

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **045499**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2023.11.29

(21) Номер заявки
202191960

(22) Дата подачи заявки
2021.06.30

(51) Int. Cl. **C08K 3/013** (2018.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)

**(54) ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОД-КРЕМНИСТОГО КОМПОЗИТА В КАЧЕСТВЕ
НАПОЛНИТЕЛЯ**

(31) 2021/0032.1

(32) 2021.01.15

(33) KZ

(43) 2022.07.29

(96) KZ2021/030 (KZ) 2021.06.30

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ТОВАРИЩЕСТВО
С ОГРАНИЧЕННОЙ
ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ
"ИНВЕСТИЦИОННАЯ КОМПАНИЯ
"ТЕНИР" (KZ)**

(72) Изобретатель:

**Антипов Андрей Федорович, Ефремов
Сергей Анатольевич, Нечипуренко**

**Сергей Витальевич, Бектемисов
Болат Нурбекович (KZ), Касперович
Андрей Викторович (BY)**

(74) Представитель:
Камалетдинов Р.К. (KZ)

(56) KZ-A-19703
MIRMONHAMADSADEGHI S. & KARIMIK.
Recovery of silica from rice straw and husk. Current
Developments in Biotechnology and Bioengineering,
2020, doi:10.1016/b978-0-444-64321-6.00021-5, p.
411-414, 424-425, 427
RU-C1-2302373
RU-C1-2233795
WO-A1-0174712

(57) Изобретение относится к производству и применению наполнителей для резинотехнических изделий, тормозных фрикционов и композиционных материалов на основе полиэтилена или полипропилена из сельскохозяйственных отходов - рисовой шелухи и рисового стебля. Технический результат заключается в расширении сырьевой базы получения углерод-кремнистых материалов в качестве наполнителя резинотехнических изделий с улучшением упруго-прочностных свойств продукции и арсенала наполнителей для производства тормозных фрикционов и композиционных материалов на основе полиэтилена или полипропилена. Новизной предлагаемого изобретения является применение углерод-кремнистого композита, представляющего собой карбонизат рисового стебля и рисовой шелухи с содержанием углерода 35,0-60,0±2,0% и диоксида кремния 30,0-50,0±2,0%, полученного путем карбонизации смеси рисового стебля и рисовой шелухи в пропорции рисовый стебель:рисовая шелуха от 2,5:0,5 до 0,5:2,5 в пиролизной печи без доступа кислорода при температуре 550-600°C, в качестве наполнителя для производства резинотехнических изделий, тормозных фрикционов и композиционных материалов на основе полиэтилена или полипропилена. Преимущество использования карбонизата рисовой шелухи и рисового стебля в качестве наполнителя заключается в снижении себестоимости конечного продукта и расширении сырьевой базы получения углерод-кремнистых композитов в качестве наполнителей резинотехнических изделий, тормозных фрикционов и композиционных материалов на основе полиэтилена или полипропилена.

B1

045499

045499

B1

Изобретение относится к производству и применению наполнителей для резинотехнических изделий, тормозных фрикционов и композиционных материалов на основе полиэтилена или полипропилена из сельскохозяйственных отходов - рисовой шелухи и рисового стебля.

Рисовый стебель и рисовая шелуха трудно поддаются утилизации, так как они плохо горят, практически не гниют, обладают высокой абразивностью при механической переработке. Такого рода сельскохозяйственные отходы имеют ограниченное применение и используются для получения смесей диоксида кремния с техническим углеродом, кремний-углеродного материала и диоксида кремния путем высокотемпературного пиролиза.

Наполнитель резины включает базовый порошок диоксида кремния, углерода, примеси оксидов CaO, K₂O, Na₂O, MgO, Al₂O₃. Наполнитель имеет состав, мас. %: SiO₂ (35,0-55,0) + C (35,0-60,0) + примесь Fe₂O₃ (0,2-0,3) + примеси оксидов CaO, K₂O, Na₂O, MgO, Al₂O₃ и примесь S (0,05-0,23) (в составе SO₂, SO₃). Базовый порошок получают путем обжига суммы рисовой лузги и рисового стебля, порошок имеет удельную поверхность 150-290 м²/г; диоксид кремния в порошке имеет аморфную форму, углерод находится в виде аморфного углеродобного вещества или сажеподобного вещества в зависимости от температуры обжига.

В производстве резины широко применяются различные наполнители, улучшающие свойства резин и придающие им специфические свойства. В качестве наполнителей применяют сажу, технический углерод, фуллерены, нафталин, антрацен, фенантрен, ароматические углеводороды, предварительно нанесенные на поверхность технического углерода; аморфный кремнезем, кремнекислотные соединения, тальк и др. (Кошелев Ф.Ф. и др. Общая технология резины, 4-е изд. - М.: Химия, 1978. - 528 с.; Федюкин Д.Л., Махлис Ф.А. Технические и технологические свойства резин. - М.: Химия, 1985. - 240 с.).

Известно использование карбонизата рисовой шелухи (патент № 0002531180 РФ, МПК C08K 3/04, C08K 3/22, C08K 3/36, опубл. 20.10.2014), как наполнителя для резинотехнических изделий, источника получения аморфного диоксида кремния.

Известен минеральный наполнитель к резинам, содержащий SiO₂ и другие оксиды - CaCO₃ + MgO + Mg(OH)₂ + SiO₂ + Fe(OH)₃ + Al(OH)₃, получаемый из шлама, образующегося при известковании и коагуляции сырой воды на водоподготовительных установках тепловых электростанций (патент № 2425848 РФ, МПК C08R 3/22, C08K 3/36, C08L 9/02, C08L 9/06, опубл. 27.10.2009).

Недостатком такого наполнителя является незначительное содержание диоксида кремния (1-5%) и потому невысокая усиливающая способность.

Известно, что усиливающее действие на свойства резин оказывают бинарные наполнители на основе технического углерода и тонкодисперсных природных материалов, структура которых является аморфной, находящейся в ультра-тонкодисперсном состоянии (Шнайдер В.И., Зыкова А.П. Усиливающая активность углерод-минеральных наполнителей//Адсорбция и хроматография макромолекул эластомеров: Материалы второго Всесоюзного семинара по адсорбции и жидкостной хроматографии эластомеров, 8-10 августа, 1988 г. - М., 1989. - 4.2. - С. 27-33).

Недостатком применения бинарных наполнителей является использование дефицитного технического углерода, содержание которого в основном и определяет такие показатели, как напряжение при удлинении 300%, относительное удлинение, твердость и эластичность; влияние же природных материалов на эти свойства резин незначительно.

Известно повышение прочностных свойств саженаполненных резин за счет введения добавки грубодисперсного шлама, состав которого представлен в основном суммой оксидов фосфора, кальция, кремния и железа (Девкина Л.И., Смирнова Л.А., Цыпкина И.М. и др. Исследование влияния добавок грубодисперсного шлама на свойства резин, наполненных техническим углеродом//Химия и технология переработки эластомеров. - Л., 1989. - С. 49-57).

Недостатком изобретения является то, что сам грубодисперсный шлам - малоактивный наполнитель, особенно в случае наполнения резин низкоактивными марками сажи.

Основным из известных усиливающих наполнителей резин является технический углерод, близкий по структуре и свойствам к заявляемому (Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. - М., 1997. - С. 78).

Главным недостатком использования технического углерода являются дороговизна и экологические проблемы, возникающие при его производстве.

Наиболее близким к заявляемому является использование карбонизата рисовой шелухи в качестве наполнителя резиновых смесей (патент № 19703 РК, МПК В 19703, C08K 3/04, C08K 3/34, C04B 35/52, опубл. 15.07.2008). В рамках изобретения предлагается использование в качестве наполнителя резиновых смесей карбонизованной рисовой шелухи, измельченной до фракции минус 70,0 мкм.

Недостатком данного наполнителя является то, что исходный материал - рисовая шелуха имеет низкую насыпную плотность, менее 0,20 кг/м³. В этой связи стационарные промышленные установки по ее карбонизации и получению готового продукта - наполнителя экономически не выгодно устанавливать. Во-первых, малые объемы рисовой шелухи - сырья, в одном месте сбора и переработки риса. Во-вторых, высокие затраты на транспортировку сырья - рисовой шелухи, из других мест, к промышленному модулю карбонизации. Этот факт ограничивает ее использование, так как получать промышленные -

коммерческие объемы экономически не выгодно.

Настоящее изобретение создано в рамках исследования, профинансированного Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (Грант № BR21882289).

Настоящее изобретение относится к области использования наполнителя, представляющего собой карбонизат рисового стебля и рисовой шелухи с содержанием углерода 35,0-60,0±2,0% и диоксида кремния 30,0-50,0±2,0%, получаемого путем карбонизации смеси рисового стебля и рисовой шелухи в пропорции рисовый стебель:рисовая шелуха от 2,5:0,5 до 0,5:2,5 в пиролизной печи без доступа кислорода при температуре 550-600°C, в производстве резинотехнических изделий, тормозных фрикционов и композиционных материалов на основе полиэтилена или полипропилена. Использование суммы исходного сырья - рисовой шелухи и рисового стебля позволяет в 2,0-2,5 раза увеличить сырьевую базу на месте их переработки, тем самым обеспечить промышленные количества сырья.

Технический результат - расширение сырьевой базы получения углерод-кремнистых материалов в качестве наполнителя резинотехнических изделий с улучшением упруго-прочностных свойств продукции и арсенала наполнителей для производства резинотехнических изделий, тормозных фрикционов и композиционных материалов на основе полиэтилена или полипропилена.

Технический результат достигается применением карбонизатов рисового стебля и рисовой шелухи с содержанием углерода 35,0-60,0±2,0% и диоксида кремния 30,0-50,0±2,0%, получаемого путем карбонизации смеси рисового стебля и рисовой шелухи в пропорции рисовый стебель:рисовая шелуха от 2,5:0,5 до 0,5:2,5 в пиролизной печи без доступа кислорода при температуре 550-600°C, в качестве наполнителя резинотехнических изделий, тормозных фрикционов и композиционных материалов на основе полиэтилена или полипропилена.

Новизной предлагаемого изобретения является применение углерод-кремнистого композита, представляющего собой карбонизат рисового стебля и рисовой шелухи с содержанием углерода 35,0-60,0±2,0% и диоксида кремния 30,0-50,0±2,0%, полученного путем карбонизации смеси рисового стебля и рисовой шелухи в пропорции рисовый стебель:рисовая шелуха от 2,5:0,5 до 0,5:2,5 в пиролизной печи без доступа кислорода при температуре 550-600°C, в качестве наполнителя для производства резинотехнических изделий, тормозных фрикционов и композиционных материалов на основе полиэтилена или полипропилена. Результат достигается за счет использования суммы карбонизатов рисовой шелухи и рисового стебля, что позволяет получать достаточные для промышленного получения исходных материалов - сырья рисовой шелухи и рисовые стебли.

Структурные особенности и физико-химические свойства карбонизатов рисовой шелухи (РШ) и рисового стебля (РС) позволяют применять их в качестве наполнителя в производстве резинотехнических изделий, тормозных фрикционов и композиционных материалов на основе полиэтилена или полипропилена.

Применение усиливающего наполнителя с постоянным химическим и гранулометрическим составом в производстве резинотехнических изделий, тормозных фрикционов и композиционных материалов на основе полиэтилена или полипропилена достигается путем замены в рецептуре активного технического углерода и инертных материалов на карбонизат рисового стебля и рисовой шелухи с содержанием углерода 35,0-60,0±2,0% и диоксида кремния 30,0-50,0±2,0%, получаемого путем карбонизации смеси рисового стебля и рисовой шелухи в пропорции рисовый стебель:рисовая шелуха от 2,5:0,5 до 0,5:2,5 в пиролизной печи без доступа кислорода при температуре 550-600°C, в зависимости от требований технологического режима и упруго-прочностных характеристик получаемых изделий.

Преимущество использования карбонизата рисовой шелухи и рисового стебля в качестве наполнителя заключается в снижении себестоимости конечного продукта и расширении сырьевой базы получения углерод-кремнистых композитов в качестве наполнителей резинотехнических изделий, тормозных фрикционов и композиционных материалов на основе полиэтилена или полипропилена.

Для получения усиливающего наполнителя рисовый стебель измельчают на роторно-ножевой мельнице до фракции минус 5,0 мм. Затем смешивают в пропорции рисовый стебель:рисовая шелуха от 2,5:0,5 до 0,5:2,5. Полученную смесь карбонизируют в пиролизной печи, без доступа кислорода, при температуре 550-600°C. Полученный карбонизат измельчают до фракции минус 25,0 мкм. Полученный дисперсный материал - углерод-кремнистый композит - является готовым продуктом для использования в качестве наполнителей резинотехнических изделий, тормозных фрикционов и композиционных материалов на основе полиэтилена или полипропилена и имеет состав, представленный в таблице.

Усредненный химический состав углерод-кремнистого композита
(соотношение рисовая шелуха: рисовый стебель - 1,0:2,5)

Содержание компонентов, %													
Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	п.л.п.	сумма	общ S	общ P
0,04	0,16	<0,01	50,38	0,11	1,72	0,28	<0,01	0,02	<0,01	47,29	100,00	0,02	0,05

Физико-химические характеристики углерод-кремнистого композита:

плотность - 0,5 кг/м³;
 фракция помола - минус 25,0 мкм;
 рН водной суспензии - 7-9;
 абсорбция дибутилфталата - от 45 до 90 см³/100;
 зольность (более 90% SiO₂) - до 45%;
 содержание углерода - до 50%;
 содержание летучих веществ - не более 5%;
 удельное электросопротивление - 21854,4 Ом·м¹⁰⁻⁶;
 удельная теплота сгорания - 2700 ккал/кг;
 содержание Fe₂O₃ - не более 0,04%;
 содержание общего фосфора - не более 0,05%;
 содержание общей серы - не более 0,03%;
 насыпная плотность - 420 кг/м³;
 структура - аморфная.

Замена технического углерода на углерод-кремнистый композит производится с учетом количественного содержания углерода наполнителя в зависимости от требований, предъявляемых к изделию.

Использование углерод-кремнистого композита в качестве наполнителя при производстве резино-технических изделий иллюстрируется следующими примерами.

Пример 1. Резина при смешении компонентов (мас.ч. на 100 мас.ч. каучука):

каучук изопреновый СКИ-3 - 100,0;
 нафтам-2 - 0,8;
 сера - 2,0;
 тиурам - 0,1;
 белила цинковые - 1,6;
 регенерат резиновый - 8,3;
 стеарин - 0,8;
 канифоль - 2,1;
 альтакс - 1,6;
 масло индустриальное - 15,0;
 углерод-кремнистый композит (РС:РШ - 1,0:1,0) - 70,0.

При данной рецептуре резина имеет следующие показатели:

относительное удлинение при разрыве, % - 340;
 условную прочность при растяжении, кгс/см² - 65;
 относительное остаточное удлинение, % - 15.

Пример 2. Резина при смешении компонентов (мас.ч.):

каучук СКМС-30РП - 45,0;
 регенерат РШ - 5,7;
 сажа БС-100 - 7,6;
 кумароносовая смола - 3,4;
 канифоль - 0,7;
 вазелиновое масло - 3,4;
 белила цинковые - 1,7;
 стеарин технический - 0,6;
 каптакс - 0,7;
 дифенилгуанидин - 0,3;
 сера - 2,0;
 мука резиновая - 4,7;
 фталевый ангидрид - 0,2;
 каолин - 15,7;
 углерод-кремнистый композит (РС:РШ - 2,0:1,0) - 15,9.

При данной рецептуре резина имеет следующие показатели:

относительное удлинение при разрыве, % - 300;
 условную прочность при растяжении, кгс/см² - 50;
 относительное остаточное удлинение, % - 10.

Пример 3. Резина при смешении компонентов (мас.ч. на 100 мас.ч. каучука):

каучук СКМС-30РП - 100,0;
 кумароносовая смола - 7,2;
 вазелиновое масло - 5,9;
 оксид цинка - 6,4;
 стеарин технический - 3,1;
 каптакс - 2,8;

дифенилгуанидин - 1,0;
 сера - 4,2;
 фталевый ангидрид - 0,8;
 углерод-кремнистый композит (РС:РШ - 0,5:1,5) - 69,6.

При данной рецептуре резина имеет следующие показатели:

относительное удлинение при разрыве, % - 354;
 условную прочность при растяжении, кгс/см² - 65;
 относительное остаточное удлинение, % - 25.

Технологическая схема получения резинотехнических изделий, тормозных фрикционов и композиционных материалов при замене технического углерода на углерод-кремнистый композит не меняется, возможны незначительные изменения в рецептурах.

Использование углерод-кремнистого композита в качестве углеродного наполнителя композиционных материалов на основе полиэтилена или полипропилена иллюстрируется следующими примерами.

Пример 4. Полиэтилен при смешении компонентов (мас.ч. на 100 мас.ч. полиэтилена):

полиэтилен высокого давления ПВД 10803-020 - 100,0;
 регенерат - 55,6;
 углерод-кремнистый композит (РС:РШ - 0,5:1,5) - 38,9;
 пластификатор - 5,5.

При данной рецептуре имеются следующие показатели:

показатель текучести расплава, г/10 мин - $0,3 \pm 15\%$;
 предел текучести при растяжении, Па, не менее - 113×10^5 ;
 прочность при разрыве, Па, не менее - 132×10^5 ;
 относительное удлинение при разрыве, %, не менее - 600;
 массовая доля летучих веществ, %, не более - 0,07;
 стойкость к растрескиванию, ч., не менее - 500;
 стойкость к фотоокислительному старению, ч., не менее - 500;
 запах и привкус водных вытяжек, балл, не более - 1.

Пример 5. Пластмасса при смешении компонентов (мас.ч. на 100 мас.ч. полиэтилена):

ПВД - полиэтилен высокого давления низкой плотности - 100,0;
 регенерат - 20,6;
 углерод-кремнистый композит (РС:РШ - 2,0:1,0) - 70,9;
 пластификатор - 8,5.

При данной рецептуре имеются следующие показатели:

показатель текучести расплава, г/10 мин - $0,2 \pm 17\%$;
 предел текучести при растяжении, Па, не менее - 180×10^5 ;
 прочность при разрыве, Па, не менее - 157×10^5 ;
 относительное удлинение при разрыве, %, не менее - 600;
 массовая доля летучих веществ, %, не более - 0,05;
 стойкость к растрескиванию, ч., не менее - 500;
 стойкость к фотоокислительному старению, ч., не менее - 500;
 запах и привкус водных вытяжек, балл, не более - 1.

Технология получения композиционных материалов на основе полиэтилена или полипропилена при использовании в качестве наполнителя углерод-кремнистого композита не меняется, возможны незначительные изменения в рецептурах.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Применение углерод-кремнистого композита, представляющего собой карбонизат рисового стебля и рисовой шелухи с содержанием углерода $35,0-60,0 \pm 2,0\%$ и диоксида кремния $30,0-50,0 \pm 2,0\%$, полученный путем карбонизации смеси рисового стебля и рисовой шелухи в пропорции рисовый стебель:рисовая шелуха от 2,5:0,5 до 0,5:2,5 в пиролизной печи без доступа кислорода при температуре $550-600^\circ\text{C}$, в качестве наполнителя для производства резинотехнических изделий, тормозных фрикционов и композиционных материалов на основе полиэтилена или полипропилена.

