков (СКИ), практически отсутствуют. Ввиду относительно низкой бензостойкости резино-технических изделий на основе СКИ, было интересно исследовать влияние аморфного диоксида кремния, получаемого из рисовой шелухи, на набухание наполненных им вулканизатов в стандартных агрессивных средах. Проведенные исследования показали, что замена белой сажи на диоксид кремния позволяет значительно снизить (практически в 1,5–2 раза) степень набухания резин на основе изопренового каучука. Это имеет место во всех исследованных жидкостях, причем наименьшее набухание происходит в воде, а наибольшее – в толуоле. Термостарение образцов увеличивает степень набухания во всех исследованных средах, независимо от типа применяемого наполнителя. В то же время после термостарения сохраняется большая устойчивость образцов к агрессивным воздействиям при применении диоксида кремния из рисовой шелухи. Рост устойчивости к агрессивным средам мы связываем с некоторым увеличением густоты пространственной сетки резин при замене белой сажи на аморфный диоксид кремния. Это можно связать с тем, что вулканизация ускоряется в щелочной среде, а исследуемый наполнитель на основе рисовой шелухи имеет рН водной вытяжки 9,97, поэтому он способен влиять на формирование поперечных связей резин.

Ключевые слова: рисовая шелуха, аморфный промышленный диоксид кремния, изопреновый каучук, резины, набухание, термостарение

Для цитирования: Устойчивость к агрессивным средам резин на основе изопренового каучука, наполненных диоксидом кремния из рисовой шелухи / Е.М. Готлиб, М.П. Козубов, Е.В. Хохлов и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2024. Т. 16, № 4. С. 121–126. DOI: 10.14529/chem240411

RESISTANCE TO AGGRESSIVE ENVIRONMENT OF RUBBERS BASED ON ISOPRENE RUBBER, FILLED WITH SILICON DIOXIDE FROM RICE HUSKS

E.M. Gotlib¹, M.P. Kozubov², E.V. Khokhlov²,
K.R. Gabdulkaev^{1✉}, Y.N. Khakimullin¹

¹ Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

² LLC "MAK-1", Vladimir region, Vladimir, Russia

✉ 19gkraikido99@mail.ru

Abstract. Silicon dioxide is a well-known reinforcing filler for rubbers, and its modification, called 'white soot', is often used. This filler is expensive, therefore it is of practical interest to replace it with significantly cheaper amorphous silicon dioxide obtained from rice husk. However, there is practically no scientific research concerning the use of rice husk carbonation products in isoprene rubber vulcanizates (IRV). Due to relatively low gasoline resistance of the rubber products based on IRV, it was interesting to study the effect of amorphous silicon dioxide obtained from rice husks on the swelling of vulcanizates filled with it in standard aggressive liquids. Our experiments have shown that replacing 'white soot' with silicon dioxide can significantly reduce (by almost 1.5–2 times) the degree of swelling of vulcanizates based on isoprene rubber. This occurs in all investigated liquids, with the least degree of swelling occurring in water and the greatest degree in toluene. Thermal aging of the samples increases the degree of swelling in all studied media, regardless of the type of filler used. At the same time, after thermal aging, the samples remain more resistant to aggressive influences when using silicon dioxide from rice husk. We associate the increase in resistance to aggressive media with a slight increase in the density of the network of vulcanizates when 'white soot' is replaced by amorphous silicon dioxide. This can be attributed to the fact that vulcanization is accelerated in alkaline environment, and the studied filler based on rice husk has the pH value in an aqueous extract of 9.97; therefore, it is able to influence the formation of rubber cross-links.

Keywords: rice husk, amorphous industrial silicon dioxide, isoprene rubber, rubber, swelling, thermal aging

For citation: Gotlib E.M., Kozubov M.P., Khokhlov E.V., Gabdulkaev K.R., Khakimullin Y.N. Resistance to aggressive environment of rubbers based on isoprene rubber, filled with silicon dioxide from rice husks. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chem.* 2024;16(4):121–126. (In Russ.) DOI: 10.14529/chem240411

Введение

Диоксид кремния, является признанным армирующим наполнителем резин [1, 2]. В резинотехнических изделиях на основе изопренового каучука часто используется его разновидность – белая сажа [3]. Этот наполнитель является дорогостоящим и практический интерес представляет замена его на существенно более дешевый аморфный диоксид кремния из рисовой шелухи. Последний широко изучен как наполнитель эпоксидных полимеров, ПВХ, полиуретанов, полиэтилена и полипропилена [4–11].

Однако работы, касающиеся использования продуктов карбонизации рисовой шелухи в вулканизатах изопреновых каучуков (СКИ) практически отсутствуют. Известны [12, 13] отдельные исследования зарубежных ученых по наполнению золой рисовой шелухи натурального каучука, показывающие рост твердости резин на его основе, при сохранении модуля Юнга и степени истираемости. Отдельные исследования посвящены модификации полибутадиеновых каучуков продуктами переработки отходов рисового производства [14].

Авторами [15] обоснована целесообразность замены полуактивного технического углерода в резинах на основе бутадиен-нитрильного каучука на более дешевый углерод-кремнистый наполнитель, получаемый переработкой рисовой шелухи. Это обеспечивает снижение вязкости по Муни резиновых смесей и получение вулканизатов с удовлетворительным комплексом физико-механических свойств.

Ввиду относительно низкой бензостойкости резинотехнических изделий на основе СКИ, было интересно исследовать влияние аморфного диоксида кремния, получаемого из рисовой шелухи [16], на набухание наполненных им вулканизатов в стандартных агрессивных средах.

Экспериментальная часть

Резиновая смесь изготавливалась на пластикордере Brabender на основе изопренового каучука СКИ-3 (ГОСТ 14925–79 с изм. 1–8) при температуре 60 °С в течение 6 минут, при скорости вращения роторов 60 об/мин. Вулканизацию образцов проводили на гидравлическом прессе при температуре 150 °С 20 минут [17].

В качестве **наполнителей** использовались белая сажа БС-120 (ГОСТ 18307–78) и аморфный диоксид кремния (АДК) производства МАК-1 (ТУ 38.21.40-002-91011908-2023).

Испытания на степень набухания проводились по ГОСТ Р ИСО 1817–2009 в воде, бензине и толуоле при температуре 23 ± 2 °С.

Термостарение резин проводили в термощкафу при 150 °С в течение 24 часов (ГОСТ ISO 188–2013).

Густоту вулканизационной сетки оценивали по данным набухания в толуоле, в соответствии ГОСТ 26135-84.

Плотность химически связанных цепей сетки и среднюю молекулярную массу межузлового участка определяли, используя уравнение Флори – Ренера [18].

В табл. 1 представлена рецептура резиновых смесей, используемых в нашем исследовании.

Рецептура резиновой смеси

Таблица 1

Ингредиент (техническая документация)	Содержание, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука	
	Смесь 1	Смесь 2
СКИ-3 (ГОСТ 14925-79 с изм. 1-8)	100	100
Сера (ГОСТ 127.1–93)	1	1
Альтакс (ГОСТ 3087–75)	0,6	0,6
ДФГ (ГОСТ 40–80)	3	3
Стеариновая кислота (ГОСТ 9419–78)	2	2
Оксид цинка (ГОСТ 10262–73)	5	5
БС-120 (ГОСТ 18307–78)	50	–
АДК (ТУ 38.21.40-002-91011908-2023)	–	50

Обсуждение результатов

Замена белой сажи на промышленный аморфный диоксид кремния в рецептуре резин на основе СКИ позволяет снизить себестоимость готовых изделий, наряду с рациональным решением экологических проблем [19, 20].

Перспективность этого похода основана на сравнении химического и фазового состава АДК и БС [21]. Введение АДК проводили непосредственно при изготовлении резиновой смеси, и его применение не осложняет процесс смешения компонентов.

В табл. 2 представлены характеристики исследованного нами силикатного наполнителя [21].

Состав аморфного диоксида кремния из рисовой шелухи

Таблица 2

Наименование компонентов	Массовая доля компонентов, %
Углерод (С)	4,64
Сера (S)	0,26
Окись железа (FeO)	0,20
Диоксид кремния	94,9

То есть, в отличие от БС-120, АДК содержит заметное количество углерода (см. табл. 2), что может оказать влияние [15] на свойства и химическое сопротивление резин. Кроме того, в его составе имеется сера, которая может дополнительно влиять на скорость вулканизации, эксплуатационные характеристики и густоту пространственной сетки резин [22].

Анализ устойчивости в стандартных агрессивных средах (рис. 1–3) показывает, что замена белой сажи на диоксид кремния позволяет значительно снизить (практически в 1,5–2 раза) степень набухания резин на основе каучука СКИ-3. Вероятно, имеет место рост межфазных взаимодействий каучука с наполнителем, возможно, из-за наличия силанольных групп на поверхности АДК [23]. Свой вклад вносит и размер частиц силикатных наполнителей, а также их пористость.

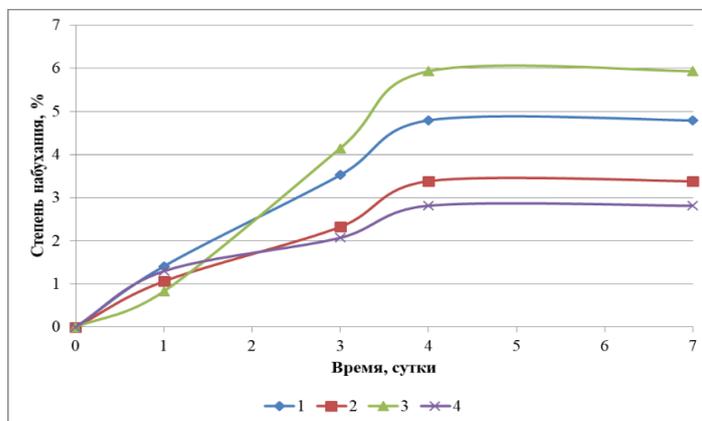


Рис. 1. Степень набухания резин в воде до (1, 2) и после (3, 4) термостарения (1,3 – с БС-120; 2,4 – с АДК)

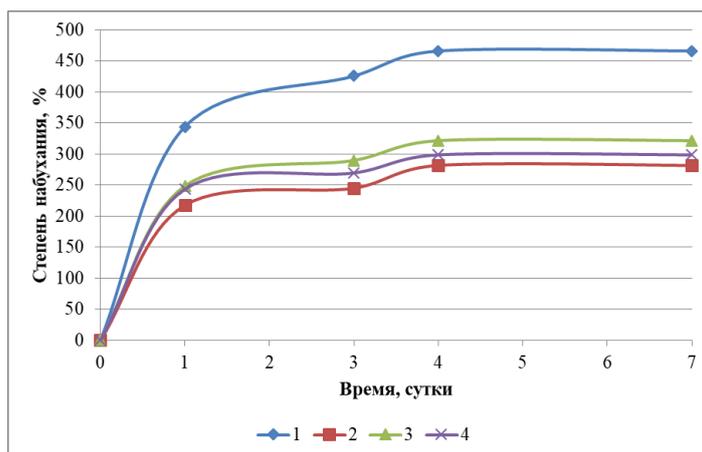


Рис. 2. Степень набухания резин в толуоле до (1, 2) и после (3, 4) термостарения (1, 3 – с БС-120; 2, 4 – с АДК)

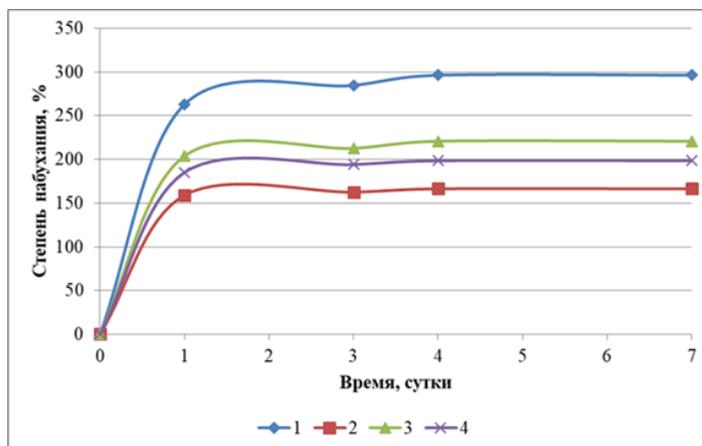


Рис. 3. Степень набухания резин в бензине до (1, 2) и после (3, 4) термостарения (1, 3 – с БС-120; 2, 4 – с АДК)

Этот имеет место во всех исследованных жидкостях, причем наименьшее набухание происходит в воде, а наибольшее в толуоле.

Наиболее важным является уменьшение этого показателя в бензине, так как резины на основе СКИ имеют относительно низкую бензостойкость [24].

Термостарение образцов увеличивает степень набухания во всех исследованных средах, не зависимо от типа применяемого наполнителя (рис. 1–3).

В то же время и после термостарения образцов сохраняется большая устойчивость резин к агрессивным воздействиям при применении АДК из рисовой шелухи, по сравнению с белой сажей.

При этом интересно отметить, что в бензине и толуоле различия в степени набухания резин с БС-120 и АДК уменьшаются после процесса теплового старения, а в воде, напротив, увеличиваются (см. рис. 1–3). Возможно, это связано с разным размером молекул этих агрессивных жидкостей [25].

Рост устойчивости к агрессивным средам мы связываем с некоторым увеличением плотности пространственной сетки резин при замене белой сажи на аморфный диоксид кремния (с $1,20 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ до $1,31 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, соответственно).

Известно, что вулканизация ускоряется в щелочной среде, а АДК имеет рН водной вытяжки 9,97 [25], поэтому, наполнитель на основе рисовой шелухи может влиять на формирование поперечных связей резин. Кроме того, роль активаторов серной вулканизации [26] могут играть оксиды некоторых металлов, а АДК содержит окись железа (табл. 2).

На рис. 1–3 показаны значения степени набухания в воде, бензине и толуоле до и после термостарения образцов, содержащих белую сажу (БС-120) и аморфный диоксид кремния (АДК) в качестве наполнителей.

Заключение

Замена белой сажи на аморфный диоксид кремния из рисовой шелухи позволяет существенно повысить устойчивость резин на основе изопренового каучука к набуханию в стандартных средах, особенно в бензине. Большая стойкость СКИ к агрессивным воздействиям при применении диоксида кремния из рисовой шелухи сохраняется также после термостарения. Этот эффект может быть обусловлен некоторым увеличением плотности пространственной сетки резин при замене белой сажи на аморфный диоксид кремния, за счет ускорения процесса вулканизации в щелочной среде, а также ростом межфазных взаимодействием. Таким образом наполнитель, полученный на основе шелухи риса, может успешно использоваться в резино-технических изделиях, для которых важными показателями являются водо- и бензостойкость.

Список литературы

1. Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевурдяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М.: НППА «Истек», 2009. 500 с.
2. Сугоняко Д.В., Зенитова Л.А. // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18, № 5. С. 94. EDN: TOUAXX
3. Chaudhary D., Jollands M., Cser F. // Silicon Chemistry. 2002. No. 1. P. 281. DOI: 10.1023/B:SILC.0000018361.66866.80
4. Cardona-Uribe N., Arenas-Echeverri C. et al. // Materials Science and Engineering. 2018. V. 17, No. 1. P. 127. DOI: 10.18273/revuin.v17n1-2018012
5. Kumar S., Kant K., Mer S. et al. // Journal of Materials Research and Technology. 2019. V. 8. P. 2070. DOI: 10.1016/j.jmrt.2018.12.021
6. Sawsan D., Shubbar A. // Journal of University of Babylon, Engineering Sciences. 2018. V. 26, No. 4. P. 307.
7. Готлиб Е.М., Зенитова Л.А., Валеева А.Р. и др. // Бутлеровские сообщения. 2021. Т. 66, № 6. С. 43. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/21-66-6-43
8. Sveshnikova E.S. // International Polymer Science and Technology. 2009. V. 36, No. 5. P. 15. DOI: 10.1177/0307174X0903600505
9. Crespo E. // Journal of Reinforced Plastics and Composites. 2008. V. 27, No. 3. P. 229. DOI: 10.1177/0731684407079479

10. Готлиб Е.М., Садыкова Д.Ф., Кожевников Р.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66, № 2. С. 114. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6692
11. Rozman H.D., Yeo Y.S., Tay G.S. et al. // Polym. Test. 2003. V. 22. P. 617. DOI: 10.1016/S0142-9418(02)00165
12. Arjmandi R. // International Journal of Polymer Science. 2015. V. 5. P. 1. DOI: 10.1155/2015/501471
13. Majeed K., Hassan A., Bakar A.A. // Journal of Plastic Film and Sheeting. 2014. V. 30, No 2. P. 120. DOI: 10.1177/8756087913494083
14. Эластомерный композит, армированный диоксидом кремния, и продукты, содержащие эластомерный композит: пат. RU 2690260 С1; опубл. 31.05.2019.
15. Боброва В.В., Прокопчук Н.Р., Ефремов С.А. и др. // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 156. DOI: 10.52065/2520-2669-2022-259-2-156-164
16. Arayaprane W., Na N. // Journal of Applied Polymer Science. 2005. No. 98 (1). P. 34. DOI: 10.1002/app.21004
17. Мохнаткина Е.Г., Вольфсон С.И., Портной Ц.Б. и др. // Каучук и резина. 2004. № 2. С. 16.
18. Юловская В.Д., Шершнев В.А. Сетчатые эластомеры. М.: МГУ, 201916.
19. Нгуен М.Х. Процессы термической переработки рисовой шелухи при получении активированного углеродного материала и их аппаратурное обеспечение: дис. ... канд. ист. наук: 05.17.08: защищена 29.05.18: Томск, 2018. 190 с.
20. Готлиб Е.М., Садыкова Д.Ф., Кожевников Р.В. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. Т. 66, № 2. С. 114. DOI: 10.6060/ivkkt.20236602.6692
21. Козубов М.П., Хохлов Е.В., Исламова Г.Г., Готлиб Е.М., Габдулхаев К.Р. // Материалы V Всероссийской науч.-практ. конф.. 2023. С. 86. EDN: QOHQJ
22. Вольфсон С.И., Казаков Ю.М., Сабиров Р.К. и др. // Каучук и резина. 2007. № 5. С. 22. EDN: TABWEX
23. Nadlene R., Sapuan S.M., Jawaid M. et al. // Polym. Compos. 2016. V. 39. P. 274. DOI: 10.1002/pc.23927
24. Rahmaniar L.A, Tri Susanto L.B // 13th Joint Conference on Chemistry (13th JCC) IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. P. 509. DOI: 10.1088/1757-899X/509/1/
25. Селяев В.П., Низина Т.А. // Защитные Композиционные материалы и технологии третьего тысячелетия: материалы I междунар. науч.-практ. конф. 2001. С. 39.
26. Арефьева О.Д., Пироговская П.Д., Панасенко А.Е. и др. // Химия растительного сырья. 2021. № 1. С. 327. DOI: 10.14258/jcprgm.2021017521

Готлиб Елена Михайловна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Технологии синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: egotlib@yandex.ru.

Козубов Максим Петрович – учредитель, ООО «МАК-1», Владимир, Россия. E-mail: keemaks@gmail.com.

Хохлов Евгений Владимирович – управляющий, ООО «МАК-1», Владимир, Россия. E-mail: evgeniyx@gmail.com.

Габдулхаев Камиль Радикович – аспирант первого года обучения кафедры «Технологии синтетического каучука», Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: 19gkraikido99@mail.ru.

Хакимуллин Юрий Нуриевич – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры «Химии и технологии переработки эластомеров» и кафедры «Медицинской инженерии», Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия. E-mail: hakim123@rambler.ru.

*Статья поступила в редакцию 17 мая 2024 г.
The article was submitted 17 May 2024.*