

УГЛЕРОД-КРЕМНИСТЫЙ КОМПОЗИТ – НОВЫЙ ЭКОЛОГИЧНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

А.Ф. Антипов¹, С.А. Ефремов², С.В. Нечипуренко², В.В. Боброва³,
А.В. Касперович³,

¹ТОО «Биокарбон», г. Алматы, Республика Казахстан,

²Казахский Национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан, ³УО «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, Республика Беларусь

The development of polymer composite materials using various environmentally friendly fillers is an area of active research. The main goal of this work is to study the structure and chemical composition of a carbon-silicon composite (CSC) obtained by burning a mixture of rice husks and a rice stalk, before and after mechanical activation. The structure of the composite was studied by scanning electron microscopy. The chemical composition of CSC was determined by X-ray spectral analysis and infrared spectroscopy. It has been established that the composite consists of carbon 35,0–60,0±2,0%, silicon dioxide 30,0–50,0±2,0%, and impurities of metal oxides of various nature. CSC particles contain silanol and hydroxyl groups on the surface. A comparison was also made of the specific geometric surface of the particles of the original and activated mineral filler. It has been established that the duration of mechanical activation of a carbon-silicon composite affects the activity of its surface.

Нестабильность цен, экологические проблемы и высокие затраты на производство технического углерода, который является основным наполнителем в резиновой промышленности, стимулируют усиленные исследования, нацеленные на создание новых типов наполнителей, отвечающих современным требованиям, предъявляемым к ингредиентам для производства резины. Среди них, могут быть наполнители, полученные из природного сырья. Возобновляемое сырье растительного происхождения является доступным и достаточно дешевым источником для производства ингредиентов и эластомерных композиций.

Широко распространенным натуральным растительным сырьем для производства аморфного кремнезема является рисовая шелуха (РШ) и рисовая лузга – органические отходы, которые производятся в больших количествах. РШ - основной побочный продукт производства риса, который представляет собой волокна на основе целлюлозы и содержит

приблизительно 20% кремнезема. Диоксид кремния является основным минеральным компонентом РШ, которая также содержит примеси металлов, процентное содержание каждого при этом составляет меньше 1%. При сжигании РШ может быть получено около 20% золы, которая в свою очередь содержит около 87%–98% диоксида кремния [1-4].

Товарищеским обществом с ограниченной ответственностью «Биокарбон» (г. Алматы, Республика Казахстан) разработана технология получения углерод-кремнистого композита путем измельчения рисового стебля и рисовой шелухи в пропорции от $2,0 \div 0,5$ или $0,5 \div 2,0$, соответственно. Высушенную композицию подвергали процессу карбонизации в пиролизной печи, без доступа кислорода, при температуре 550–600 °С. Далее полученный карбонизат измельчали до фракции ниже 25,0 мкм.

Полученный дисперсный материал – углерод-кремнистый композит, является готовым продуктом для использования в качестве наполнителя для эластомерных композиций, а также в виде углеродного наполнителя для композиционных материалов. Установлено, что композит состоит из углерода $35,0\text{--}60,0 \pm 2,0\%$, диоксида кремния $30,0\text{--}50,0 \pm 2,0\%$ и примесей оксидов металлов различной природы [5].

Применение углерод-кремнистого композита (УКК) для полной или частичной замены технического углерода и/или кремнекислотных наполнителей на сегодняшний день не изучено в полной мере. В сотрудничестве с учеными Казахского национального университета им. Аль-Фараби и Белорусского государственного технологического университета нами проведено всестороннее исследование физико-химических параметров УКК, причем проведены работы по механоактивации поверхности нового наполнителя.

Углерод-кремнистый композит использовали при полной замене технического углерода марок П-803, Н-550, П-234, П-324 в эластомерных композициях для производства резинотехнических изделий на основе СКМС-30 АРКМ-15, СКИ-3+СКД (75:25), БНСК-28АМН. В ходе экспериментов нами было изучено влияние УКК на следующие показатели: кинетику вулканизации, вязкость резиновых смесей, плотность поперечного сшивания, условную прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, твердость, относительную остаточную деформацию сжатия, сопротивление истиранию при скольжении, температурный предел хрупкости, коэффициент морозостойкости, набухание в среде изеооктан-толуол. Был получен ряд положительных результатов. При этом отмечается целесообразность замены технического углерода на УКК до 30 масс.ч. при сохранении основных технических свойств.

В настоящее время ученые кафедры полимерных композиционных материалов Белорусского государственного технологического университета приступили к изучению возможности использования УКК в рецептурах протекторных резин легковых и грузовых шин. Кроме того, планируется в лабораторных условиях отработать партию кремнистого наполнителя из УКК при дальнейшей термообработке до полного удаления углеродной фракции, в результате чего получается наполнитель с содержанием SiO_2 до 98 %.

Литература

1. Ajay K., Kalyani M., Devendra K., Om P. Properties and Industrial Applications of Rice husk: A review // International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering. 2012. V. 2, is. 10. P. 86–90.
2. Shcherbakova T. P., Vaseneva I. N. A Biogenic Silica Synthesis Method // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. V. 54. P. 297–303.
3. Alyosef, H. A., Eilert A., Welscher J., Ibrahim S. S., Denecke R., Schwieger W., Enke D. Characterization of biogenic silica generated by thermo chemical treatment of rice husk // Particulate Science and Technology: An International Journal. 2013. V. 31, is. 6. P. 524–532. doi.org/10.1080/02726351.2013.782931
4. Азарова Ю. В., Толстова О. Н., Коссо Р. А., Тен П. В., Хохряков А. А., Морозов Ю. И. Исследование возможностей использования продуктов сгорания рисовой шелухи для шин и РТИ // 16-й симпозиум «Проблемы шин и резинокордных композитов»: материалы докладов Международной конференции., Москва, 18–19 октября 2005 г. с. 32–34.
5. Углерод-кремнистый наполнитель для эластомерных композиций / В.В. Боброва и др. // Труды БГТУ, 2022, серия 2, №1, с. 89-95. DOI: <https://doi.org/10.52065/2520-2669-2022-253-1-89-95>.

МИНЕРАЛЬНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

В.В. Боброва¹, Н.Р. Прокопчук¹, А.Ф. Антипов², С.А. Ефремов³,
С.В. Нечипуренко³

¹УО «Белорусский государственный технологический университет», г. Минск, Республика Беларусь, ²ТОО «Биокарбон», г. Алматы, Республика Казахстан, ³Казахский Национальный университет имени аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан

The development of polymer composite materials using various environmentally friendly fillers is an area of active research. The main goal of this work is to study the structure and chemical composition of a carbon-silicon composite (CSC) obtained by carbonization of a mixture of rice husk and rice stalk in a pyrolysis furnace without oxygen, at a temperature of 550–600°C, before and after mechanoactivation.

Разработка полимерных композиционных материалов с использованием различных экологически чистых наполнителей является областью активных исследований [1-3]. Основная цель данной работы заключается в изучении структуры и химического состава углерод-кремнистого композита (УКК), полученного путем карбонизации смеси рисовой шелухи и рисового стебля в пиролизной печи без доступа кислорода, при температуре 550–600°C, до и после механоактивации.

Химический состав УКК определен методом рентгенофазового анализа. Установлено, что композит состоит из углерода ($35,0\text{--}60,0 \pm 2,0\%$), диоксида кремния ($30,0\text{--}50,0 \pm 2,0\%$) и примесей оксидов металлов различной природы, а также содержит аморфную фракцию оксида кремния. Изучены основные физико-химические характеристики углерод-кремнистого композита. Методом сканирующей электронной микроскопии исследована структура композита. Выявлено, что она представляет собой в основном агрегаты, состоящие из слоистых образований с развитой внутренней системой пор, рисунок 1.

Морфологию и структуру образца УКК анализировали на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-5610 LV при разном увеличении). Установлено, что структура УКК представляет собой, в основном, агрегаты, состоящие из слоистых образований с развитой внутренней системой пор. Кремний, образующийся в процессе естественной эволюции рисовой шелухи, распределяется в материале в виде монокремниевой кислоты, которая перемещается к внешней оболочке шелухи, где в результате испарения и концентрирования она превращается в целлюлозо-кремнеземную мембрану. В дальнейшем этот нежелательный эффект может привести к затруднению в доставке реагентов внутрь углеродной матрицы на стадии активации. Поэтому проведение карбонизации при высоких температурах нецелесообразно для процесса производства активированного углеродного материала [4].

С целью развития поверхности УКК осуществлена его механоактивация путем измельчения в вибрационной и планетарной мельницах при различном времени. Установлено, что продолжительность механоакти-

зации углерод-кремнистого композита способствует увеличению удельной поверхности композита, таблица 1 и 2.

Таблица 1 – Показатели поверхности механоактивированного УКК в вибрационной мельнице

УКК	Удельная поверхность, м ² /г	Сорбционный объем, см ³ /г
Без механоактивации	36	0,026
Механоактивированная в течение, мин:		
1 (УКК 1В)	41	0,023
2 (УКК 2В)	57	0,031
3 (УКК 3В)	74	0,040
4 (УКК 4В)	43	0,022
5 (УКК 5В)	39	0,021

Таблица 2 – Показатели поверхности механоактивированного УКК в планетарной мельнице

УКК	Удельная поверхность, м ² /г	Сорбционный объем, см ³ /г
Без механоактивации	36	0,026
Механоактивированная в течение, мин:		
1 (УКК 1П)	61	0,036
2 (УКК 2П)	85	0,046
3 (УКК 3П)	81	0,061
4 (УКК 4П)	111	0,070
5 (УКК 5П)	52	0,026

С помощью анализатора размеров частиц, дзета-потенциала и молекулярной массы 90Plus Particle Size Analyzer (Brookhaven Instruments Corporation, США) был исследован размер частиц УКК, технического углерода П-803, таблица 3.

Таблица 3 – Размер частиц наполнителей

Тип наполнителя	Размер частиц, мкм
П-803	3,4
УКК	25,0
УКК 1В	25,7
УКК 2В	14,6
УКК 3В	12,7
УКК 4В	18,8

УКК 5В	26,3
УКК 1П	25,8
УКК 2П	14,7
УКК 3П	11,4
УКК 4П	20,6
УКК 5П	28,8

Литература

1. Kumar A., Mohanta K., Kumar D., Parkash Om. Properties and Industrial Applications of Rice husk: A review // International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering. 2012. V. 2, is. 10. P. 86–90.
2. Hadipramana J., Riza F. V., Rahman I. A., Loon L. Y., Adnan S. H., Zaidi A. M. A. Poz-zolanic Characterization Of Waste Rice Husk Ash (RHA) From Muar, Malaysia // International Journal: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. V. 160. No.11. P. 1–10.
3. Bakar R. A., Yahya R., Gan S. N. Production of high purity amorphous silica from rice husk // Procedia Chemistry. 2016. V. 19. P. 189–195.
4. Углерод-кремнистый наполнитель для эластомерных композиций / В.В. Боброва и др. // Труды БГТУ, 2022, серия 2, №1, с. 89-95. DOI: <https://doi.org/10.52065/2520-2669-2022-253-1-89-95>.