

0-795584

На правах рукописи

Нурмухаметова Анна Наилевна

**РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОвого  
КАУЧУКА, НАПОЛНЕННЫЕ МИНЕРАЛЬНЫМИ  
НАПОЛНИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ШУНГИТА**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Казань 2012

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный руководитель: **Зенитова Любовь Андреевна**  
доктор технических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Ляпин Николай Михайлович**  
доктор технических наук, профессор,  
ФГУП «Государственный НИИ химических продуктов», начальник сектора

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



0000790617

**Хусайнов Альфред Данилович**  
кандидат технических наук, доцент,  
Казанский национальный исследовательский технологический университет, доцент кафедры химии и технологии переработки эластомеров

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Вятский государственный университет», г. Киров

Защита состоится «13» июня 2012 г. в 11.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу 420015 г. Казань, ул. К. Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского национального исследовательского технологического университета.

Отзывы на автореферат следует направлять в 2-х экземплярах по адресу 420015 г. Казань, ул. К. Маркса, 68, диссертационный совет Д 212.080.01

Автореферат разослан 11 мая 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета *Черезова* Елена Николаевна Черезова

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Минеральные наполнители находят широкое применение в рецептурах эластомерных композиций для производства резиновых изделий различного назначения. Их применение обусловлено необходимостью улучшения технологических свойств резиновых смесей и снижения стоимости. Применение природных материалов способствует бережному отношению к окружающей среде, поскольку их производство не связано с расходом углеводородного сырья и не сопровождается выделением тепла или вредных веществ. Традиционными минеральными наполнителями резиновых смесей являются каолин, мел, тальк и кремнекислоты.

В последние годы возрос интерес к применению минерального природного наполнителя шунгита. Присутствие в его составе наноразмерных частиц фуллеренов (до 1 %) в сочетании с широкой гаммой соединений металлов придает полимерным композиционным материалам (ПКМ) на их основе уникальные свойства, такие как улучшенная перерабатываемость, прочность и т.п.

В тоже время производство резиновых изделий, в том числе на основе синтетических каучуков этиленпропиленовых тройных (СКЭПТ) ставит задачу поиска новых путей интенсификации технологических процессов и улучшения эксплуатационных характеристик резин.

В этой связи работа, посвященная использованию минеральных наполнителей в резиновых смесях на основе СКЭПТ, является актуальной.

Диссертационная работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012, 2007-2013 гг.» ГК 16.740.11.0503, № 6.552.11.7012.

**Целью работы явилось:** изучение влияния минерального наполнителя шунгита и его модификаций на комплекс свойств резин на основе СКЭПТ с полной или с частичной заменой технического углерода и разработка полимерных композиций с их использованием с целью придания повышенных технологических и технических показателей с одновременным удешевлением материала в целом.

Указанная цель достигалась решением следующих задач:

- определение пластозластических свойств, кинетических параметров вулканизации исследуемых композиций;

- установление взаимосвязи количества введенного шунгита и его модификаций в резиновые смеси с комплексом технологических и физико-механических показателей резиновых смесей;

- оценка влияния количества и состава введенных наполнителей на молекулярные параметры полимерных композиций на основе каучука СКЭПТ;

- исследование поведения наполненных резин на основе СКЭПТ в широком температурном интервале;

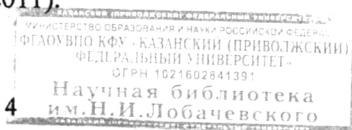
- выявление влияния используемых наполнителей на электропроводность резин на их основе;

- обоснование выбранных параметров приготовления резиновых смесей и изготовления на их основе неформовых изделий на основе каучука СКЭПТ в условиях промышленного предприятия.

**Научная новизна** работы состоит в том, что с ростом количества введенного шунгита и его модификаций в резины на основе этиленпропилендиеновых каучуков улучшаются технологические параметры процесса переработки резиновых смесей: снижается вязкость, величина крутящего момента, увеличивается пластичность за счет наличия органической и неорганической составляющих шунгита, обуславливающих гидрофобные и гидрофильные свойства наполнителей, с одновременным ростом скорости вулканизации и улучшением диэлектрических свойств.

**Практическая значимость:** результаты проведенного исследования внедрены в производство неформовых резиновых изделий на основе каучука СКЭПТ в условиях ООО «Полимер НКНХ».

**Апробация работы и публикации:** Результаты работы докладывались и обсуждались на следующих научных конференциях: XII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений - IV Кирпичниковские чтения» (Казань, 2008); XIII Международной конференции молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений - V Кирпичниковские чтения» (Казань, 2009); Пятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры - 2010», (Москва, 2010); научной сессии КНИТУ (Казань, 2011).



По результатам исследований опубликовано: 2 статьи в изданиях, рекомендованных для размещения материалов диссертаций, и 4 тезиса докладов.

**Достоверность** полученных результатов обеспечена применением современных методов исследования: ротационной вискозиметрии, вибрационной реометрии, совмещенным методом ТГА и ДСК, ИК-спектроскопии, прерывисто-контактной атомно-силовой и электронной микроскопии.

**Благодарности.** Автор выражает благодарность профессору Хакимуллину Ю.Н. за ценные замечания в процессе обсуждения результатов исследования.

**Структура и объём диссертации.** Работа изложена на 134 стр., содержит 56 таблиц и 26 рисунков, перечень литературы из 138 наименований и состоит из введения, четырех глав, выводов, списка использованной литературы, приложения.

### Содержание работы

**Первая глава** диссертации содержит аналитический обзор периодической и патентной литературы по вопросам наполнения резиновых смесей. Выявлены основные тенденции по использованию новых наполнителей с целью улучшения перерабатываемости резиновых смесей и придания резинам на их основе повышенного комплекса показателей. Аналитический обзор явился основанием для определения цели и задач диссертационной работы.

**Вторая глава** - экспериментальная часть - посвящена описанию объектов и методов исследования, используемых в диссертационной работе. В качестве основы резиновых смесей использовались 3 марки каучука: СКЭПТ-60 с этилиденнорборненом (ЭНБ) (содержание ЭНБ 5,1-7,0 % мас.) и СКЭПТ 7505 (содержание ЭНБ 4,1-5,7 % мас.) второй группы производства ОАО «Нижекамскнефтехим» и каучук Keltan 8340 А производства DSM (Нидерланды) (содержание ЭНБ 5,0-6,0 % мас.). Наполнителями являлись технический углерод П-514 (ТУ), необработанный и обработанный высокочастотной плазмой пониженного давления в среде аргона ( $I=0,5$  А,  $U=5$  кВ,  $P=26,6$  Па,  $G_{Ar}=0,04$  г/мин,  $\tau=3$  мин) шунгит, шунгитовый порошок «Карелит», таурит марки ТСД.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

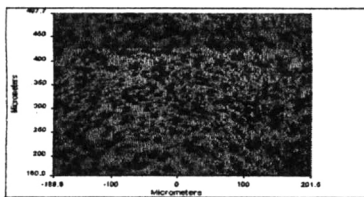
### Влияние шунгита на кинетику вулканизации резиновых смесей на основе СКЭПТ и физико-механические показатели их вулканизатов

Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ шунгита, шунгитового порошка «Карелита», таурита показал присутствие в них большого количества Si (оксиды и частично соли Si), а также широкий спектр соединений металлов (табл. 1).

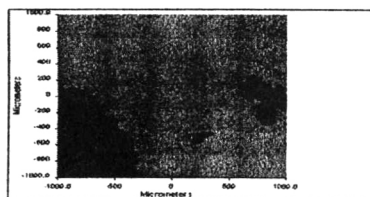
Таблица 1 - Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ шунгита, таурита, шунгитового порошка «Карелита»

		Шунгит									
Элемент	Si	Ti	V	Fe	Mn	Ca	Cu	K	Zn	Rb	S
C, % мас.	49	3	1	15	0,04	2	0,7	14	0,8	0,1	-
	Таурит										
	70,7	1,6	0,6	15,1	0,07	0,8	0,2	10,6	0,1	0,1	-
		Шунгитовый порошок «Карелит»									
	71,6	0,9	-	10,4	0,03	2	0,2	8,8	0,06	-	5,8

В литературе имеются сведения о том, что в состав шунгита входит некоторое количество наноразмерных фуллеренов - полых симметричных шарообразных молекул, представляющих собой замкнутые выпуклые многогранники, составленные из четного числа трехкоординированных атомов углерода, в основном C<sub>60</sub>. На микрофотографиях шунгита (рис. 1) видно наличие микрочастиц углерода, предположительно, фуллеренов и кристаллитов слоистых силикатов.



а)



б)

Рис.1 - Микрофотографии поверхности шунгита: а)500<sup>x</sup>; б) 1000<sup>x</sup>

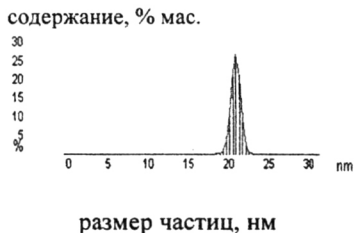
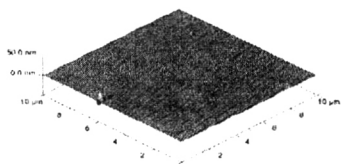


Рис. 2 - АСМ изображение топографии поверхности образца шунгита  
 Рис. 3 - Распределение частиц шунгита по размерам

При этом на поверхности шунгита имеются частицы, как показали исследования методом прерывисто-контактной атомно-силовой микроскопии, размеры которых находятся в пределах 5-10 мкм (рис.2). В отдельных случаях встречаются мелкие частицы, размер которых лежит в пределах 18-23 нм, пик которых приходится на уровне 22 нм, что находится в соответствии с литературными данными (рис. 3).

Таким образом, исследование состава шунгита показало наличие в нем широкого спектра соединений металлов, что, несомненно, должно сказаться на перерабатываемости резиновых смесей и свойствах резин с их использованием.

Состав резиновых смесей и физико-механические показатели резин с заменой ТУ на шунгит до 5 мас.ч. приведены в табл. 2, 3.

Таблица 2 - Содержание наполнителей в резиновых смесях на основе СКЭПТ 7505

Ингредиент	Содержание, мас.ч.					
	1	2	3	4	5	6
Техуглерод П-514	100	99	98	97	96	95
Шунгит	0	1	2	3	4	5

Таблица 3- Свойства резин на основе СКЭПТ 7505

Показатель	Резиновая смесь					
	1	2	3	4	5	6
1	2	3	4	5	6	7
Вязкость по Муни (ML 1+4, 100 °С), усл.ед.	56	66	66	62	60	57
Пластичность, усл.ед.	0,36	0,30	0,30	0,31	0,36	0,38
Эластическое восстановление, мм	0,52	0,49	0,52	0,48	0,48	0,50

1	2	3	4	5	6	7
Реометрия 155 °С						
$M_L$ , дНм	1,6	2,0	2,1	1,9	1,9	1,6
$M_H$ , дНм	18,0	18,5	20,4	19,2	16,7	17,4
$T_{S1}$ , мин	1,3	1,2	1,0	1,1	1,4	1,2
$T_{S50}$ , мин	3,6	3,2	2,7	3,0	3,5	2,8
$T_{S90}$ , мин	11,4	13,6	13,5	12,8	10,9	9,4
Скорость вулканизации, мин <sup>-1</sup>	9,9	8,1	8,0	8,5	10,5	12,2
Вулканизат (до старения)						
Условная прочность при растяжении, МПа	9,1	8,7	8,5	9,4	9,3	8,5
Относительное удлинение, %	400	270	290	320	350	330
Твердость по Шору А, усл. ед.	67	70	69	68	65	67
Сопrotивление раздиру, кН/м	23,5	23,6	27,8	23,3	22,6	22,2
После старения (воздух, 125 °С, 24 ч)						
Изменение твердости по Шору А, усл. ед.	+6	+8	+8	+8	+9	+7
Изменение условной прочности при растяжении, %	+10,9	+11,9	+11,3	+11,5	+11,0	+11,2
Изменение относительного удлинения при разрыве, %	-24,4	-29,9	-26,1	-32,6	-32,7	-38,9
Производительная себестоимость 1 кг резиновой смеси, руб.	70,86	67,51	67,46	67,41	67,36	67,32

Поскольку в состав шунгита входит некоторое количество наноразмерных фуллеренов, можно было ожидать, что их присутствие внесет свои коррективы в процесс переработки резиновых смесей и скажется на комплексе показателей резин. Существенные изменения отмечены при введении шунгита в количествах 1-2 мас.ч. Так, при введении 1 мас.ч. шунгита на 10 усл. ед. возросла вязкость по Муни, уменьшилась пластичность (табл. 3). Шунгит в малых дозировках ведет себя как структурообразователь. При дальнейшем росте количества введенного шунгита до 5 мас.ч. у резиновых смесей увеличивается вязкость и снижается пластичность.

Следующим этапом исследования было изготовление композиций с добавками большего количества шунгита – до 100 мас.ч. (табл. 4, 5).

Таблица 4 - Содержание наполнителей в резиновых смесях на основе СКЭПТ 7505

Ингредиент	Содержание, мас.ч.						
	1	2	3	4	5	6	7
Техуглерод П-514	100	90	80	70	60	50	0
Шунгит	0	10	20	30	40	50	100

Таблица 5 - Свойства резин на основе СКЭПТ 7505

Показатель	Резиновая смесь						
	1	2	3	4	5	6	7
Вязкость по Муни (ML 1+4, 100 °С), усл.ед.	56	53	50	50	46	43	24
Пластичность, усл.ед.	0,36	0,39	0,44	0,48	0,52	0,56	0,62
Эластическое восстановление, мм	0,52	0,58	0,52	0,49	0,41	0,36	0,28
Геометрия 155 °С							
M <sub>L</sub> , дНм	1,6	1,7	1,5	1,6	1,3	1,2	0,7
M <sub>H</sub> , дНм	18,0	12,3	10,9	11,2	10,3	10,5	10,5
T <sub>S1</sub> , мин	1,3	1,1	1,2	1,1	1,2	1,2	1,5
T <sub>S50</sub> , мин	3,6	2,1	2,2	2,2	2,3	2,3	3,0
T <sub>S90</sub> , мин	11,4	4,7	4,1	4,8	4,7	5,2	5,2
Скорость вулканизации, мин <sup>-1</sup>	9,9	27,8	34,5	27,0	28,6	25,0	27,0
Вулканизат (до старения)							
Условная прочность при растяжении, МПа	9,1	9,7	9,1	9,4	8,3	7,1	1,6
Относительное удлинение, %	400	400	360	510	535	530	320
Твердость по Шору А, усл. ед.	67	69	66	67	64	62	49
Сопротивление раздиру, кН/м	23,5	33,6	35,1	31,4	27,7	22,0	15,6
После старения (воздух, 125 °С, 24 ч)							
Изменение твердости по Шору А, усл.ед.	+6	+5	+6	+4	+5	+5	+6
Изменение условной прочности при растяжении, %	+10,9	-13,4	-14,8	-18,4	-18,6	-19,1	0
Изменение относительного удлинения при разрыве, %	-24,4	-47,5	-48,3	-46,3	-48,4	-48,5	-48,5
Производственная себестоимость 1 кг резиновой смеси, руб	70,8	67,0	66,5	66,0	65,6	65,1	63,7

Использование шунгита в количестве от 10 до 100 мас.ч. взамен ТУ приводит к уменьшению показателя вязкость по Муни, увеличению пластичности, которая повышается с ростом количества шунгита в композиции (табл. 5). То есть, присутствие шунгита улучшает перерабатываемость резиновой смеси. При этом существенные изменения наблюдаются при введении шунгита более 10 мас.ч., поскольку до 10 мас.ч.

шунгит в большей степени проявляет себя как активатор процесса вулканизации.

Анализ экстрагируемых растворителями органических веществ, присутствующих на поверхности шунгитовых частиц показал наличие ароматических насыщенных углеводородов и их кислородсодержащих производных (кетоны и сложные эфиры), которые можно рассматривать как «внутренние» пластификаторы или технологические активные добавки.

Это положение подтверждают данные атомно-эмиссионного анализа. Так в шунгитовом порошке «Карелите» содержащиеся соединения представлены насыщенными углеводородами и их производными, сложными эфирами и серосодержащими соединениями, в таурите – насыщенными углеводородами, ароматическими, серосодержащими и карбонильными соединениями, а в шунгите - насыщенными углеводородами, сложными эфирами, серосодержащими соединениями.

Характер изменения пластичности резиновых смесей открывает возможность использования меньшего количества пластификаторов по сравнению со смесями с ТУ, что и было определено в дальнейшем.

С другой стороны, введение шунгита снижает прочностные характеристики вулканизатов и увеличивает показатель относительного удлинения при разрыве. Возможно, что развитая поверхность шунгита приводит к повышенной сорбции на ней ингредиентов резиновых смесей и в том числе вулканизирующих агентов, что препятствует образованию достаточно густой и прочной вулканизационной сетки, и, как следствие, понижает прочностные характеристики (табл. 5).

Подтверждением этого объяснения может служить тот факт, что с ростом количества введенного шунгита увеличивается молекулярная масса отрезков цепи между узлами разветвления, оцененная по набуханию в толуоле (табл. 6).

Таблица 6 – Плотность сетки резины на основе СКЭПТ 7505 с шунгитом

Содержание шунгита, мас.ч.	$\rho_c \cdot 10^{-4}$ , моль/см <sup>3</sup>	Молекулярная масса отрезка цепи, г/моль
0	4,2	2816
40	3,7	3286
50	3,6	3348
100	2,7	4487

Аналогичные закономерности выявлены при использовании каучука СКЭПТ-60.

Кинетика процесса вулканизации ПКМ оценена методом вибрационной реометрии (табл. 3, 5). Использование шунгита увеличивает скорость вулканизации резиновых смесей. С практической точки зрения

рациональной является вулканизация в короткие сроки, то есть с максимальной производительностью оборудования. В тоже время требования потребителя определяют необходимость получения резинового изделия с оптимальным комплексом свойств.

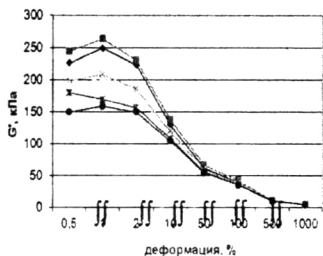


Рис. 4 - Зависимость действительной части динамического модуля сдвига  $G'$  (кПа) от деформации (%) для резиновых смесей на основе каучука СКЭПТ 7505

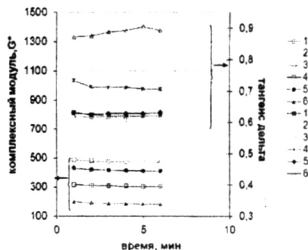


Рис. 5 - Зависимость комплексного модуля ( $G'$ ) и тангенса угла механических потерь ( $\text{tg } \delta$ ) от времени (мин) для резиновых смесей на основе каучука СКЭПТ 7505

При низких деформациях резиновые смеси (табл. 4 - до 50 мас.ч.) со степенью замены ТУ на шунгит 40 и 50 мас.ч. имеют невысокие значения эластического модуля  $G'$ , что свидетельствует о лучшем диспергировании наполнителей в этих смесях. При высоких деформациях сдвига смеси имеют примерно одинаковое значение  $G'$ , т.е. более низкое эластическое восстановление (усадку) (рис. 4).

Параметр  $\text{tg } \delta$  очень важен, поскольку чувствителен к реальным изменениям технологических свойств резиновых смесей. Более высокое значение  $\text{tg } \delta$  свидетельствует о росте величины отношения вязкости к эластичности. При значительной замене ТУ на шунгит (табл. 4 до 50 мас.ч.) в количестве 50 мас.ч. заметно увеличение значение  $\text{tg } \delta$ , что подтверждает положение об относительно низком содержании эластической составляющей (рис. 5).

При снижении содержания ТУ в смеси уменьшается способность образования сетки взаимодействующих частиц наполнителя, что снижает стабилизацию вязкого течения полимера и увеличивает гистерезисные потери при малых и умеренных деформациях.

Для сравнения влияния наполнения резиновых смесей шунгитом были исследованы резиновые смеси на основе каучука Keltan 8340 А (табл. 7, 8).

Таблица 7 - Содержание наполнителей в резиновых смесях на основе Keltan 8340 А

Ингредиент	Содержание, мас.ч.						
	1	2	3	4	5	6	7
Техуглерод П-514	100	90	80	70	60	50	0
Шунгит	0	10	20	30	40	50	100

Таблица 8 - Свойства резин на основе Keltan 8340 А

Показатель	Резиновая смесь						
	1	2	3	4	5	6	7
Вязкость по Муни (ML 1+4, 100 °С), усл.ед.	53	50	50	39	38	35	21
Пластичность, усл.ед.	0,44	0,46	0,47	0,51	0,52	0,52	0,56
Эластическое восстановление, мм	0,28	0,29	0,28	0,28	0,27	0,25	0,21
Реометрия 155 °С							
M <sub>L</sub> , дНм	1,9	1,8	1,6	1,2	1,1	1,0	0,8
M <sub>H</sub> , дНм	18,0	18,0	17,2	15,0	14,6	16,0	11,0
T <sub>S1</sub> , мин	1,0	0,9	0,9	1,0	1,1	1,0	1,1
T <sub>S50</sub> , мин	2,7	2,5	2,2	2,3	2,6	2,6	2,4
T <sub>S90</sub> , мин	12,9	10,9	11,1	10,7	8,5	7,7	5,3
Скорость вулканизации, мин <sup>-1</sup>	8,4	10,0	9,8	10,3	13,5	14,9	23,8
Вулканизат (до старения)							
Условная прочность при растяжении, МПа	8,1	7,8	6,6	6,0	5,0	4,9	1,4
Относительное удлинение, %	300	320	310	330	310	330	280
Твердость по Шору А, усл.ед.	65	62	62	60	53	56	44
Сопrotивление раздиру, кН/м	22,6	22,2	22,2	18,0	13,5	9,8	6,7
После старения (воздух, 125 °С, 24 ч)							
Изменение твердости по Шору А, усл.ед.	+11	+12	+10	+10	+10	+12	+12
Изменение условной прочности при растяжении, %	0	0	+3,1	+3,1	+7,2	+4,2	+2,4
Изменение относительного удлинения при разрыве, %	-33,1	-37,6	-23,2	-25,4	-23,3	-30,1	-35,2
Производственная себестоимость 1 кг резиновой смеси, руб.	72,9	69,1	68,6	68,1	67,7	67,2	65,8

Видно, что при введении шунгита наблюдаемые закономерности аналогичны таковым для резин с использованием каучука СКЭПТ 7505 (табл. 5, 8). Также как и в случае отечественного каучука, использование шунгита уменьшает показатель вязкости по Муни и увеличивает пластичность резиновых смесей (табл. 8).

Скорость вулканизации также возрастает при увеличении доли введенного шунгита (табл. 8). Обращает на себя внимание тот факт, что изначально без использования шунгита скорость вулканизации резин на основе отечественного каучука выше, чем у резин с использованием Keltan 8340 А. Различия наблюдаются при испытании резин на старение. Повидимому, это связано с качеством самих каучуков. Вероятно, отечественный каучук имеет в своем составе некоторое количество остатков каталитического комплекса. Присутствие последнего проявляется при повышенных температурах в каталитическом действии деструктивных процессов.

Также аналогично влияние шунгита на упруго-прочностные характеристики резин.

Таким образом, в общем случае введение шунгита взамен ТУ приводит к улучшению перерабатываемости резиновых смесей с одновременным удешевлением композиции в целом.

Тот факт, что полная замена ТУ шунгитом приводит к существенному увеличению пластичности резиновой смеси в совокупности с ростом скорости вулканизации, дает возможность предположить потенциально возможное уменьшение количества пластификатора – масла Стабилойл-18 М в составе резиновой смеси. При наполнении шунгитом в количестве 100 мас. ч. содержание пластификатора уменьшено вдвое от первоначального (табл. 9, 10).

Таблица 9 - Содержание наполнителей в резиновых смесях на основе СКЭПТ 7505

Ингредиент	Содержание, мас.ч.						
	1	2	3	4	5	6	7
Техуглерод П-514	100	90	80	70	60	50	0
Шунгит	0	10	20	30	40	50	100
Масло Стабилойл-18 М	56	52	48	44	40	36	28

Сравнивая результаты (табл. 5, 10), полученные при использовании шунгита в тех же дозировках, но с уменьшенным содержанием пластификатора, можно говорить об уменьшении условной прочности при растяжении, относительного удлинения и эластического восстановления. Скорость вулканизации увеличивается по сравнению с образцом без шунгита. При этом показатель пластичности изменяется незначительно.

Таблица 10 - Свойства резин на основе СКЭПТ 7505

Показатель	Резиновая смесь						
	1	2	3	4	5	6	7
Вязкость по Муни (ML 1+4, 100 °С), усл.ед.	56	58	62	62	64	67	60
Пластичность, усл.ед.	0,36	0,41	0,37	0,37	0,39	0,38	0,38
Эластическое восстановление, мм	0,52	0,36	0,40	0,44	0,40	0,34	0,34
Скорость вулканизации, мин <sup>-1</sup>	9,9	25,6	25,0	23,8	24,3	22,7	21,7
Вулканизат							
Условная прочность при растяжении, МПа	9,1	9,6	9,2	9,1	8,6	7,7	3,3
Относительное удлинение, %	400	320	360	380	390	360	410
Твердость по Шору А, усл. ед.	67	66	67	66	65	66	62
Сопrotивление раздиру, кН/м	23,5	37,0	37,0	38,0	38,2	38,9	39,6

В связи с тем, что шунгит является ископаемым продуктом, свойства которого могут меняться от места добычи, были изучены физико-механические показатели резин с заменой ТУ на шунгитовый порошок «Карелит» и таурит до 100 мас.ч. (табл. 11, 12, 13).

Таблица 11 - Содержание наполнителей в резиновых смесях на основе СКЭПТ 7505

Ингредиент	Содержание, мас.ч.			
	1	2	3	4
Техуглерод П-514	100	80	50	0
Шунгитовый порошок «Карелит»	0	20	50	100

Таблица 12 - Свойства резин на основе СКЭПТ 7505

Показатель	Резиновая смесь			
	1	2	3	4
Вязкость по Муни (ML 1+4, 100 °С), усл. ед.	56	43	31	26
Пластичность, усл. ед.	0,36	0,46	0,52	0,59
Эластическое восстановление, мм	0,52	0,32	0,30	0,26
Скорость вулканизации, мин <sup>-1</sup>	9,9	10,6	11,36	11,9
Вулканизат				
Условная прочность при растяжении, МПа	9,1	7,9	6,2	1,9
Относительное удлинение, %	400	340	280	250
Твердость по Шору А, усл. ед.	67	62	55	48
Сопrotивление раздиру, кН/м	23,5	23,9	18,3	7,3

Содержание наполнителей в резиновых смесях на основе СКЭПТ 7505 с тауридом аналогично составу смесей с шунгитовым порошком «Карелитом» (табл. 11).

Таблица 13 - Свойства резин на основе СКЭПТ 7505

Показатель	Резиновая смесь			
	1	2	3	4
Вязкость по Муни (ML 1+4, 100 °С), усл.ед.	56	39	22	19
Пластичность, усл.ед.	0,36	0,43	0,48	0,62
Эластическое восстановление, мм	0,52	0,42	0,31	0,19
Скорость вулканизации, мин <sup>-1</sup>	9,9	12,6	12,6	13,2
Вулканизат				
Условная прочность при растяжении, МПа	9,1	8,9	7,0	1,8
Относительное удлинение, %	400	350	395	380
Твердость по Шору А, усл. ед.	67	64	59	47
Соппротивление раздиру, кН/м	23,5	20,1	15,2	8,0

Сравнивая результаты, полученные в табл. 12, 13 можно сказать, что введение шунгитового порошка «Карелита» и таурида оказывает аналогичное влияние на комплекс свойств резин на основе СКЭПТ 7505.

В последнее время в практике получения ПКМ используется обработка наполнителей с помощью различных физических воздействий: СВЧ, ультразвук, плазма. На следующем этапе исследования были изучены полимерные композиции с заменой ГУ на шунгит до 50 мас.ч., обработанный с помощью высокочастотной плазмы пониженного давления (табл. 14, 15).

Таблица 14 - Содержание наполнителей в резиновых смесях на основе СКЭПТ 7505

Ингредиент	Содержание, мас.ч.					
	1	2	3	4	5	6
Техуглерод П-514	100	90	80	70	60	50
Шунгит	0	0	10	20	30	40
Плазмообработанный шунгит	0	10	10	10	10	10

Таблица 15 - Свойства резин на основе СКЭПТ 7505

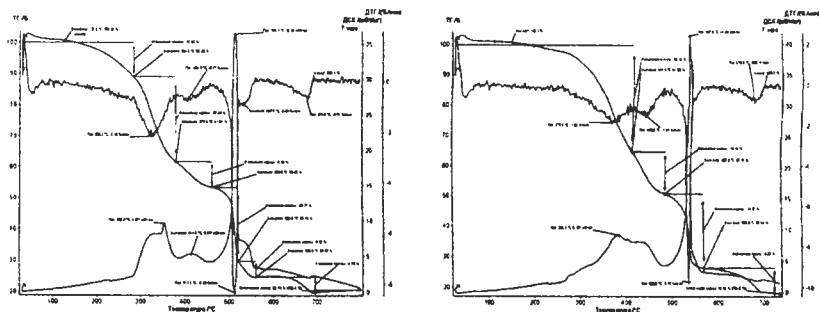
Показатель	Резиновая смесь					
	1	2	3	4	5	6
Вязкость по Муни (ML 1+4, 100 °С), усл.ед.	56	51	41	39	37	38
Пластичность, усл.ед.	0,36	0,42	0,49	0,51	0,51	0,49
Эластическое восстановление, мм	0,52	0,46	0,44	0,42	0,38	0,36
Скорость вулканизации, мин <sup>-1</sup>	9,9	27,8	23,8	22,7	28,6	25,0
Вулканизат						
Условная прочность при растяжении, МПа	9,1	8,0	8,5	7,3	6,7	6,4
Относительное удлинение, %	400	450	500	460	430	500
Твердость по Шору А, усл. ед.	67	67	63	62	64	62
Сопротивление раздиру, кН/м	23,5	29,8	25,5	26,1	25,7	20,8

В рамках данного исследования обработка шунгита плазмой не дала практического результата. Так снижение вязкости и увеличение пластичности менее значимо, чем у аналогичных резиновых смесей без использования плазмообработки (табл. 5, 15). Комплекс физико-механических показателей находится на уровне показателей резин с использованием необработанного шунгита. По всей видимости, обработка шунгита плазмой в этих условиях привела к агломерации частиц и, как следствие, к снижению некоторых показателей по сравнению с резиной, содержащей аналогичное количество необработанного шунгита.

### **Стойкость резин на основе СКЭПТ к действию повышенных температур**

Стойкость резин на основе СКЭПТ к действию повышенных температур оценивалась совмещенным термогравиметрическим методом (ТГМ) и дифференциально-сканирующей калориметрией (ДСК) (рис. 6).

Зависимости потери массы у всех исследованных ПКМ имеют трехступенчатый характер с характерной точкой перегиба, что свидетельствует о двух механизмах потери массы. Вероятно, что на первом участке кривой ТГМ начинают разрушаться менее стойкие в термическом отношении связи С-S и S-S, второй участок ТГМ кривой после точки перегиба можно отнести к разрушению более стойкой основной углеводородной цепи. Третий участок ТГМ с выходом на плато характеризует наличие коксового остатка в образце.



а) б)  
 Рис. 6 – Зависимости ТГМ, ДТГ и ДСК от температуры: а) для резины с ТУ на основе каучука СКЭПТ 7505; б) для резины на основе каучука СКЭПТ 7505 с содержанием шунгита 20 мас.ч.

Таблица 16 – Характеристики термостойкости резин на основе СКЭПТ 7505 по данным ТГМ

Потеря массы, %	Температура потери массы, °С					
	Содержание шунгита, мас.ч.					
	0	10	20	30	40	50
5	240	282	298	312	396	405
10	282	298	326	395	422	428
15	302	320	345	422	440	460

Температура 5 % потери массы для резины на основе СКЭПТ 7505 с ТУ наблюдается при 240 °С, а для резины с содержанием 20 мас.ч. шунгита при 298 °С (рис. 6, табл. 16). Также отмечено смещение температуры точки перегиба на кривой ТГМ в область более высоких температур, что также подтверждает вывод о том, что на разрушение менее термостойких связей в резине в присутствии шунгита необходимо затратить большее количество энергии.

Проведенные исследования подтверждают литературные данные о термостабилизирующем действии шунгита в полимерных композициях.

### Исследование электропроводных свойств резиновых смесей с шунгитом

В литературе имеются данные о придании электропроводных свойств полимерам, полученным с использованием шунгита. В этой связи целесообразно было исследовать влияние степени наполнения шунгита на электрические показатели композиций на основе СКЭПТ. В качестве объекта

сравнения была выбрана полимерная композиция с использованием электропроводного ТУ марки УМ-76 взамен ТУ П-514 (табл. 17).

Таблица 17 - Влияние содержания шунгита в резиновых смесях на основе СКЭПТ 7505 на их электропроводные свойства

Шунгит, мас.ч.	$R_s$ , Ом	$R_v$ , Ом	$\rho_s$ , Ом	$\rho_v$ , Ом·см
0	$5,0 \cdot 10^6$	$6,0 \cdot 10^6$	$1,73 \cdot 10^8$	$1,78 \cdot 10^8$
5	$6,5 \cdot 10^9$	$8,0 \cdot 10^8$	$2,25 \cdot 10^{11}$	$2,16 \cdot 10^{10}$
10	$9,0 \cdot 10^{11}$	$7,0 \cdot 10^{10}$	$3,11 \cdot 10^{13}$	$1,81 \cdot 10^{12}$
40	$5,0 \cdot 10^{13}$	$3,0 \cdot 10^{12}$	$1,73 \cdot 10^{15}$	$6,60 \cdot 10^{13}$
100	$>20,0 \cdot 10^{13}$	$>20,0 \cdot 10^{13}$	$>2,0 \cdot 10^{16}$	$>7,4 \cdot 10^{15}$
0 (ТУ УМ-76)	$2,2 \cdot 10^4$	$4,0 \cdot 10^3$	$7,6 \cdot 10^5$	$1,4 \cdot 10^5$
Шунгитовый порошок «Карелит», мас.ч.				
20	$3,2 \cdot 10^6$	$3,2 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^6$	$8,6 \cdot 10^7$
50	$2,5 \cdot 10^{13}$	$8,2 \cdot 10^{12}$	$8,6 \cdot 10^{14}$	$4,7 \cdot 10^{13}$
100	$>20,0 \cdot 10^{13}$	$>20,0 \cdot 10^{13}$	$>6,9 \cdot 10^{15}$	$>1,2 \cdot 10^{15}$

Примечание:

$R_s$  – поверхностное сопротивление;

$R_v$  – объемное сопротивление;

$\rho_s$  – удельное поверхностное сопротивление;

$\rho_v$  – удельное объемное сопротивление.

Существенное место имеет способность сажевых частиц создавать сетчато-цепочечную структуру, наиболее электропроводными являются ТУ, образующие крепкие сетчато-цепочечные структуры.

Однако в исследовании с увеличением количества введенного в резиновую смесь шунгита уменьшается электропроводность резиновых смесей, и улучшаются их диэлектрические свойства. Уменьшение электропроводности при введении шунгита в данном случае происходит из-за большого количества кремния в составе шунгита и, как следствие, нарушения сетчато-цепочечной структуры ТУ.

Оценивая результаты проведенного исследования можно констатировать, что резиновые смеси с использованием шунгита в количествах до 100 мас.ч. взамен ТУ приводят к улучшению перерабатываемости резиновых смесей, уменьшению времени вулканизации с одновременным уменьшением энергетических и материальных затрат.

В качестве наполнителя в технологии получения неформовых изделий используется шунгит взамен части технического углерода. Введение шунгита позволило изменить рецептуру резиновой смеси для производства уплотнителей – замена части ТУ на шунгит в количестве 20 мас.ч.

Преимущества его состоят в следующем:

- шунгиты технологичней, чем технический углерод;

- легко вводятся в резиновую смесь, хорошо смешиваются и диспергируются;

- резиновые смеси с шунгитом на вальцах не «шубят»;

- шунгиты характеризуются низким уровнем пыления, что улучшает санитарно-гигиеническую обстановку на предприятии.

Шунгит вводится вместе с основным наполнителем. Введение шунгита позволило сократить время смешения на 2 мин, что в значительной степени позволило сэкономить энергоресурсы.

Результаты проведенного исследования внедрены на ООО «Полимер-НКНХ» при производстве уплотнителей из резиновой смеси на основе СКЭПТ 7505 с заменой ТУ на шунгит в количестве 20 мас.ч. Полученные при испытании технологические и физико-механические показатели позволили рекомендовать данную резиновую смесь для выпуска уплотнителей в промышленном масштабе. Рассчитанный годовой экономический эффект от использования шунгита взамен ТУ составляет 4280,9 руб. на 1 тн резиновой смеси.

## ВЫВОДЫ

1. Выявлено, что при введении малых количеств шунгита до 5 мас. ч. в резиновые смеси на основе СКЭПТ 7505 он проявляет себя как структурообразователь: увеличивает вязкость и снижает пластичность. Так, при введении 1 мас.ч. шунгита на 10 усл. ед. возросла вязкость по Муни, уменьшилась пластичность

2. С ростом количества введенного шунгита всех марок от 20 до 100 мас.ч. улучшаются технологические параметры процесса переработки резиновых смесей: увеличивается пластичность и уменьшается вязкость, что приводит к снижению энергетических и материальных затрат на производство полимерных композиций. Одновременно увеличивается скорость вулканизации. Также улучшаются диэлектрические свойства.

3. Установлено влияние марки исследуемых каучуков на изменения физико-механических показателей резин после старения, наполненных шунгитом. В резинах на основе каучука Keltan 8340 А с ростом степени наполнения шунгитом наблюдается увеличение показателя условной прочности при растяжении, а для резин на основе отечественных каучуков СКЭПТ-60 и СКЭПТ 7505 отмечается снижение показателей условной прочности при растяжении и относительного удлинения.

4. Выявлено, что шунгит приводит к повышению термостойкости резин на основе СКЭПТ. Так, в случае использования шунгита в количестве 20 мас.ч. температура 5 % потери массы резины на основе СКЭПТ 7505 увеличивается на 58 °С по сравнению с образцом с техническим углеродом.

5. Определены рецептурные параметры производства резин для неформовых изделий на основе этиленпропилендиеновых каучуков с заменой

технического углерода на различные марки шунгита в количестве 20 мас.ч. Полученные в работе данные использованы на ООО «Полимер-НКНХ» при выпуске уплотнителей из резиновой смеси на основе СКЭПТ 7505. Рассчитанный экономический эффект от использования шунгита взамен технического углерода составляет 4280,9 руб. на 1 тн резиновой смеси.

**Публикации в рецензируемых научных журналах, рекомендованных для размещения материалов диссертации:**

- 1. Нурмухаметова, А.Н. Влияние шунгита на свойства резиновых смесей на основе СКЭПТ / Л.А. Зенитова, А.Н. Нурмухаметова // Каучук и резина – 2010. – №1. - С. 25-27.
- 2. Нурмухаметова, А.Н. Применение шунгита в производстве неформовых резинотехнических изделий. / Л.А. Зенитова, А.Н. Нурмухаметова, А.В. Кипрова, И.Р. Низамеев // Вестник Казанского технологического университета – 2010. – №6. - С. 236-241.

**Научные статьи и тезисы докладов в материалах конференций:**

- 3. Нурмухаметова, А.Н. Способы получения нанодисперсных наполнителей / А.Н. Нурмухаметова, Л.А. Зенитова // Тезисы докладов XII Международн. конф. молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений - IV Кирпичниковские чтения», Казань, 2008. – С. 120.
- 4. Нурмухаметова, А.Н. Применение шунгита в производстве неформовых резинотехнических изделий / А.Н. Нурмухаметова, Л.А. Зенитова. // Тезисы докладов XIII Международн. конф. молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений - V Кирпичниковские чтения», Казань, 2009. – С. 294.
- 5. Нурмухаметова, А.Н. Применение шунгита в производстве неформовых резинотехнических изделий / А.Н. Нурмухаметова, Л.А. Зенитова // Тезисы докладов Пятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры - 2010», Москва, 2010. – С. 55.
- 6. Нурмухаметова, А.Н. Исследование процесса набухания резин на основе этиленпропиленового каучука в различных средах / А.Н. Нурмухаметова, Л.А. Зенитова // Тезисы докладов Научной сессии, Казань, 2011. – С. 59.

Соискатель



Нурмухаметова А.Н.

Заказ 101

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория КНИТУ 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68