

УДК 627.257:532.135

*Ю.М. Пушкаръов, С.В. Сайтарли***РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РІДКИХ ЕБОНІТОВИХ КОМПОЗИЦІЙ,
НАПОВНЕНИХ ШУНГІТОМ****Державний університет «Одеська політехніка», м. Одеса, Україна**

Досліджено вплив шунгіту на структурні і в'язко-текучі властивості композицій на основі олігобутадієну. Визначено міцність коагуляційних структур ебонітових композицій, наповнених шунгітом. Встановлено критичну концентрацію наповнення, що складає 40 мас.ч. шунгіту на 100 мас.ч. олігобутадієну. Показано, що підвищення температури з 20°C до 80°C призводить до істотного зменшення напруження зсуву, необхідного для руйнування структури композиції. Температура і швидкість зсуву здійснюють незалежний вплив на структуровану композицію. Показано можливість використання шунгітового порошку як наповнювача у складі рідких ебонітових композицій на основі олігобутадієну.

Ключові слова: олігобутадієн, ебонітова композиція, наповнювач, шунгіт, реологія, структурно-механічні властивості.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-139-6-65-70

Вступ

Низькомолекулярні олігобутадієни (ОБ) різної будови і в'язкості використовуються для одержання рідких ебонітових композицій (РЕК) і покриттів на їх основі [1]. На процес виготовлення РЕК і методи їх нанесення на поверхні, що захищаються, значно впливають структурно-механічні і реологічні властивості, які визначаються видом і дозуванням наповнювача. Основними параметрами, що визначають характеристики РЕК, є температура, напруження і швидкість зсуву.

Як основний наповнювач, що забезпечує рідким ебонітовим композиціям необхідні структурно-механічні властивості, використовується технічний вуглець різних марок з діаметром частинок від 30 до 150 нм і питомою поверхнею 15–75 м²/г. Введення в ОБ технічного вуглецю приводить до активного структурування системи і збільшення її в'язкості майже на два десяткових порядки при вмісті технічного вуглецю в кількості 20 мас.ч. (11 об.%) на 100 мас.ч. ОБ. Однак пил технічного вуглецю є вибухонебезпечним, що створює додаткову небезпеку на виробництві.

Останнім часом значно збільшився інтерес до використання як наповнювача гумових сумішей шунгіту – природного композиту, в

аморфній вуглецевій матриці якого рівномірно розподілено до 70% високодисперсних кристалічних силікатних частинок [2–5]. Шунгітовий порошок відноситься до напівпідсилюючих наповнювачів, які являють собою незвичайний за структурою природний композит, що характеризується високою густиною, хімічною стійкістю та електропровідністю. Така структура і склад порід надають шунгітовим матеріалам низку незвичайних фізичних, хімічних, фізико-хімічних і технологічних властивостей [3,6,7].

Шунгіт легко вводиться в ОБ змішуванням і вимагає менших енергетичних витрат для розподілу в каучуку у порівнянні з технічним вуглецем. Для наповнення гумових сумішей використовують порошок шунгіт з діаметром частинок <50 мкм і питомою поверхнею 5–40 м²/г. Шунгітовий наповнювач мало порошокить, що дозволяє поліпшити санітарно-гігієнічну обстановку на виробництві.

Шунгіт виконує в гумових сумішах важливі функції: виступає в ролі структурного пластифікатора, що впливає на процеси сегментарної рухливості еластомерів. В попередніх дослідженнях показано можливість використання шунгіту у складі гумових технічних сумішей на основі бутадієн-стирольних [8,9], бутадієн-нітрильних [10], етилен-пропілен-дієнових каучуків [11],

поліхлоропрену, хлорсульфованого поліетилену і хлорбутилкаучуку [12,13]. Однак в літературі відсутня інформація щодо властивостей наповнених шунгітом рідких олігомерів. Важливими характеристиками для вибору технологічних умов виробництва та застосування рідких ебонітових композицій є структурно-механічні і реологічні властивості. Тому метою даної роботи було встановлення впливу шунгіту як наповнювача рідкої ебонітової композиції на її структурно-механічні та реологічні властивості.

Методика експерименту

Досліджували можливість використання шунгіту як наповнювача в складі рідкої ебонітової композиції на основі ОБ марки Krasol LB-2000 ($\overline{M}_n = 1962$ г/моль, в'язкість 4,1 Па·с, вміст 1,2-ланок >60%) з вмістом сірки 50 мас.ч. на 100 мас.ч. ОБ. Для наповнення композицій використовували шунгіт у вигляді дрібнодисперсного порошку чорного кольору з розміром частинок до 20 мкм (ТОВ «Рудус», м. Дніпро, Україна), який містить 57% SiO₂ при загальному вмісті SiO₂+C, рівному 88%. Визначали в'язкість та реологічні властивості композицій із вмістом шунгіту 20, 40 та 60 мас.ч. на 100 мас.ч. ОБ. Склад композицій наведено в таблиці.

Склад композицій (мас.ч. на 100 мас.ч. ОБ)

№ композиції	Вміст сірки	Вміст шунгіту
1	50	20
2	50	40
3	50	60

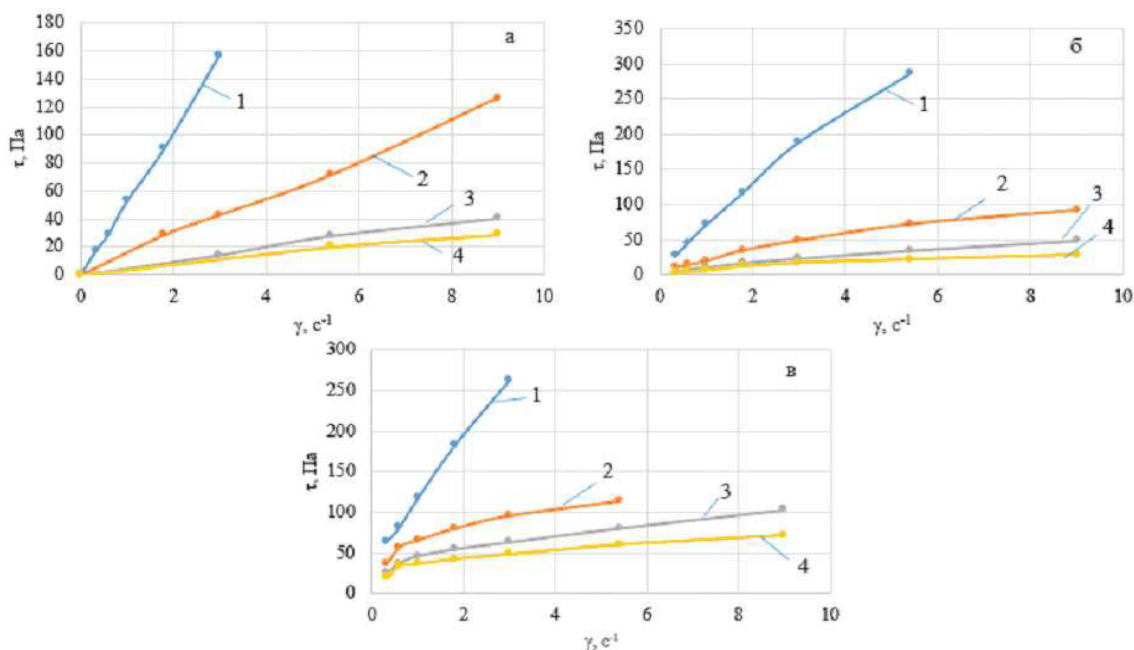


Рис. 1. Залежності τ від $\dot{\gamma}$ для композицій № 1 (а), № 2 (б) і № 3 (в) за температури, °С: 1 – 20; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80

Вивчення реологічних властивостей проводили на ротаційному віскозиметрі «Реотест-2» з системою коаксіальних циліндрів «Н», що забезпечує вимірювання в'язкості в межах 0,1–1800,0 Па·с і напружень зсуву в межах 0,3333–1458 Па.

Визначення напружень зсуву (τ , Па) досліджуваних композицій виконували за формулою

$$\tau = z \cdot \alpha, \quad (1)$$

де z – постійна циліндра, дин/см²-од. шкали; α – показання за шкалою приладу.

Розрахунок в'язкості (η , Па·с) виконували за формулою

$$\eta = \tau / \dot{\gamma}, \quad (2)$$

де $\dot{\gamma}$ – градієнт швидкості зсуву, с⁻¹.

Реологічні властивості композицій оцінювали за залежністю напруження зсуву (τ) від градієнту швидкості зсуву ($\dot{\gamma}$) в інтервалі температур від 20 до 80°C.

Визначення міцності вулканізаторів і адгезії покриттів проводили на розривній машині РМІ-250 при швидкості розтягування 50 мм/хв (ДСТУ EN ISO 8256:2017 Пластмаси. Визначення міцності під час розтягування та ДСТУ ISO 4624:2019 Фарби та лаки. Визначення адгезії методом відриву). Вулканізацію зразків із композицій, наповнених шунгітом, виконували гарячим повітрям в термошафі за температури 150°C протягом 6 годин, як це прийнято для вул-

канізації композицій наповнених технічним вуглецем [1].

Результати та обговорення

Залежності τ від $\dot{\gamma}$ при вмісті шунгіту 20 мас.ч. (композиція № 1), як і ненаповненого ОБ і його суміші з сіркою, являють собою прямі лінії, які виходять з початку осей координат, що відповідає ньютонівському характеру течії (рис. 1,а).

З підвищенням температури тангенс кута нахилу прямих ліній до осі $\dot{\gamma}$ складає 52,7 при 20°C; 14,3 при 40°C; 4,5 при 60°C; 3,2 при 80°C. При цьому розрахована в'язкість композицій складає 50,2 Па·с при 20°C; 14,3 Па·с при 40°C; 4,5 Па·с при 60°C і 3,2 Па·с при 80°C.

Істотні зміни ходу залежностей τ від $\dot{\gamma}$ відбуваються при збільшенні вмісту шунгіту в композиції до 40 і 60 мас.ч. (рис. 1,б, в). Наведені на рис. 1 (б, в) залежності являють собою типові реологічні криві для наповнених структурованих систем, що характеризуються певною межею міцності. Згідно із існуючими уявленнями про механіку наповнених дисперсних систем такі структури, що називаються коагуляційними, обумовлені взаємодією дисперсних частинок наповнювача між собою через тонкі прошарки зв'язуючого олігомеру, адсорбованого на поверхні цих частинок.

Розраховані на основі експериментальних даних значення межі міцності структури (τ_c) для композицій № 2 і № 3 при 20°C складає 6,4 і 39,3 Па, відповідно. Величина критичної концентрації наповнення композиції шунгітом складає близько 40 мас.ч. (рис. 2).

Коагуляційна структура наповнених композицій з вмістом 40 і 60 мас.ч. шунгіту руйнується при збільшенні зсувного напруження, внаслідок чого в'язкість композиції істотно знижується (рис. 3).

В'язкість структурованих композицій скла-

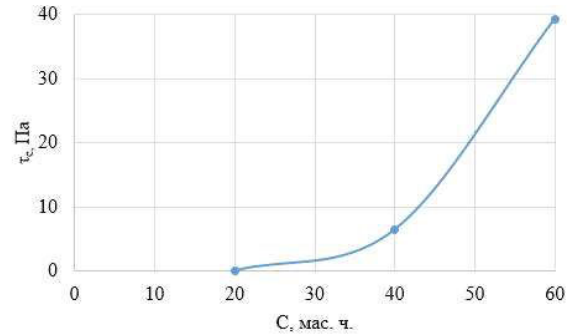


Рис. 2. Зміна міцності структури (τ_c) наповнених композицій в залежності від вмісту в них шунгіту (C)

дається із змінної структурної складової $\eta_c = \tau_c / \dot{\gamma}$, яка в формі в'язкості враховує опір, що обумовлений межею міцності τ_c і постійною величиною пластичної в'язкості:

$$\eta^* = (\tau - \tau_c) / \dot{\gamma}. \quad (3)$$

Ньютонівська в'язкість η враховує весь опір деформації:

$$\eta = \tau_c / \dot{\gamma} + \eta^*, \quad (4)$$

$$\tau = \tau_c + \eta^* \dot{\gamma}. \quad (5)$$

Для композицій з вмістом шунгіту 20 мас.ч. структурна складова в'язкості $\eta_c = 0$, тому $\eta = \eta^*$.

Залежності η , η^* , η_c від напруження зсуву для композиції № 2 із вмістом шунгіту 40 мас.ч. наведені на рис. 3,а.

Композиція № 2 із вмістом шунгіту 40 мас.ч. характеризується малим значенням структурної складової в'язкості η_c (рис. 3,а, крива 1), величина якої незначно знижується при збільшенні напруження зсуву. Для цієї композиції більшою мірою характерна пластична те-

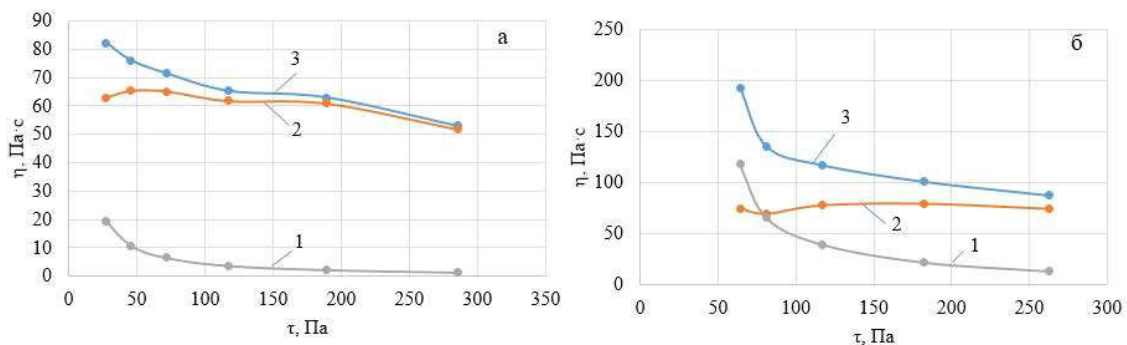


Рис. 3. Залежності сумарної (1), пластичної (2) і структурної (3) в'язкості від напруження зсуву при 20°C. Вміст шунгіту, мас.ч.: а – 40; б – 60

ція (рис. 3,а, крива 2), що визначає загальну зміну ньютонівської в'язкості (рис. 3,а, крива 3).

Для композиції № 3 з вмістом шунгіту 60 мас.ч. (рис. 3,б) навпаки, більш важливою є структурна складова в'язкості η_c (рис. 3,б, крива 1), яка і визначає загальний характер течії композиції (рис. 3,б, крива 3) при постійних значеннях величини пластичної в'язкості (рис. 3,б, крива 2).

Таким чином зі збільшенням вмісту в складі композиції шунгіту з 20 до 60 мас.ч. зростає значення структурної в'язкості, тоді як пластична складова знаходиться практично на одному і тому ж рівні (рис. 3,а, б; криві 2).

Збільшення зсувного напруження і швидкості зсуву вище значень межі міцності призводить до руйнування коагуляційних структур і зниженню їх в'язкості. Температура істотно впливає на структуру і реологічну поведінку наповнених шунгітом композицій.

Підвищення температури також, як і збільшення напруження зсуву, призводить до поступового руйнування коагуляційних структур, утворених частинками наповнювача – шунгіту в олігомерній матриці і зниження їх міцності (рис. 4).

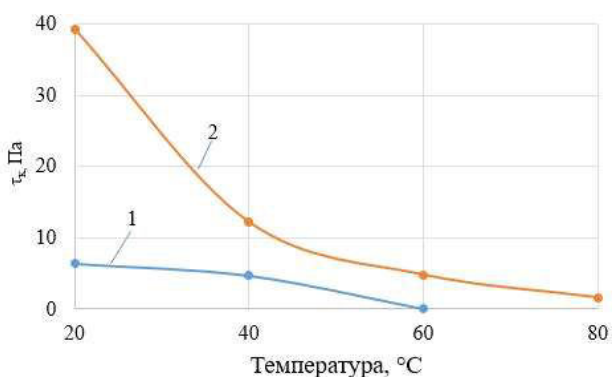


Рис. 4. Зміна міцності коагуляційної структури (τ_c) композицій № 2 (1) і № 3 (2) з підвищенням температури

З підвищенням температури (рис. 5) знижується сумарна в'язкість всіх композицій. Для композиції № 1 із вмістом шунгіту 20 мас.ч. (крива 1) $\eta = \eta^*$ і $\eta_c = 0$.

Для структурованої композиції № 2 із вмістом 40 мас.ч. шунгіту з підвищенням температури знижується ньютонівська (рис. 5, крива 2), пластична (рис. 5, крива 2') і структурна (рис. 5, крива 2'') складові в'язкості.

Для більш структурованої композиції № 3 із вмістом шунгіту 60 мас.ч. при збільшенні температури знижуються ньютонівська (рис. 5, кри-

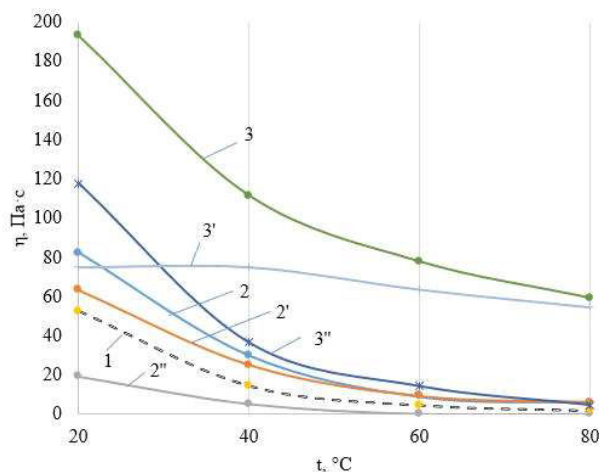


Рис. 5. Залежності зміни сумарної (1, 2, 3), пластичної (2', 3') і структурної (2'', 3'') складових в'язкості від температури ($\dot{\gamma} = 0,3333\text{с}^{-1}$). Вміст шунгіту, мас.ч.: 20 (1); 40 (2, 2', 2''); 60 (3, 3', 3'')

ва 3) і структурна складові (рис. 5, крива 3''), в той час як величина пластичної в'язкості починає незначно знижуватися після 40°C (рис. 5, крива 3').

Коагуляційна структура композиції № 2 практично повністю руйнується за температури 60°C. Структурна складова в'язкості цієї композиції за температури >60°C (рис. 5, крива 2'') $\eta_c = 0$, і композиція починає текти як ньютонівська рідина (рис. 5, крива 2).

При низьких значеннях структурної складової в'язкості (η_c) композиції № 2 вплив на поведінку композиції зі збільшенням температури надає пластична в'язкість (рис. 5, крива 2').

Для композиції № 3 із вмістом шунгіту 60 мас.ч. характерно різке зниження величини межі міцності при підвищенні температури з 20 до 40°C (рис. 4, крива 2). Структура цієї композиції практично повністю руйнується за температури близько 80°C.

Співвідношення структурної і пластичної складових в'язкості при різних швидкостях зсуву і температурах для композиції № 2 із вмістом шунгіту 40 мас.ч. і № 3 із вмістом шунгіту 60 мас.ч. відповідно наведені на рис. 6.

З наведених на рис. 6,а даних видно, що композиція № 2 із вмістом шунгіту 40 мас.ч. при 20 і 40°C характеризується переважно пластичним характером течії. Структурна складова в'язкості для цих композицій становить 20–30%. При більш високих температурах величина структурної в'язкості $\eta_c \rightarrow 0$.

При вмісті шунгіту 60 мас.ч. (рис. 6,б) і температурі 20°C переважає структурна складо-

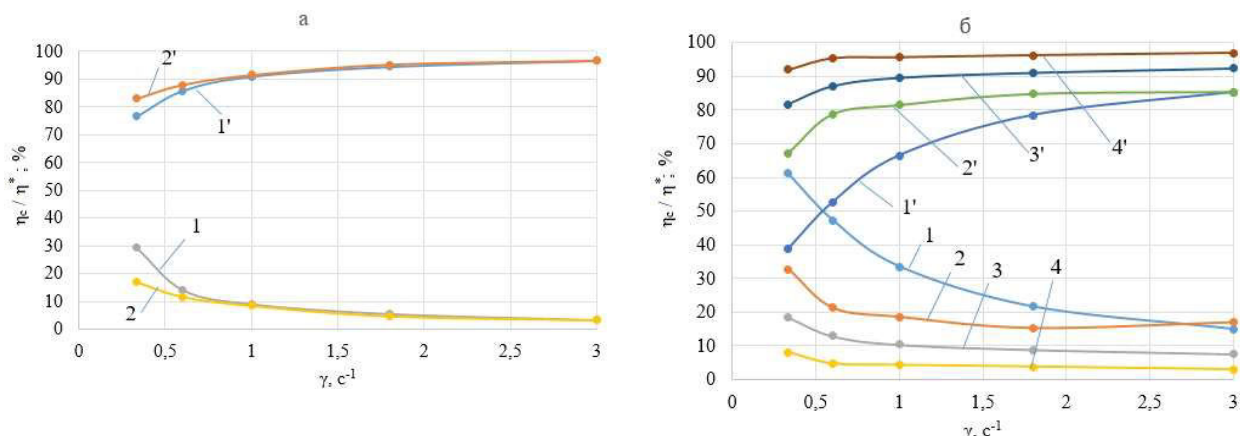


Рис. 6. Залежності співвідношення η_c (1–4) і η^* (1'–4') для композицій № 2 (а) і № 3 (б) від швидкості зсуву ($\dot{\gamma}$) за температур, °С: 1, 1' – 20; 2, 2' – 40; 3, 3' – 60; 4, 4' – 80

ва в'язкості (крива 1), на яку приходиться >60%, тоді як частка пластичної складової в'язкості (крива 1') <40%.

Підвищення температури, напруження і швидкості зсуву призводить до зниження структурної складової в'язкості (криві 2–4) і відповідно збільшення пластичної в'язкості (криві 2'–4'). При цьому температура і швидкість зсуву впливають на структуровану систему незалежно і взаємно доповнюють одна одну.

Міцність при розтягуванні і адгезія вулканізаторів і покриттів із РЕК визначається будовою зв'язуючого ОБ, дозуванням сірки, температурою і тривалістю вулканізації [1]. При вулканізації композицій з вмістом шунгіту 40 і 60 мас.ч. на 100 мас.ч. ОБ протягом 6 годин при 150°C забезпечує значення міцності при розтягуванні 28,4–32,2 МПа і адгезію до вуглецевої сталі Ст3 8,2–8,5 МПа при відриві.

Таким чином результати здійснених реологічних досліджень показали можливість заміни технічного вуглецю шунгітом як наповнювача РЕК в кількості 40–60 мас.ч. на 100 мас.ч. ОБ.

Висновки

Введення шунгіту як наповнювача рідких ебонітових композицій в межах 40–60 мас.ч. забезпечує утворення коагуляційних структур з межею міцності 6,4–39,3 Па відповідно.

При підвищенні температури, напруження і швидкості зсуву коагуляційні структури руйнуються зі зниженням структурної складової в'язкості, що забезпечує композиції необхідні технологічні властивості при їх виробництві та застосуванні.

Використання шунгіту як наповнювача дозволяє підвищити ступінь наповнення у по-

рівнянні з технічним вуглецем з 20 до 60 мас.ч. на 100 мас.ч. ОБ. Вулканізація зразків РЕК, наповнених шунгітом, забезпечує міцність при розтягуванні 28,4–32,2 МПа і адгезію до вуглецевої сталі Ст3 8,2–8,5 МПа при відриві на рівні композицій, наповнених технічним вуглецем.

Таким чином шунгіт може бути використаний як ефективний наповнювач рідких ебонітових композицій.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Пушкарев Ю.Н. Эбонитовые композиции и покрытия на основе олигобутадиенов. – Харьков: Бурун Книга, 2012. – 172 с.
2. Comparative analysis of shungite and graphite effects on some properties of polylactide composites / Zenkiewicz M., Richert J., Rytlewski P., Richert A. // Polym. Test. – 2011. – Vol.30. – No. 4. – P.429-435.
3. Moshnikov I.A., Kovalevski V.V. Composite materials based on nanostructured shungite filler // Mater. Today Proc. – 2018. – Vol.5. – No. 12. – P.25971-25975.
4. Ignatov I., Mosin O. The structure and composition of carbonaceous fullerene containing mineral shungite and microporous crystalline aluminosilicate mineral zeolite // Nanotechnol. Res. Pract. – 2014. – Vol.1. – No. 1. – P.30-42.
5. Sheka E.F., Rozhkova N.N. Shungite as the natural pantry of nanoscale reduced graphene oxide // Int. J. Smart Nano Mater. – 2014. – Vol.5. – No. 1. – P.1-16.
6. Micro and nanoshungites – perspective mineral fillers for rubber composites used in the tires / Garishin O.K., Shadrin V.V., Belyaev A.Yu., Kornev Yu.V. // Mater. Phys. Mech. – 2018. – Vol.40. – P.56-62.
7. Physical properties of shungite / Kwiecinska B., Puszc S., Krzesinska M., Pilawa B. // Int. J. Coal Geol. – 2007. – Vol.71. – No. 4. – P.455-461.

8. *Investigating* the influence of the degree of dispersion of mineral shungite on the properties of elastomeric materials based on butadiene–styrene rubber / Kornev Y.V., Yanovskii Y.G., Boiko O.V., Semenov N.A., Chirkunova S. // *Int. Polym. Sci. Technol.* – 2013. – Vol.40. – No. 3. – P.27-32.

9. Шершнева В.А., Селезнева М.А., Пыжонкова В.В. Влияние шунгита на вулканизацию бутадиен-стирольных эластомеров // *Каучук и резина.* – 2007. – № 1. – С.2-4.

10. *Активирующее* действие шунгита в процессе вулканизации бутадиен-нитрильных эластомеров / Шершнева В.А., Живина Е.А., Морозов Ю.Л. и др. // *Каучук и резина.* – 2008. – № 2. – С 12-14.

11. *Активирующее* действие шунгита совместно с органическими солями цинка в резинах на основе ЭПДК / Глебова Ю.А., Шершнева В.А., Резниченко С.В. и др. // *Каучук и резина.* – 2014. – № 2. – С.34-36.

12. *Изучение* возможности применения «Карелита» (шунгита) в качестве вулканизирующего агента в резиновых смесях на основе полихлоропренового и хлорсульфированного полиэтилена / Артамонова О.А., Дурмиш-Оглы Л.И., Потапов Е.Э. и др. // *Каучук и резина.* – 2010. – № 5. – С.10-15.

13. *Изучение* влияния шунгита на свойства резин на основе хлоробутилкаучука / Артамонова О.А., Тростин А.В., Сахарова Е.В. и др. // *Каучук и резина.* – 2011. – № 4. – С.17-19.

Надійшла до редакції 04.06.2021

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF LIQUID EBONITE COMPOSITIONS FILLED WITH SHUNGITE

Y.M. Pushkarev, S.V. Saitarly *

Odessa Polytechnic State University, Odessa, Ukraine

* e-mail: s.v.saitarly@opu.ua

The effect of shungite on the structural and viscous-flow properties of compositions based on oligobutadiene was studied. The strength of coagulation structures of ebonite compositions filled with shungite was determined. The critical filling concentration was established and it is 40 wt.% of shungite per 100 wt.% of oligobutadiene. It was shown that increasing the temperature from 20°C to 80°C leads to a significant reduction in the shear stress required to destroy the structure of the composition. Temperature and shear rate independently affect the structured composition. Thus, it was shown that shungite powder can be used as a filler in liquid ebonite compositions based on oligobutadiene.

Keywords: oligobutadiene; ebonite composition; filler; shungite; rheology; structural and mechanical properties.

REFERENCES

1. Pushkarev YN. *Ebonitovye kompozitsii i pokryitiya na osnove oligobutadienov* [Ebonite compositions and coatings based on oligobutadienes]. Kharkiv: Burun Kniga; 2012. 440 p. (*in Russian*).

2. Zenkiewicz M, Richert J, Rytlewski P, Richert A. Comparative analysis of shungite and graphite effects on some properties of polylactide composites. *Polym Test.* 2011; 30: 429-435. doi: 10.1016/j.polymertesting.2011.03.004.

3. Moshnikov IA, Kovalevskii VV. Composite materials based on nanostructured shungite filler. *Mater Today Proc.* 2018; 5: 25971-25975. doi: 10.1016/j.matpr.2018.08.014.

4. Ignatov I, Mosin O. The structure and composition of carbonaceous fullerene containing mineral shungite and microporous crystalline aluminosilicate mineral zeolite. *Nanotechnol Res Pract.* 2014; 1(1): 30-42. doi: 10.13187/ejnr.2014.1.30.

5. Sheka EF, Rozhkova NN. Shungite as the natural pantry of nanoscale reduced graphene oxide. *Int J Smart Nano Mater.* 2014; 5(1): 1-16. doi: 10.1080/19475411.2014.885913.

6. Garishin OK, Shadrin VV, Belyaev AY, Kornev YuV. Micro and nanoshungites – perspective mineral fillers for rubber composites used in the tires. *Mater Phys Mech.* 2018; 40(1): 56-62. doi: 10.18720/MPM.4012018_7.

7. Kwiecinska B, Pusz S, Krzesinska M, Pilawa B. Physical properties of shungite. *Int J Coal Geol.* 2007; 71: 455-461. doi: 10.1016/j.coal.2006.05.008.

8. Kornev YV, Yanovskii YG, Boiko OV, Semenov NA, Chirkunova SV. Investigating the influence of the degree of dispersion of mineral shungite on the properties of elastomeric materials based on butadiene–styrene rubber. *Int Polym Sci Technol.* 2013; 40(3): 27-32. doi: 10.1177/0307174X1304000307.

9. Shershnev VA, Selezneva M, Pyzhonkova VV. Vliyanie shungita na vulkanizatsiyu butadien-stirolnykh elastomerov [The effect of shungite on the vulcanization of styrene-butadiene elastomers]. *Kauchuk i Rezina.* 2007; (1): 2-4. (*in Russian*).

10. Shershnev VA, Zhivina EA, Morozov YuL. Aktiviruyuschee deystvie shungita v protsesse vulkanizatsii butadien-nitrilnykh elastomerov [The activating effect of shungite in the process of vulcanization of butadiene-nitrile elastomers]. *Kauchuk i Rezina.* 2008; (2): 12-14. (*in Russian*).

11. Glebova YA, Shershnev VA, Reznichenko S. Aktiviruyuschee deystvie shungita sovmestno s organicheskimi solyami tsinka v rezinakh na osnove EPDK [The activating effect of shungite together with organic zinc salts in rubbers based on EPDM]. *Kauchuk i Rezina.* 2014; (2): 34-36. (*in Russian*).

12. Artamonova OA, Durmish-Oglyi LI, Potapov EE. Izuchenie vozmozhnosti primeneniya «Karelita» (shungita) v kachestve vulkanizuyuschego agenta v rezinovykh smesyakh na osnove polikhloroprenovogo i khlorosulfirovannogo polietilena [Study of the possibility of using «Karelite» (shungite) as a vulcanizing agent in rubber compounds based on polychloroprene and chlorosulfonated polyethylene]. *Kauchuk i Rezina.* 2010; (5): 10-15. (*in Russian*).

13. Artamonova OA, Trostin AV, Saharova EV. Izuchenie vliyaniya shungita na svoistva rezin na osnove khlorobutylkauchuka [Study of the effect of shungite on the properties of rubbers based on chlorobutyl rubber]. *Kauchuk i Rezina.* 2011; (4): 17-19. (*in Russian*).