



DOI 10.51885/1561-4212_2025_3_29
MPNTHI 61.63.00, 87.53.00, 55.09.43

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ КАРБОНИЗАТА РИСОВОЙ ШЕЛУХИ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЕГО С КАУЧУКОВОЙ МАТРИЦЕЙ

КҮРІШ ҚАБЫҒЫ КАРБОНИЗАТЫН РЕЗЕҢКЕ МАТРИЦАСЫМЕН ӨРЕКЕТТЕСУІН ЖАҚСARTU ҮШІН ФИЗИКАЛЫҚ МОДИФИКАЦИЯЛАУ

PHYSICAL MODIFICATION OF RICE HULL CARBONIZATE TO IMPROVE ITS INTERACTION WITH RUBBER MATRIX

В.В. Боброва¹, А.В. Касперович¹, С.В. Нечипуренко^{2*}, С.А. Ефремов²,
П.Т. Ахметова³

¹Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

³АЛТ Университет имени Мухамеджана Тынышпаева, г. Алматы, Казахстан

*Авторы-корреспонденты: Нечипуренко Сергей Витальевич, e-mail: nechipurenkos@mail.ru

Ключевые слова:

карбонизат рисовой
шелухи, модификация,
эластомер, содержание
связанного каучука,
эффект Пейна.

АННОТАЦИЯ

В данной работе изучено влияние различных видов модификации инновационного наполнителя из карбонизата рисовой шелухи (КРШ) на межфазные и межагрегатные взаимодействия в объемах каучуковых матриц. Карбонизат рисовой шелухи подвергался модификации ионизирующим излучением (γ -квантами) с использованием междозового интервала 10 кГр, а также в планетарной шаровой мельнице в сухой и жидких средах (этанол и вода) с различным временем воздействия ударных сил. Модифицированные образцы карбонизата рисовой шелухи были охарактеризованы с помощью метода дифракции лазерного излучения и адсорбции газов с помощью многоточечных определений (метод БЭТ). Изготовление модельных эластомерных композиций на основе каучуков специального (БНКС-18АМН) и общего (СКИ-3) назначения, содержащих модифицированный карбонизат осуществляли на лабораторных вальцах согласно стандартизированной методике с полной заменой малоусиливающего технического углерода марки N772. Для исследования взаимодействий между КРШ и каучуковой матрицей определяли содержание связанного каучука и качество диспергирования компонентов в объеме резиновой смеси. Было установлено, что облучение КРШ ионизирующим излучением и измельчение его в водной среде приводят к ухудшению физико-химических характеристик поверхности КРШ и снижению его взаимодействия с каучуковой матрицей. В то же время было выявлено, что модификация КРШ на планетарной мельнице в сухой среде с интервалами на охлаждение образца внутри помольного стакана от 6 до 15 минут, а также в среде этанола в течение 30 минут способствует увеличению межфазного взаимодействия и снижению эффекта Пейна за счет увеличения удельной поверхности и снижению размера частиц исследуемого материала по сравнению с КРШ без обработки.



Түйінді сөздер:

күріш қабығы
көміртекті шайыр,
модификация,
эластомер, байланған
резеңке құрамы, Пейн
эффектісі.

ТҮЙІНДЕМЕ

Бұл жұмыста резеңке матрицалардың көлемдеріндегі күріш қабығындағы көміртекті карбонизаттың (ҚКК) модификациясының әртүрлі түрлерінің фазааралық және агрегатаралық әрекеттесулеріне әсері зерттелді. Күріш қабығы карбонизаты 10 кГр дозааралық аралықды пайдаланып, иондаушы сәулелену (γ -кванттар) арқылы, сондай-ақ соққы күштерінің әсер ету уақыты әртүрлі құрғақ және сұйық ортадағы (этанол және су) планеталық шар диірменінде модификацияланды. Модификацияланған күріш қабығының көміртекті үлгілері лазерлік дифракция және газды адсорбциялау көп нүктелі анықтаулармен сипатталды (БЭТ әдісі). Құрамында модификацияланған карбонизаты бар арнайы мақсаттағы (БНКС-18АМН) және әмбебап (СКИ-3) каучуктар негізінде модельдік эластомерлік композицияларды өндіру N772 техникалық көміртегі төмен арматураланған маркасын толық ауыстырумен стандартталған әдіс бойынша зертханалық диірмендерде жүргізілді. ҚКК мен резеңке матрицаның өзара әрекеттесуін зерттеу үшін байланысқан каучуктың құрамы және резеңке қоспасы көлеміндегі компоненттердің дисперсия сапасы анықталды. ҚКК -ны иондаушы сәулеленумен сәулелендіру және оны сулы ортада ұнтақтау ҚКК бетінің физика-химиялық сипаттамаларының нашарлауына және оның резеңке матрицамен әрекеттесуінің төмендеуіне әкелетіні анықталды. Сонымен қатар, құрғақ ортада «тынығу» аралықтарымен 6-дан 15 минутқа дейін, сондай-ақ этанол ортасында 30 минутқа дейін планетарлық диірменде ҚКК модификациясы зерттелетін материалдың ҚКК өңделмегенімен салыстырғанда меншікті бетінің ұлаюы мен бөлшектер мөлшерінің төмендеуіне байланысты фазааралық әрекеттесудің жоғарылауына және Пейн әсерінің төмендеуіне ықпал ететіні анықталды.

Keywords:

rice husk carbonizate,
modification, elastomer,
bound rubber content,
Payne effect.

ABSTRACT

In this work, the effect of different types of modifications of rice husk carbonizate (RHC) on interphase and interaggregate interactions in the volumes of rubber matrices was studied. RHC was modified by ionizing radiation (γ -quanta) using an interdose interval of 10 kGy, as well as in a planetary ball mill in dry and liquid environment (ethanol and water) with different exposure times of impact forces. Modified RHC samples were characterized using method of laser diffraction and gas adsorption with multipoint determinations (BET method). The production of model elastomer compositions based on special (BNKS-18AMN) and general (SKI-3) destination rubbers containing modified carbonizate was carried out on laboratory mills according to a standardized method with a complete replacement of low-reinforcing technical carbon of the N772 brand. To study the interactions between the RHC and the rubber matrix, the content of bound rubber and the quality of dispersion of the components in the volume of the rubber mixture were determined. It was found that irradiation of the RHC with ionizing radiation and its grinding in an aqueous medium, leads to deterioration of the physicochemical characteristics of the RHC's surface and a decrease in its interaction with the rubber matrix. At the same time, it was found that modification of RHC on a planetary mill in a dry environment with cooling intervals from 6 to 15 minutes, as well as in an ethanol environment for 30 minutes, contributes to an increase in interphase interaction and a decrease in the Payne effect due to an increase in the specific surface area and a decrease in the particle size of the studied material compared to RHC without treatment.



ВВЕДЕНИЕ

Отходы сельского хозяйства могут служить сырьевым источником для производства зольных материалов на основе переработки биомассы. Исследования, проведенные в широком географическом диапазоне, показывают, что многие виды отходов сельского хозяйства, в том числе шелуха риса, кукурузы и овса, косточки плодовых деревьев (Savova et al., 2001), косточки оливок, солону, виноградные косточки и др. (Mo et al., 2016; Vassilev et al., 2017; Yahya et al., 2015), а также миндаль, скорлупа подсолнечника и др. (Ahmedna et al., 2000; Aygün et al., 2003; Haykiri-Acma et al., 2003), могут быть использованы в целях получения материалов для применения их в различных отраслях промышленности (Das et al., 2021; Petroudy et al., 2017).

Сообщения мировой литературы в области материалов, содержащих растительные биодобавки, обычно включают композиты на основе термопластов и реактопластов (Faruk et al., 2013). Важным фактором, определяющим свойства композиций, является выбор соответствующих натуральных материалов в качестве армирующего материала. Свойства натуральных волокон могут значительно отличаться от обычных углеродных, стеклянных или арамидных волокон (Khalf et al., 2010). Их характеристики зависят от возраста растения, места происхождения (Bourmaud et al., 2018) или начальной подготовки (Cruz et al., 2016). Эти факторы определяют и химический состав натуральных материалов (Komuraiah et al., 2014).

Одним из методов улучшения характеристик наполнителей композитных эластомеров может быть их модификация различными способами (Sokolova et al., 2018; Marzec et al., 2012; Stöckelhuber et al., 2011). Модификация наполнителей из биологических масс осуществляется для установления связи армирующего материала с матрицей, что способствует увеличению совместимости рецептурообразующих компонентов композиции (Miedzianowska et al., 2023; Mohanty et al., 2018; Miedzianowska et al., 2023).

Методы модификации, по сути, можно классифицировать на физические и химические (Gholampour et al., 2020). Обработка или модификация свойств поверхности натуральных материалов обычно повышает их адгезионные свойства, но при этом влияет на физико-механические свойства полимерных композитов. Предыдущие исследования (La Mantia et al., 2011; Li et al., 2007; Vijay et al., 2020) показали, что химическая обработка считается одним из наиболее часто используемых методов обработки поверхности сельскохозяйственных материалов. Однако следует отметить, что химическая модификация наполнителей имеет недостатки, в том числе технологические. В случае химической активации требуемое количество активирующего агента обычно превышает в несколько раз по массе обрабатываемый материал (Guo et al., 2002; Елецкий и др., 2008).

Основным преимуществом физической модификации, по сравнению с химической, является направленное изменение физических свойств поверхности наполнителя путем преобразования их надмолекулярной структуры при различных физических воздействиях, таких как механоактивация поверхности, измельчение в различных жидких средах, термообработка (Rong et al., 2001), радиационная (di Benedetto et al., 2015), ультразвуковая и плазменная обработка (Marais et al., 2005) и другое, без изменения их химического строения (Kolosov et al., 2019).

Ранее проведенные нами исследования (Bobrova et al., 2024) были направлены на снижение размера частиц карбонизата рисовой шелухи путем измельчения его на вибрационной и планетарной мельницах в сухой среде с различным временем воздействия ударных и истирающих сил. Было определено, что обработка натурального наполнителя в планетарной мельнице приводит к улучшению его поверхностных характеристик. Это, в свою очередь, усиливает адгезию наполнителя к каучуку и приводит к росту показателя вязкости по Муни для резиновых композиций, повышению стойкости резин к



преждевременной подвулканизации и получению вулканизатов с более высокими упруго-прочностными показателями. Однако представляло интерес дальнейшее исследование различных методов модификации карбонизата рисовой шелухи с целью смещения значений размера частиц в диапазон более низких показателей, а также для расширения распределения частиц по размерам. Кроме того, в работе проиллюстрированы зависимости изменения межфазных и межагрегатных взаимодействий в объеме эластомерных матриц, содержащих модифицированный натуральный материал, что будет способствовать оценке армирующей способности карбонизата рисовой шелухи.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

При получении резиновых смесей применялись каучук изопреновый СКИ-3 и бутадиен-нитрильный синтетический каучук БНКС-18АМН, который является сополимером нитрила акриловой кислоты (17-20 %) и бутадиена-1,3, (производитель каучуков компания «Сибур», Российская Федерация) (Резниченко и др., 2012). Исследования проводились на модельных резиновых смесях с целью установления прямого влияния вида модификации карбонизата рисовой шелухи на взаимодействия с каучуковой матрицей без влияния других видов ингредиентов. Модельные рецептуры смесей отражены в табл. 1.

Таблица 1. Рецептуры модельных резиновых смесей

Наименование ингредиентов	Ингредиенты резиновой смеси, мас. ч.	
	БНКС-18АМН	СКИ-3
Синтетический каучук изопреновый	–	100,0
Синтетический каучук бутадиен-нитрильный	100,0	–
Молотая сера	1,7	1,0
Альтакс	–	0,6
Цинковые белила	3,0	5,0
Гуанидин Ф	–	3,0
Сульфенамид Ц	1,0	–
Карбонизат рисовой шелухи	40,0	40,0
Примечание: составлено автором на основе данных (ГОСТ 14925–79 и ТУ 38.30313–2006)		

Вулканизирующая группа – сера молотая, ускорители вулканизации альтакс, гуанидин Ф и сульфенамид Ц и активатор вулканизации – белила цинковые (производитель ингредиентов – Российская Федерация).

Наполнителем в исследуемых рецептурах резиновых смесей выступал карбонизат рисовой шелухи, который применялся для полной замены синтетического малоусиливающего технического углерода N772. Карбонизат рисовой шелухи (инновационный наполнитель) производится в ТОО «NeoCarbon» (г. Алматы, Республика Казахстан). Инновационный наполнитель получен в процессе пиролиза в печи в бескислородной среде при температуре до 600 °С с последующим измельчением до фракции минус 10,0 мкм. Анализ распределения частиц показал, что размеры частиц относительно однородны. Наиболее распространены частицы от 5 до 20 мкм. В частности, фракция 5-10 мкм составляет в среднем 30-36 % от общего количества, а фракция 10-20 мкм – 42-47 %.

Метод адсорбции азота при 77 К охарактеризовал исследуемый материал в соответствии с классификацией (Sing et al., 1985) как мезопористый (поры от 2 до 50 нм).



Проведенный рентгенофазовый анализ на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия) показал, что кремний в инновационном наполнителе присутствует в аморфном состоянии.

Химический состав инновационного наполнителя, определенный с помощью рентгеноспектрального анализа, приведен в табл. 2.

Таблица 2. Химический состав инновационного наполнителя

Химический состав	Содержание, %
SiO ₂	50,5
Углерод (C)	47,3
CaO	0,3
K ₂ O	1,7
Na ₂ O	0,1
MgO	0,2
Содержание P ₂ O ₅ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MnO, Fe ₂ O ₃ составляет менее 0,1 %	
Примечание: составлено авторами	

Анализ данных, представленных в табл. 2, свидетельствует о том, что инновационный наполнитель характеризуется наличием углеродсодержащей и минеральной фаз. Содержание компонентов в обеих фазах позволяет рассматривать данный наполнитель как перспективный объект для исследований, направленных на выделение диоксида кремния из минеральной составляющей и последующую активацию углеродной составляющей с целью получения активированного углеродного материала.

Основные физико-химические характеристики инновационного наполнителя представлены в работе (Антипов и др., 2023).

Для достижения более высокой удельной поверхности инновационного наполнителя и усиления его прочностных характеристик в композициях эластомеров первоначальный материал подвергали разнообразным поверхностным модификациям (Боброва и др., 2024):

- облучение на гамма-установке "Исследователь", оснащенной источником ⁶⁰Co. Эксперимент предусматривал поэтапное увеличение дозы с шагом в 10 кГр, в результате чего были получены 5 образцов с суммарными дозами от 10 кГр до 50 кГр (инновационный наполнитель на основе карбонизата рисовой шелухи КРШ_{10-⁶⁰Co}; КРШ_{20-⁶⁰Co}; КРШ_{30-⁶⁰Co}; КРШ_{40-⁶⁰Co}; КРШ_{50-⁶⁰Co}). Мощность экспозиционной дозы составляет 3,7 кГр/час;

- обработка по сухому на планетарной мельнице 3-15 минут. Процесс включал 3-минутные перерывы для охлаждения, после чего мельница меняла направление вращения при частоте в 400 оборотов в минуту – КРШ_{3П}, КРШ_{6П}, КРШ_{9П}, КРШ_{12П} и КРШ_{15П}.

- обработка в среде C₂H₅ОН на планетарной мельнице 10-30 минут. Процесс включал 10-минутные перерывы для охлаждения, после чего мельница меняла направление вращения при частоте в 400 оборотов в минуту – КРШ_{10-этанол}, КРШ_{20-этанол}, КРШ_{30-этанол};

- обработка в среде H₂O на планетарной мельнице 10-30 минут. Процесс включал 10-минутные перерывы для охлаждения, после чего мельница меняла направление вращения при частоте в 400 оборотов в минуту – КРШ_{10-H₂O}, КРШ_{20-H₂O}, КРШ_{30-H₂O}.

Для физической модификации инновационного наполнителя использовали планетарную шаровую мельницу марки РМ100. Для этого в тару объемом 500 мл загружали измельчающие элементы – шарики диаметром 3 мм из ZrO₂ – и заполняли его на треть объема новым наполнителем. При проведении процесса с использованием жидкофазной среды пропорция наполнителя бралась из расчета 0,1 кг на 0,05 л жидкой



фазы. После завершения измельчения в присутствии жидкости наполнитель подвергался термической обработке – сушке при 105 °С в течение одних суток.

С целью снижения температуры, вызванной нагревом стакана при длительном измельчении, и предотвращения агломерации частиц наполнителя процесс обработки периодически останавливали для охлаждения.

Резиновые смеси изготавливались на лабораторных вальцах Rubicon RC-WW 150/330 немецкого производителя. Процесс включал диспергирование наполнителя и гомогенизацию всех ингредиентов. Смеси на основе СКИ-3 изготавливали в течение 13 минут при температуре валков 75 °С с погрешностью ± 5 °С. Смеси на основе БНКС-18АМН требовали 25 минут при температуре 50 °С с погрешностью ± 5 °С. Вальцы работали с фрикцией 1 к 3 и скоростью переднего вала в 20 оборотов в минуту.

Для определения удельной поверхности наполнителя применялся многоточечный БЭТ метод адсорбции азота. Размер частиц модифицированного наполнителя анализировался с использованием лазерного анализатора Analizette 22 MicroTec (Fritsch GmbH, немецкого производителя), охватывающего диапазон от 0,1 до 600 мкм.

Исследование межфазного взаимодействия каучуков общего и специального назначения с наполнителем проводилось путем определения содержания связанного каучука. В модельных резиновых смесях этот показатель определялся методом экстракции. Невулканизованную резиновую смесь (1,0 $\pm$ 0,25 г) помещали в бюксы с толуолом и экстрагировали в течение 24 часов при комнатной температуре. Затем полученный раствор фильтровали, а остаток высушивали в термошкафу при 60 °С с погрешностью ± 1 °С на протяжении 24 часов для полного удаления толуола. После взвешивания высушенного образца рассчитывали количество связанного каучука. Связанный каучук определяется как нерастворимая фракция, образующаяся после 1-2 суток обработки невулканизованной смеси (Аверко-Антонович и др., 2002).

Для оценки равномерности распределения инновационного наполнителя в объеме эластомерной матрицы был рассчитан комплексный динамический модуль, который количественно характеризует эффект Пейна и служит индикатором качества дисперсии наполнителя (Гамлицкий, 2011; Шашок, 2020). Исследования проводились с использованием прибора RPA 2000 в течение 3 минут с температурой в 100 °С, при этом варьировалась частота деформации по требованиям стандарта ASTM D6601-02 (2008). Данный метод испытаний измеряет динамические свойства вулканизата при температурах значительно ниже температуры вулканизации. Эти измерения при более низких температурах необходимы для эффективного сопоставления с условиями эксплуатации резиновых изделий.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Распределение частиц по размерам. Анализ распределения частиц по размерам показал, что после обработки инновационного наполнителя γ -квантами в разных концентрациях доля частиц размером 20-50 мкм увеличилась и превысила 50 % (рис. 1, а). Это указывает на то, что частицы агломерируют под действием тепловой энергии, выделяющейся при воздействии облучения.

Диспергирование наполнителя в среде C_2H_5OH при 20 и 30 минутах (рис. 1, в) охарактеризовано смещением гранулометрического состава в сторону более мелких фракций размером 5-10 мкм.

В противоположность этому, диспергирование наполнителя в среде H_2O (рис. 1, г) привело к агломерации частиц наполнителя. Вероятно, избыточное время измельчения в шаровой мельнице в водной среде создает вторичную агрегацию наполнителя после первого этапа измельчения.



Согласно рис. 1, б, для измельчения инновационного наполнителя по сухому на планетарной мельнице оптимальное время помола составляет 9 минут (КРШ_{9П}), т.к. при таком режиме обработки процентное содержание частиц крупного размера снижается в 1,5-2,0 раза по сравнению с немодифицированным наполнителем.

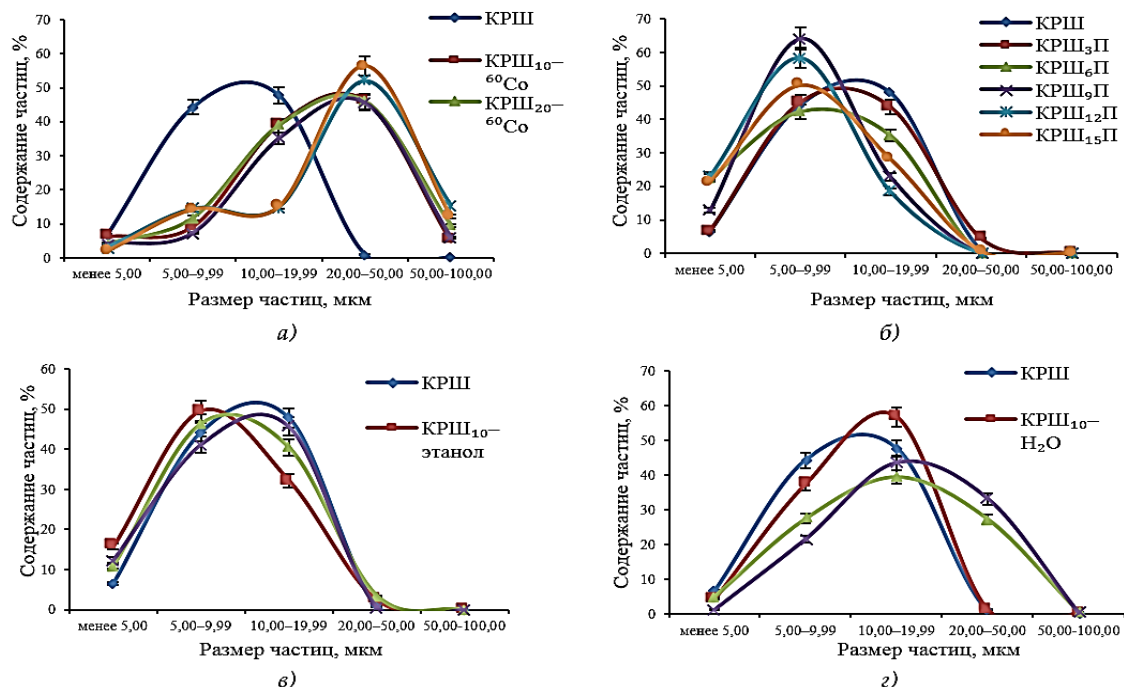


Рисунок 1. Зависимость распределения частиц инновационного наполнителя по размерам от вида модифицирования: а) на γ -установке; б) по сухому на планетарной мельнице; в) в жидкофазной среде C_2H_5OH на планетарной мельнице; г) в среде H_2O на планетарной мельнице

Примечание: составлено авторами

2. Физико-химические характеристики поверхности инновационного наполнителя.

Изменение свойств инновационного наполнителя в зависимости от вида модификации охарактеризовывали по изменению его физико-химических характеристик поверхности (табл. 3).

Таблица 3. Показатели удельной поверхности и сорбционного объема инновационного наполнителя

Наименование образца	Удельная поверхность, м ² /г	Сорбционный объем, см ³ /г
Инновационный наполнитель	16,0	0,0125
КРШ _{10-60Co}	12,0	0,0091
КРШ _{20-60Co}	7,0	0,0045
КРШ _{30-60Co}	12,0	0,0091
КРШ _{40-60Co}	11,0	0,0071
КРШ _{50-60Co}	13,0	0,0113
КРШ _{3П}	21,0	0,0181
КРШ _{6П}	35,0	0,0211
КРШ _{9П}	24,0	0,0181
КРШ _{12П}	29,0	0,0264



Окончание таблицы 3.

Наименование образца	Удельная поверхность, м ² /г	Сорбционный объем, м ³ /г
КРШ _{15П}	41,0	0,0296
КРШ _{10-этанол}	20,0	0,0171
КРШ _{20-этанол}	22,0	0,0191
КРШ _{30-этанол}	29,0	0,0296
КРШ _{10-H₂O}	23,0	0,0191
КРШ _{20-H₂O}	17,0	0,0185
КРШ _{30-H₂O}	12,0	0,0095
Примечание: составлено авторами		

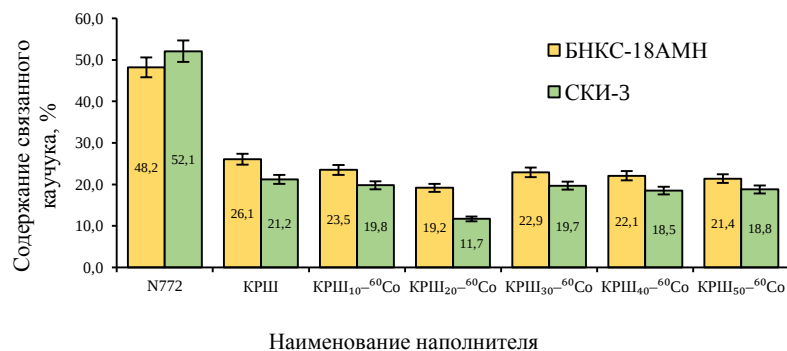
Результаты полученных данных, представленных в табл. 3, демонстрируют, что γ -облучение инновационного наполнителя приводит к снижению удельной поверхности в 1,5-2,3 раза. Данный эффект, предположительно, связан с агрегацией частиц под совместным воздействием радиации и индукции, что вызывает увеличение их среднего диаметра. При этом механическая активация инновационного наполнителя посредством помола в планетарной мельнице, как по сухому, так и в жидкофазных дисперсионных средах, способствует увеличению удельной поверхности. Так модификация в среде C_2H_5OH приводит к увеличению удельной поверхности в 1,3-1,8 раза, в то время как использование H_2O среды вызывает увеличение до 1,4 раза, за исключением образца КРШ_{30-H₂O}, для которого зафиксировано снижение в 1,3 раза (Кулеш и др., 2024).

3. Межфазные взаимодействия каучука с инновационным наполнителем в эластомерных композициях. В данной работе представляло интерес оценить влияние вида модификации инновационного наполнителя на содержание связанного каучука в сравнении с малоактивной маркой технического углерода для композиций с каучуками различного назначения (рис. 2).

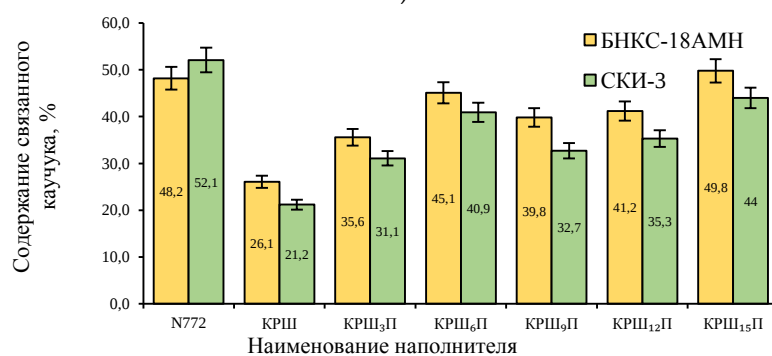
Выявлено, что в резиновых смесях на основе каучуков общего и специального назначения применение инновационного наполнителя, модифицированного γ -квантами при разных дозировках (рис. 2, а), приводит к снижению содержания связанного каучука в сравнении с немодифицированным наполнителем в 1,3 раза для резин с БНКС-18АМН, а для резин с СКИ-3 – до 1,8 раза. При сравнении с маркой малоусиливающего технического углерода наблюдается значительное уменьшение данного показателя: до 60,2 % с БНКС-18АМН и до 77,5 % с СКИ-3.

Модификация инновационного наполнителя в среде этанола в течение 30 минут (рис. 2, в) позволила получить резиновые смеси на основе БНКС-18АМН, значения связанного каучука которых фактически достигают аналогичных значений резиновой смеси, содержащей технический углерод марки N772 (значение содержания связанного каучука резин с N772 составляет 48,2 %, а с инновационным наполнителем – 47,9 %). В то же время модификация КРШ в водной среде (рис. 2, г) позволяет увеличить содержание связанного каучука в композициях различного назначения только по сравнению с наполнителем без модификации. Так, содержание связанного каучука в резине на основе БНКС-18АМН с исходным наполнителем составляет 26,1 %, для СКИ-3 – 21,2 %, в то время как аналогичный показатель резин с наполнителем, модифицированным в водной среде, находится в диапазоне 22,8-39,1 % для БНКС-18АМН и 17,8-32,4 % для СКИ-3.

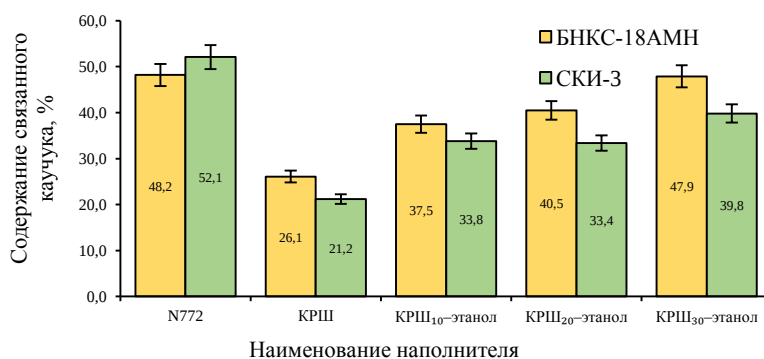
Введение в эластомерные композиции инновационного наполнителя, модифицированного в сухой среде с различным временем обработки (рис. 2, б), способствует повышению площади его контакта с полимером, а это оказывает положительное воздействие на связанный каучук, что наиболее заметно в композициях с БНКС-18АМН (Шашок, 2020).



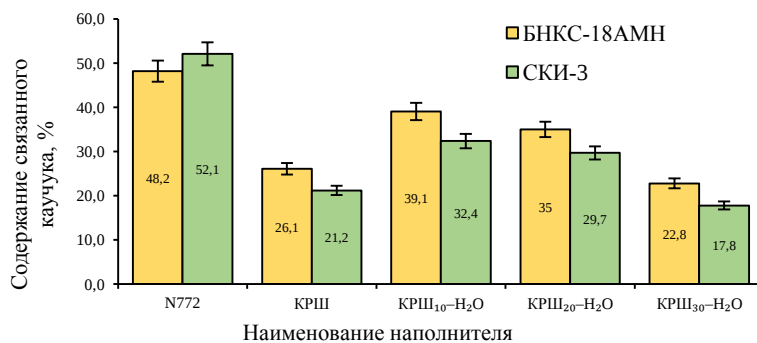
а)



б)



в)



г)

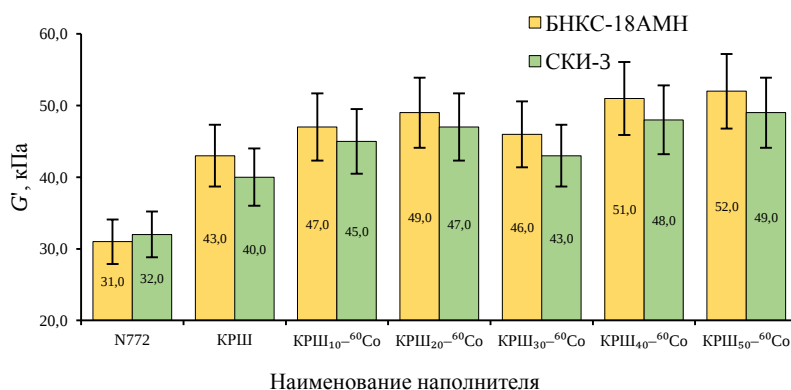
Рисунок 2. Зависимости изменения содержания связанного каучука резине различного назначения от вида модифицирования: а) на γ -установке; б) по сухому на планетарной мельнице; в) в жидкофазной среде C_2H_5OH на планетарной мельнице; г) в среде H_2O на планетарной мельнице

Примечание: составлено авторами

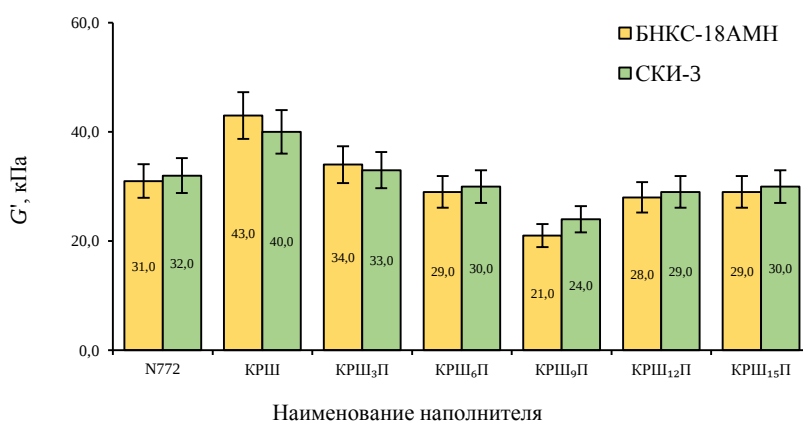
Из полученных результатов видно, что с инновационным наполнителем, модифицированным в течение 15 минут (КРШ_{15П}), содержание связанного каучука в эластомерных композициях с каучуком специального назначения БНКС-18АМН превышает соответствующие значения для резин с техническим углеродом N772.

4. Межагрегатные взаимодействия инновационного наполнителя в объеме эластомерной матрицы. Диспергирование наполнителей и компонентов в резиновой смеси имеет решающее значение и часто является проблемой для производителей. Измерение эффекта Пейна резиновых смесей можно использовать как для контроля качества диспергирования, так и для оценки уровня сетчатой структуры наполнителя в объеме эластомерной матрицы (рис. 3).

Результаты исследований показывают, что применение модифицированного γ -квантами инновационного наполнителя в резиновых композициях на основе каучуков различного назначения приводит к снижению показателя распределения компонентов смеси в сравнении с использованием технического углерода N772. Так, модификация инновационного наполнителя потоком γ -квантов (рис. 3, а) способствует увеличению эффекта Пейна до 1,7 раза для композиций с БНКС-18АМН и до 1,5 раза для композиций с СКИ-3 по сравнению с композицией, содержащей технический углерод.

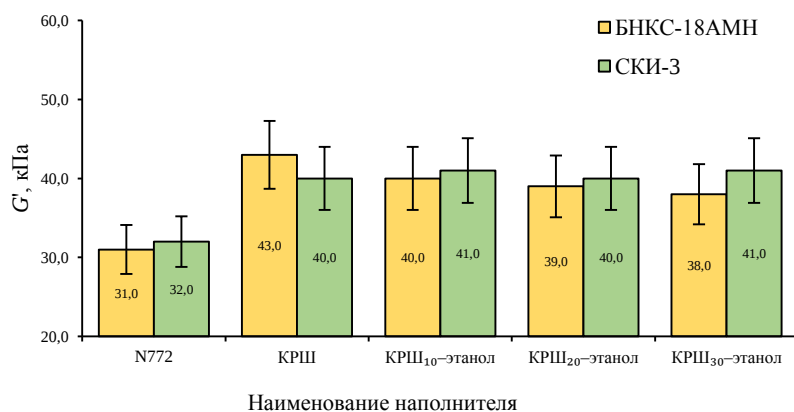


а)

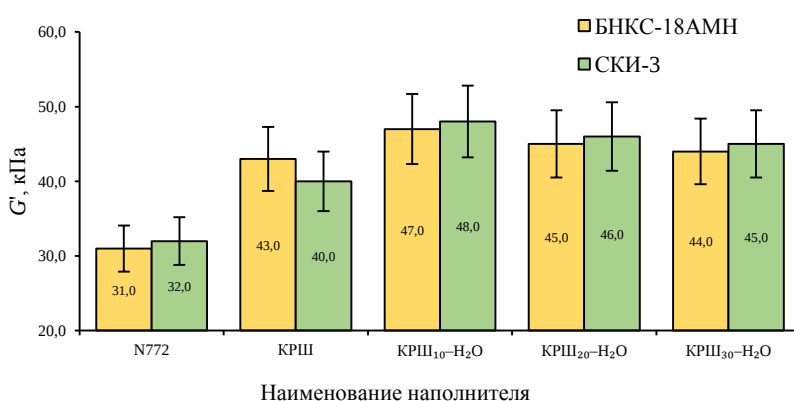


б)

Рисунок 3. Изменение качественных показателей диспергирования инновационного наполнителя в зависимости от вида модифицирования: а) на γ -установке; б) по сухому на планетарной мельнице; в) в жидкофазной среде C_2H_5OH на планетарной мельнице; г) в среде H_2O на планетарной мельнице



в)



г)

Рисунок 3 (продолжение).

Примечание: составлено авторами

Модификация инновационного наполнителя в жидких фазах существенно влияет на динамические свойства резин. Модификация инновационного наполнителя в C_2H_5OH (рис. 3, в) способствует увеличению комплексного динамического модуля резин со специальным каучуком до 1,4 раза, а резин с каучуком общего назначения – до 1,3 раза при сравнении с N772. Большой эффект оказывает среда H_2O (рис. 3, г): применение модифицированного наполнителя приводит к увеличению комплексного динамического модуля до 1,5 раза в композициях с каучуками общего и специального назначения.

Стоит отметить, что измельчение инновационного наполнителя с интервалами на охлаждение от 6 до 15 мин (рис. 3, б) приводит к незначительному снижению значений эффекта Пэйна в резиновых композициях с БНКС-18АМН при сравнении с техническим углеродом малой активности, содержащих наполнитель, модифицированный в течение 6, 12 и 15 мин. В случае применения КРШ_{12п} данный показатель снижается в 1,5 раза. Для резиновых смесей с синтетическим полиизопреновым каучуком характерно аналогичное изменение межагрегатного взаимодействия. Такой характер варьирования комплексного динамического модуля связан со снижением взаимодействия в системе наполнителей, что способствует лучшему распределению наполнителей в каучуковой матрице.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных исследований установлено, что модификация инновационного наполнителя на измельчительном оборудовании по сухому и в



жидкофазной среде C_2H_5OH позволяет обеспечить получение материала, обладающего повышенными показателями удельной поверхности, распределения частиц по размерам и сорбционного объема за счет увеличения активности поверхности при сравнении с наполнителем без аналогичной модификации, что способствует достижению значений параметров, таких как диспергирование компонентов в резиновой смеси и содержание связанного каучука, между наполнителем и каучуками общего и специального назначения на уровне малоусиливающего технического углерода марки N772. Дальнейшие исследования по данной тематике будут направлены на изучение влияния различных видов модификации инновационного наполнителя на основные физико-механические и эксплуатационные характеристики промышленных эластомерных композиций.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ: Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ: Работа выполнена в рамках исследования, профинансированного Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (Грант № AP19679452 и № BR21882289).

УВЕДОМЛЕНИЕ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТЕХНОЛОГИЙ ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА: Авторы не использовали генеративный ИИ при написании данной статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Savova D., Apak E., Ekinici E., Yardim F., Petrov N., Budinova T., Minkova V. (2001). Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. *Biomass and Bioenergy*, 21(2), 133–142, [https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(01\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(01)00027-7)
- Mo K.H., Alengaram U.J., Jumaat M.Z., Yap S.P., Lee S.C. (2016). Green concrete partially comprised of farming waste residues: A review. *Journal of Cleaner Production*, 117, 122–138, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.022>
- Vassilev S.V., Vassileva C.G., Song Y.C., Li W.Y., Feng J. (2017). Ash contents and ash-forming elements of biomass and their significance for solid biofuel combustion. *Fuel*, 208, 377–409, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.07.036>
- Yahya M.A., Al-Qodah Z., Ngah C.W.Z. (2015). Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 46, 218–235, <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.02.051>
- Ahmedna M., Marshall W.E. Rao R.M. (2000). Production of granular activated carbons from select agricultural by-products and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Bioresource Technology*, 71, 113–123, [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00070-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00070-X)
- Aygün A., Yenisoy-Karakaş S., Duman I. (2003). Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials*, 66, 189–195, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.08.028>
- Haykiri-Acma H., Yaman S., Kucukbayrak S. (2006). Gasification of biomass chars in steam–nitrogen mixture. *Energy Conversion and Management*, 47, 1004–1013, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2005.06.003>
- Das P.P., Chaudhary V. (2021). Moving towards the era of bio fibre based polymer composites. *Cleaner Engineering and Technology*, 4, 100182, <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100182>
- Petroudy S.D. (2017). Physical and mechanical properties of natural fibers. In *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*. Woodhead Publishing: Cambridge, 59–83, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100411-1.00003-0>
- Faruk O., Bledzki A.K., Fink H.P., Sain M. (2013). Progress Report on Natural Fiber Reinforced Composites. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(1), 9–26, <https://doi.org/10.1002/mame.201300008>



- Khalf A.I., Ward A.A. (2010). Use of rice husks as potential filler in styrene butadiene rubber/linear low density polyethylene blends in the presence of maleic anhydride. *Materials & Design*, 31, 2414–2421, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.11.056>
- Bourmaud A., Beaugrand J., Shah D.U., Placet V., Baley C. (2018). Towards the design of high-performance plant fibre composites. *Progress in Materials Science*, 97, 347–408, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.005>
- Cruz J., Figueiro R. (2016). Surface Modification of Natural Fibers: A Review. *Procedia Engineering*, 155, 285–288, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.08.030>
- Komuraiah A., Kumar N.S., Prasad B.D. (2014). Chemical Composition of Natural Fibers and its Influence on their Mechanical Properties. *Mechanics of Composite Materials*, 50(3), 359–376, <https://doi.org/10.1007/s11029-014-9422-2>
- Sokolova M.D., Davydova M.L., Shadrinov N.V. (2018). The Modification of Surface of Dispersed Fillers for Their Application in Polymer–Elastomer Composites. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 54(5), 845–852, <https://doi.org/10.1134/S2070205118040147>
- Marzec A., Zaborski M. (2012). Pigment and Dye Modified Fillers as Elastomeric Additives. *Advanced Elastomers - Technology, Properties and Applications*, <https://doi.org/10.5772/50735>
- Stöckelhuber K.W., Svistkov A.S., Pelevin A.G., Heinrich G. (2011). Impact of Filler Surface Modification on Large Scale Mechanics of Styrene Butadiene/Silica Rubber Composites. *Macromolecules*, 44(11), 4366–4381, <https://doi.org/10.1021/ma1026077>
- Miedzianowska J., Masłowski M., Rybiński P., Strzelec K. (2021). Modified Nanoclays/Straw Fillers as Functional Additives of Natural Rubber Bio-composites. *Polymers*, 13, 5(799), <https://doi.org/10.3390/polym13050799>
- A.K. Mohanty et al. (2018). Composites from renewable and sustainable resources: Challenges and innovations. *Science*, 362, 536–542, <https://doi.org/10.1126/science.aat9072>
- Miedzianowska J., Masłowski M., Strzelec K. (2023). Improving performance of natural rubber composites by the application of functional biofiller: horsetail modified with silane coupling agents. *Cellulose*, 30, 10175–10198, <https://doi.org/10.1007/s10570-023-05505-0>
- Gholampour A., Ozbakkaloglu T. (2020). A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications. *The Journal of Materials Science*, 55, 829–892, <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03990-y>
- La Mantia F.P., Morreale M. (2011). Green composites: A brief review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42(6), 579–588, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2011.01.017>
- Li X., Tabil L.G., Panigrahi S. (2007). Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15(1), 25–33, <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0042-3>
- Vijay R., Vinod A., Singaravelu D.L., Sanjay M.R., Siengchin S. (2020). Characterization of Chemical Treated and Untreated natural fibers from Pennisetum orientale grass – A potential reinforcement for lightweight polymeric applications. *International Journal of Lightweight Materials and Manufacture*, 4(1), 43–49, <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2020.06.008>
- Y. Guo, S. Yang, K. Yu, J. Zhao, Z. Wang, H. Xu. (2002). The preparation and mechanism studies of rice husk based porous carbon. *Materials Chemistry and Physics*, 74(3), 320–323, [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(01\)00473-4](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(01)00473-4)
- Елецкий П.М., Яковлев В.А., Фенелонов В.Б., Пармон В.Н. (2008). Текстурные и адсорбционные свойства микропористых аморфных углеродных материалов, полученных методом химической активации карбонизированной высокозольной



- биомассы. Кинетика и катализ, 49(5), 741-753, <https://elibrary.ru/item.asp?id=11480314>
// Eleckij P.M., YAkovlev V.A., Fenelonov V.B., Parmon V.N. (2008). Teksturnye i adsorbcionnye svoystva mikroporistykh amorfnyyh uglerodnykh materialov, poluchennykh metodom himicheskoy aktivacii karbonizirovannoy vysokozol'noj biomassy. Kinetika i kataliz, 49(5), 741-753, <https://elibrary.ru/item.asp?id=11480314>
- Rong M.Z., Zhang M.Q., Liu Y., Yang G.C., Zeng H.M. (2001). The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites. *Composites Science and Technology*, 61(10), 1437–1447, [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(01\)00046-X](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00046-X)
- R. di Benedetto, M. Gelfuso, D. Thomazini. (2015). Influence of UV radiation on the physical-chemical and mechanical properties of banana fiber. *Materials Research*, 18, 265–272, <https://doi.org/10.1590/1516-1439.371414>
- S. Marais, F. Gouanvé, A. Bonnesoeur, J. Grenet, F. Poncin-Epaillard, C. Morvan, M. Métayer. (2005). Unsaturated polyester composites reinforced with flax fibers: effect of cold plasma and autoclave treatments on mechanical and permeation properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(7), 975-986, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2004.11.008>
- A.E. Kolosov, V.I. Sivetskii, E.P. Kolosova, V.V. Vanin, A.V. Gondlyakh, D.E. Sidorov, I.I. Ivitskiy, V.P. Symoniuk. (2019). Use of Physicochemical Modification Methods for Producing Traditional and Nanomodified Polymeric Composites with Improved Operational Properties. *International Journal of Polymer Science*, 1(1258727), <https://doi.org/10.1155/2019/1258727>
- V. Bobrova, A. Kasperovich, S. Efremov, S. Nechipurenko, S. Lezhnev, E. Panin. (2024). Effect of mechanical activation of natural filler on the properties of elastomeric composites. *Polymers and Polymer Composite*, 32, 1–11, <https://doi.org/10.1177/09673911241287860>
- Резниченко С.В. Морозова Ю.Л. (2012). Большой справочник резинщика, М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», Т.1: Каучуки и ингредиенты, 735 с. // Reznichenko S.V. Morozova Yu.L. (2012). Bol'shoj spravochnik rezinshchika, М.: ООО «Izdatel'skij centr «Tekhinform» MAI», Т.1: Kauchuki i ingredienty, 735 s.
- ГОСТ 14925–79. (1979). Каучук синтетический цис-изопреновый. Технические условия, М.: Изд-во стандартов, 29 с. // GOST 14925–79. (1979). Kauchuk sinteticheskij cis-izoprenovy., Tekhnicheskie usloviya, М.: Izd-vo standartov, 29 s.
- TU 38.30313–2006. (2007). Синтетические каучуки БНКС, Красноярск: Изд-во Краснояр. з-да синтетич. каучука, 35 с. // TU 38.30313–2006. (2007). Sinteticheskie kauchuki BNKS, Krasnoyarsk: Izd-vo Krasnoyar. z-da sintetich. kauchuka, 35 s.
- Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniowska T. (1985). Reporting physisorption data for gas / solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // *Pure and Applied Chemistry*, V. 57, P. 603–619. <https://doi.org/10.1351/pac198557040603>
- Антипов А.Ф., Ефремов С.А., Нечипуренко С.В., Бектемисов Б.Н., Касперович А.В. (2023). Применение углерод-кремнистого композита в качестве наполнителя. Евразийский патент № 045499, 2023.11.29, Бюллетень № 11. // Antipov A.F., Efremov S.A., Nechipurenko S.V., Bektemisov B.N., Kasperovich A.V. (2023). Primenenie uglerod-kremnistogo kompozita v kachestve napolnitelya. Evrazijskij patent № 045499, 2023.11.29, Byulleten' № 11.
- Боброва В.В., Касперович А.В., Ефемов С.А., Нечипуренко С.В., Вернигоров К.Б., Казаков Ю.М., Стоянов О.В. (2024). Физическая модификация карбонизата рисовой шелухи для уменьшения его дисперсности. Нефтегазохимия – 2024: материалы VII Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск : БГТУ, С. 93-96. // Bobrova V.V., Kasperovich A.V., Efemov S.A., Nechipurenko S.V., Vernigorov K.B., Kazakov YU.M., Stoyanov O.V. (2024).



- Fizicheskaya modifikaciya karbonizata risovoj sheluhi dlya umen'sheniya ego dispersnosti. Neftegazohimiya – 2024 : materialy VII Mezhdunarodnogo nauchno-tekhnicheskogo foruma po himicheskim tekhnologiyam i neftegazopererabotke, Minsk : BGTU, 2024, S. 93-96.
- Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. (2002). Методы исследования свойств полимеров: Уч. пособие, Казань: КГТУ, 604 с. // Averko-Antonovich I.YU., Bikmullin R.T. (2002). Metody issledovaniya svojstv polimerov: Uch. posobie, Kazan': KGTU, 604 s.
- Гамлицкий Ю.А. (2011). Структурно-молекулярное описание явления усиления наполненных эластомеров. Проблемы шин и резинокордных композитов: материалы XXII симпозиума, М.: НИИШП, 13–31. // Gamlickij Yu.A. (2011). Strukturno-molekulyarnoe opisanie yavleniya usileniya napolnennyh elastomerov. Problemy shin i rezinokordnyh kompozitov: materialy XXII simpoziuma, M.: NIISHP, 13–31.
- Шашок Ж.С. (2020). Модифицирование эластомерных композиций углеродными наноструктурными материалами. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук: специальность 05.17.06 Технология и переработка полимеров и композитов. Минск, 327 с. // Shashok Zh.S. (2020). Modificirovanie elastomernyh kompozicij uglerodnymi nanostrukturnymi materialami. Dissertaciya na soiskanie uchenoj stepeni doktora tekhnicheskikh nauk: special'nost' 05.17.06 Tekhnologiya i pererabotka polimerov i kompozitov. Minsk, 327 s.
- ASTM D6601–02. (2008). Standard test method for rubber properties – measurement of cure and after-cure dynamic properties using a rotorless shear rheometer, <https://store.astm.org/d6601-02r08.html>
- Кулеш В. В., Боброва В.В., Касперович А.В. (2024). Исследование свойств эластомерных композиций с наполнителем на основе растительного сырья. Актуальные проблемы науки о полимерах: материалы IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов, Казань : КНИТУ, С. 78-80. // Kulesh V. V., Bobrova V.V., Kasperovich A.V. (2024). Issledovanie svojstv elastomernyh kompozicij s napolnitelem na osnove rastitel'nogo syr'ya. Aktual'nye problemy nauki o polimerah: materialy IV Vserossijskoj nauchnoj konferencii (s mezhdunarodnym uchastiem) prepodavatelej i studentov vuzov, Kazan': KNITU, S. 78-80.

Информация об авторах
Авторлар туралы мәліметтер
Information about authors



Боброва Валерия Владимировна – кандидат технических наук, научный сотрудник, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

Боброва Валерия Владимировна – техника ғылымдарының кандидаты, ғылыми қызметкер, Беларусь мемлекеттік технологиялық университеті, Минск, Беларусь

Bobrova Valeria Vladimirovna – Candidate of Technical Sciences, Research Fellow, Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus,

e-mail: lerik_bobrik94@belstu.by

ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-7417-194X>



Касперович Андрей Викторович – кандидат технических наук, ассоциированный профессор, Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

Касперович Андрей Викторович – техника ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, Беларусь мемлекеттік технологиялық университеті, Минск, Беларусь

Kasperovich Andrey Viktorovich – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus,

e-mail: andkasp@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4403-6235>



Нечипуренко Сергей Витальевич – кандидат технических наук, ассоциированный профессор, Казахский Национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Нечипуренко Сергей Витальевич – техника ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Nechipurenko Sergey Vitalievich – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

e-mail: nechipurenkos@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7463-1679>



Ефремов Сергей Анатольевич – доктор химических наук, профессор, Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ефремов Сергей Анатольевич – химия ғылымдарының докторы, профессор, Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан

Efremov Sergey Anatolyevich – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

e-mail: efremosa@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3542-4140>



Ахметова Патам Тургановна – кандидат технических наук, ассоциированный профессор, АЛТ Университет имени Мухамеджана Тынышпаева, Алматы, Казахстан,

Ахметова Патам Тургановна – техника ғылымдарының кандидаты, қауымдастырылған профессор, АЛТ Мұхамеджан Тынышпаев атындағы университеті, Алматы, Қазақстан

Akhmetova Patam Turganovna - Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, ALT University named after Mukhamedzhan Tynyshpayev, Almaty, Kazakhstan,

e-mail: patam67@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3788-3671>