

УДК 691.175.664

## СОЗДАНИЕ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИВИНИЛИЗОПРЕНОВОГО ОЛИГОМЕРА С ИНТЕРКАЛЯЦИЕЙ ШУНГИТА

**Петрова Е.П., Овсянникова Н.В., Баркаускайте А.Ю.,  
Медведев В.П., Околелова А.А., Рахимова Н.А.**

*Волгоградский государственный технический университет, Волгоград, e-mail: organic@vstu.ru*

Статья посвящена исследованию влияния различных количеств минерального компонента шунгита на свойства полидивинилизопренового (ПДИ-1к) олигомера, применяемого для шпатлевок, клеев, герметиков, покрытий типа «Физпол». Были изучены физико-механические свойства полученных композиций. Использование шунгита в качестве заменителя технического углерода, либо дополнительно к нему, в рецептурах РТИ на основе неполярных эластомеров позволило решить ряд актуальных задач как в области рецептуростроения, так и в экологии, экономике, а также в области совершенствования технологических процессов, применяемых для изготовления изделий. В результате проведенных исследований показано, что использование шунгита в качестве наполнителя композиционных материалов на основе ПДИ-1к приводит к улучшению физико-механических показателей: увеличение прочности в 2 раза, относительное удлинение и показатели твердости практически не изменились. Использование в качестве пластификатора нетоксоло позволяет существенно повысить содержание шунгита в композиции и тем самым снизить стоимость материала, что является необходимым условием для эксплуатации резинотехнических изделий. Были определены показатели относительного удлинения, твердости и прочности.

**Ключевые слова:** шунгит, мел, ПДИ-1к, относительное удлинение, прочность, пластификатор

## CREATING RUBBER COMPOSITIONS BASED ON POLIDIVINIL ISOPRENE OLIGOMERS BY SHUNGITE INTERPOLATION

**Petrova E.P., Ovsyannikova N.V., Barkauskayte A.Yu., Medvedev V.P.,  
Okolelova A.A., Rakhimova N.A.**

*Volgograd State Technical University, Volgograd, e-mail: organic@vstu.ru*

This article is devoted to the influence of different amounts of shungite on the properties of polydivinylisoprene (PDI-1K) oligomer used for fillers and such as «Fizpol» coatings, glue, sealant. Physical – mechanical properties of the resulting compositions were studied. Use of shungite as a substitute for carbon black, or in addition for it, in the formulations of rubber goods based on non-polar elastomers, allowed to solve a number of urgent problems in the field recipe creation, and the environment, the economy, and in improving the technological processes used for the manufacture of products. The result of the study shows that the influence of schungite on properties of the composite material based on PDI-1K leads to improving of physical and mechanical properties: significantly increases the strength of a factor twice, hardness figures have not changed much. The use of plasticizer netoksol improves shungit content in the composition and thereby reduce the cost of the material, which is a prerequisite for the operation of rubber products. Strength, hardness and elongation were determined

**Keywords:** shungite, chalk, PDI-1k, elongation, strength, plasticizer

Резинотехнические изделия находят применение практически во всех сферах деятельности человека. Уникальные конструкционные свойства резины предопределили столь широкое ее применение в самых различных отраслях хозяйства и в быту. Однако стоит задача создать новые материалы, обладающие высокими эксплуатационными свойствами и оказывающие меньшее воздействие на окружающую среду.

Использование синтетических полимеров и особенно полиуретанов в значительной степени способствует решению данной проблемы благодаря высоким физико-механическим показателям, но ограничивает более широкое применение полиуретанов их высокая стоимость. В связи с этим стоит вопрос подбора наполнителя, который бы

способствовал снижению экономических затрат и улучшению свойств резинотехнических изделий.

Минеральные наполнители находят широкое применение в рецептурах эластомерных композиций для производства резинотехнических изделий различного назначения. Их применение обусловлено необходимостью улучшения технологических свойств резиновых смесей и снижению их стоимости. Применение природных материалов не связано с расходом углеводородного сырья и не сопровождается выделением тепла или вредных веществ. Традиционными минеральными наполнителями резиновых смесей являются каолин, мел, оксид цинка, тальк и кремнекислотные наполнители [3, с. 12].

Большую актуальность приобретает рациональное и эффективное использование сырьевых ресурсов и отходов производства. К новым сырьевым ресурсам относятся – шунгит – тонкодисперсный минерал природного происхождения, к отходам производства – обработанные золоотходы от сжигания твердого топлива на ТЭС. В составе шунгита преобладают оксид кремния – 57%, углерод – 30%. Кроме того, в нем присутствуют в небольших количествах оксиды алюминия, железа и магния, кальция, а также сера [5, с. 68]. Использование шунгита в качестве заменителя технического углерода, либо дополнительно к нему в рецептурах резинотехнических изделий позволило решить ряд актуальных задач как в области рецептуростроения, так и в экологии, экономике, а также в области совершенствования технологических процессов, применяемых для изготовления резинотехнических изделий. В силу особенностей своей химической и физической структуры шунгит положительно влияет на свойства резин [1, с. 17].

В целом исследования и опытное опробование шунгитов в резиновых смесях выявило следующие эффекты:

1. Возможность замены шунгитом малоактивного и полуактивного техуглерода.

2. Шунгитонаполненные резины обладают улучшенными динамическими свойствами – сопротивлением росту трещин при изгибе с проколом, пониженным теплообразованием при знакопеременном изгибе, динамической выносливостью при угловом вращении.

3. Наполнение резин шунгитом значительно увеличивает их термостойкость.

4. Применение шунгита позволяет создать высоконаполненные (400 мас. ч. шунгита на 100 мас. ч. каучука) РТИ с необычными свойствами – высокой твердостью и ударопрочностью.

5. Шунгит легко вводится в каучук в процессе смешивания, требует меньше энергозатрат.

6. Применение шунгита позволяет улучшить санитарно-гигиеническую обстановку на предприятии, т.к. шунгит меньше пылит.

7. Шунгит может применяться в резиновой промышленности для производства шин, резинотехнических изделий (РТИ) и резиновой обуви.

8. Введение в хозяйственный оборот шунгита позволит сократить объем «грязных» технологий получения наполнителей для резин – белой сажи и техуглерода [4, с. 89; 2 с. 25].

В связи с этим представляет интерес исследование возможности использования

шунгита в качестве наполнителя диенуретановых композиций. В работе изучено влияние степени наполнения шунгитом на комплекс прочностных свойств эластомеров.

В качестве полимерного составляющего полиуретана использовался олигомер ПДИ-1К и с хлорпарафином марки ХП-470 и нетоксолом.

В состав композиции входили полиизоцианат (ПИЦ), глицерин и катализатор дибутилдилауринат олова.

Композицию на основе каучука марки ПДИ-1К готовили следующим образом: в емкость объемом 200 см<sup>3</sup> загружали 100 мас. ч. каучука марки ПДИ-1К от 60 до 100 мас. ч. шунгита на 100 мас. ч. и перемешивали в течение 5-10 минут до однородной массы, последовательно добавляли остальные ингредиенты композиции: 22 мас. ч. ПИЦ, 3 мас. ч. глицерина, 0,1 мас. ч. ДБДЛО и вновь осуществляли перемешивание в течение 5 минут. Полученную смесь заливали в формы и выдерживали несколько суток при температуре 18–25 °С. Аналогичным образом готовили другие композиции, изменяя количество шунгита.

Деформационно-прочностные показатели определяли по ГОСТ-270-75, твердость композиций определяли по ГОСТ 263-75. Влияние ингредиента шунгита можно оценить по изменению свойств композиции.

Результаты исследований и рецептуры композиций приведены в таблице.

Данный наполнитель может применяться в резиновых смесях на основе ПДИ-1к в количестве 60, 80 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Использование его в количестве большем, или меньшем, чем в указанном интервале, не приводит к улучшению выбранных физико-механических и технологических показателей. Введение в большем количестве, чем 100 мас. ч. приводит к увеличению вязкости. Как видно из рис. 1 (составы 1–3), с введением шунгита заметно повышается прочность по сравнению с серийным составом, в котором в качестве наполнителя использовался мел (4). Из рис. 1 видно, что наряду с повышением прочности увеличивается и относительное удлинение при введении шунгита до 60 мас. ч. При увеличении содержания шунгита от 60–100 мас. ч. Происходит уменьшение относительного удлинения. При этом резко возрастает вязкость и утрачивается способность к свободному литью, что затрудняет изготовление образцов. Использование шунгита при более высоком содержании не приводит к улучшению выбранных физико-механических и технологических показателей.

## Состав композиций мас. ч. и свойства эластомеров

Наименование компонентов	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
ПДИ-1к	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Шунгит	100	80	60	–	160	160	160	160	200	200	–	200	250	300
Мел	–	–	–	100	–	–	–	–	–	–	200	–	–	–
Глицерин	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ПИЦ	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22	22
Катализатор	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
НСО:ОН	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ХП-470	–	–	–	–	60	80	100	120	80	120	–	–	–	–
Нетоксол	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	90	90	90	90
$\delta$ , МПа	2,3	2,4	2,4	0,8	1	1,5	1,3	1,5	1,3	1,3	1,6	2	2,2	2,1
$\epsilon$ , %	110	105	140	60	55	70	75	80	60	70	60	70	65	65
$H$ , усл. ед.	71	70	62	68	65	60	49	47	47	45	60	57	61	65

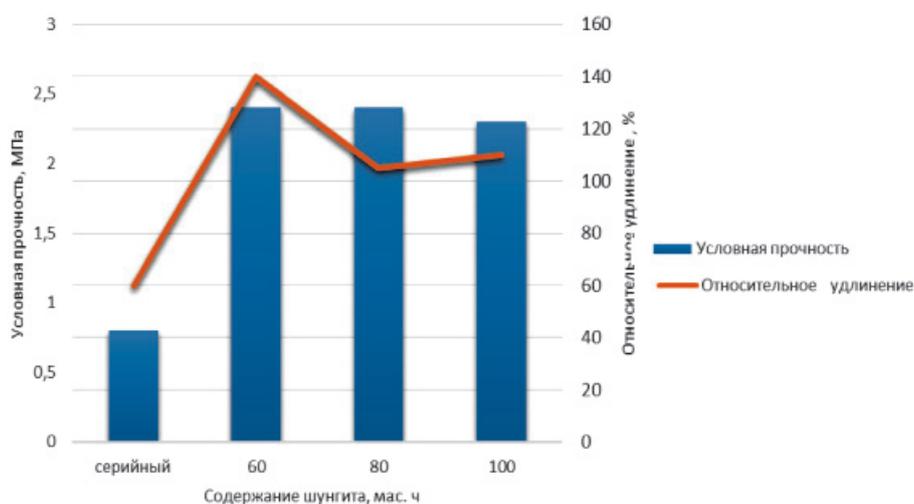


Рис. 1. Зависимость условной прочности и относительного удлинения в эластомерах от содержания шунгита

Для повышения степени наполнения шунгита вводится пластификатор ХП-470. При степени наполнения шунгита 160 мас. ч. введение 60–80 мас. ч. ХП-470 не позволяет обеспечить удовлетворительные литевые свойства. Поэтому содержание ХП-470 увеличено до 100–120 мас. ч. Способность к свободному литью была достигнута лишь при содержании ХП-470 120 мас. ч. Однако такое количество превышает предел совместимости с каучуком, и пластификатор мигрирует на поверхность из образцов. В связи с этим введение ХП-470 при наполнении шунгитом нецелесообразно. Использование нетоксола в качестве пластификатора композиций, наполненных шунгитом, позволило значительно улучшить литевые свойства. Низкая вязкость композиций, содержащих 90 мас. ч. нетоксола и до 300 мас. ч. шунгита, позволяет переработку и получение образцов

эластомеров свободным литьем. При этом прочность и деформационные свойства эластомеров превышают показатели материалов, полученных по стандартной рецептуре с мелом в качестве наполнителя. Возможность увеличения содержания шунгита до 300 мас. ч. позволяет повысить степень наполнения каучука и существенно снизить стоимость материала. На рис. 2 представлены зависимости условной прочности и относительного удлинения эластомеров от содержания шунгита с нетоксолом в композициях 12–14.

В ходе проведенных экспериментов показано, что шунгит можно использовать для приготовления смесей на основе ПДИ-1к: заметно улучшение физико-механических свойств композитов при использовании шунгита: увеличилась прочность практически в 2 раза, относительное удлинение, показатели твердости практически не изменились. Использование

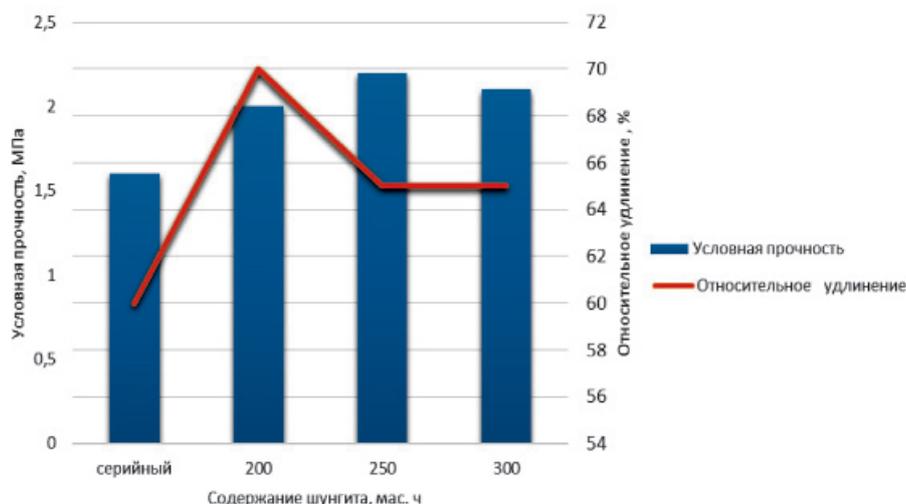


Рис. 2. Зависимость условной прочности и относительного удлинения в эластомерах с нетоксолом и шунгитом

пластификатора нетоксола позволяет повысить содержание шунгита в композиции и тем самым снизить стоимость материала, что является необходимым условием для эксплуатации резинотехнических изделий. Шунгитовый наполнитель мало пылит, что позволяет улучшить санитарно-гигиеническую обстановку на предприятии, соответственно, в производственном процессе упрощается система вентиляции и улучшаются условия труда, также он позволяет сократить выбросы в атмосферу, легко вводится в процессе смешения и требует меньших энергетических затрат для распределения в каучуке.

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение шунгита в композиционные материалы на основе ПДИ-1к приводит к повышению физико-механических показателей, что в конечном итоге позволяет рекомендовать использование шунгита в производстве для спортивных покрытий в количестве от 250–300 мас. ч., что повышает экономичность производства.

#### Список литературы

1. Артамонова О.А., Тростин А.В., Сахарова Е.В., Потапов Е.Э., Бобров А.П., Трухляева И.В. Изучение влияния шунгита на свойства резин на основе хлорбутилкаучука // Каучук и резина. – 2011. – № 4. – С. 17.

2. Зенитова, Л.А. Влияние шунгита на свойства резиновых смесей на основе СКЭПТ / Л.А. Зенитова, А.Н. Нурмухаметова // Каучук и резина. – 2010. – № 1. – С. 25–27.

3. Нурмухаметова А.Н. Резины на основе этиленпропилендиенового каучука, наполненные минеральными наполнителями на основе шунгита: автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Казань, 2012. – 12 с.

4. Потапов Е.Э., Валиа А., Бобров А.П. и др. // Каучук и резина-2010: тез. докл. Всеросс. научно-технич. конф. – М., 2010 – 289 с.

5. Швердяев О.Н. Инженерные проблемы получения высокодисперсных порошков шунгита и «термина» / О.Н. Швердяев, А.Е. Корнев, А.П. Бобров // Известия академии промышленной экологии. – 2006. – № 3. – С. 68–69.

#### References

1. Artamonova O.A. Izuchenie vliyaniya shungita na svoystva rezin na osnove hlorbutilkauchuka / Trostin A.V., Saharova E.V., Potapov E.E., Bobrov A.P., Truhlyayeva I.V. // Kauchuk i rezina. 2011. no. 4. pp. 17.

2. Zenitova, L.A. Vliyaniye shungita na svoystva rezinovyih smesey na osnove SKÉPT / L.A. Zenitova, A.N. Nurmuhametova // Kauchuk i rezina. 2010. no. 1. pp. 25–27.

3. Nurmuhametova A.N. Rezinyi na osnove etilenpropilendienovogo kauchuka, napolnennyye mineralnyimi napolnitelyami na osnove shungita : avtoref. dis. ... kand. teh. nauk. Kazan, 2012. 12 p.

4. Potapov E.E., Valia A., Bobrov A.P. i dr. // Tf. dokl. P Vseross. nauchno-tehnich. konf. «Kauchuk i rezina-2010». M., 2010 289 p.

5. Sheverdyayev, O.N. Inzhenernyye problemyi polucheniya vyisokodispersnyih poroshkov shungita i «termina» / O.N. Sheverdyayev, A.E. Kornev, A.P. Bobrov // Izvestiya Akademii Promyshlennoy Ekologii. 2006. no. 3. pp. 68–69.