

**С. В. Нечипуренко, С. А. Ефремов, Н. А. Забара,  
А. В. Касперович, Х. С. Абзальдинов, О. В. Стоянов, А. Ф. Яруллин**

### **КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ**

### **БУТАДИЕН-МЕТИЛСТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА И УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ**

*Ключевые слова: углерод-минеральный наполнитель, шунгит, технический углерод, композиционный материал, бутадиен-метилстирольный каучук, физико-механические свойства.*

*Технический углерод (ТУ), широко применяемый в качестве наполнителя для полимерных композиционных материалов и активно потребляемый резиновой промышленностью Казахстана, составляет предмет импорта. Принимая во внимание положение программы развития Казахстана до 2030 г. об эффективном использовании собственных сырьевых ресурсов, весьма актуальными и перспективными в качестве заменителя ТУ представляются высокоуглеродистые шунгитовые породы, залегающие на территории Восточного Казахстана. Ранее авторами подробно проанализирован состав шунгитовых пород месторождений “Бакырчик” (Казахстан) и “Зажегино” (Российская Федерация) методом элементного анализа. Установлено, что даже при наличии повышенного содержания минеральной составляющей в углеродной матрице казахстанских пород, в отличие от карельских шунгитов, поверхность скола по большей части вскрывает именно углеродную матрицу. Дополнительная информация о структуре шунгитового углерода и качественном составе функциональных групп на их поверхности получены в процессе ИК-спектроскопических исследований. В результате электронно-микроскопических исследований образцов шунгитовых пород и концентратов установлено, что в результате физико-механического воздействия можно получать углеродные материалы с более развитой поверхностной структурой и повышенной пористостью. Проведенный в настоящей работе химический анализ шунгитовых пород показал неоднородность их состава, что подтверждает результаты ранее опубликованных работ. При сопоставлении свойств резин, наполненных шунгитом с различным содержанием углерода и стандартной сажей марки П 803, установлено, что с увеличением количества углерода в составе шунгитосодержащего наполнителя происходит усиление прочностных свойств резин. Более того, состав и свойства шунгитовых пород делают возможным их использование в качестве заменителя одновременно и технического углерода (усиливающего наполнителя), и минеральных наполнителей (малоактивных). Результаты испытаний указывают на возможность использования шунгитосодержащей породы в качестве наполнителя композитов для получения пресс-материалов общего и специального назначения.*

**S. V. Nechipurenko, S. A. Efremov, N. A. Zabara,  
A. V. Kasperovich, Kh. S. Abzaldinov, O. V. Stoyanov, A. F. Yarullin**

### **COMPOSITE MATERIALS BASED ON METHYLSTYRENE BUTADIENE RUBBER AND CARBON-MINERAL FILLERS**

*Keywords: carbon-mineral filler, shungite, carbon black, composite material, butadiene-methylstyrene rubber, physical and mechanical properties.*

*Carbon black (CB), widely used as a filler for polymer composite materials and actively consumed by the rubber industry of Kazakhstan, is an imported item. Taking into account the provisions of the development program of Kazakhstan until 2030 on the effective use of its own raw material resources, high-carbon shungite rocks occurring in the territory of Eastern Kazakhstan seem to be very relevant and promising as a substitute for technical specifications. Previously, the authors analyzed in detail the composition of shungite rocks from the Bakyrchik (Kazakhstan) and Zazhegino (Russian Federation) deposits using the method of elemental analysis. It has been established that even in the presence of an increased content of the mineral component in the carbon matrix of Kazakhstan rocks, in contrast to Karelian shungites, the cleavage surface for the most part exposes the carbon matrix. Additional information about the structure of shungite carbon and the qualitative composition of functional groups on their surface was obtained during IR spectroscopic studies. As a result of electron microscopic studies of samples of shungite rocks and concentrates, it was established that as a result of physical and mechanical action it is possible to obtain carbon materials with a more developed surface structure and increased porosity. The chemical analysis of shungite rocks carried out in this work showed the heterogeneity of their composition, which confirms the results of previously published works. When comparing the properties of rubbers filled with shungite with different carbon contents and standard carbon black of the P 803 brand, it was found that with an increase in the amount of carbon in the composition of the shungite-containing filler, the strength properties of the rubbers increase. Moreover, the composition and properties of shungite rocks make it possible to use them as a substitute for both carbon black (reinforcing filler) and mineral fillers (low-active). The test results indicate the possibility of using shungite-containing rock as a filler for composites to produce press materials for general and special purposes.*

#### **Введение**

На сегодняшний день актуальной задачей является поиск эффективных наполнителей для полимерных композиционных материалов. Широко используемый для этих целей технический углерод (ТУ) не

только существенно удешевляет себестоимость композиций, но и улучшает в некоторых случаях деформационно-прочностные свойства [1-4].

Сфера практического применения промышленного технического углерода (сажи) невероятно многообразна: от черного пигмента для лакокрасочной и полиграфической промышленности до производства

композиционных материалов на основе эластомеров, углепластиков и др. Большие количества сажи расходуются в отраслях промышленности, выпускающих полимерные изделия. Особенно велико значение технического углерода как усиливающего наполнителя эластомеров, способствующего улучшению прочностных показателей и специфических свойств резиновых вулканизатов. Однако, до сих пор, несмотря на многочисленные исследования, отсутствует общепринятая теория, объясняющая механизм усиливающего действия ТУ в композиционных материалах. Кроме того, технический углерод не в полной мере соответствует современным экологическим требованиям. Одной из актуальных задач современной технологии композиционных материалов является изыскание новых видов сырья для замены дефицитных и дорогостоящих ингредиентов, каковым является и ТУ [5, 6].

Весь объем технического углерода, потребляемый резиновой промышленностью Казахстана, составляет предмет импорта. Принимая во внимание положение программы развития Казахстана до 2030 г. об эффективном использовании собственных сырьевых ресурсов, весьма актуальными и перспективными в качестве заменителя сажи представляются высокоуглеродистые шунгитовые породы, залегающие на территории Восточного Казахстана [7-12].

Систематические исследования структуры и свойств казахстанских шунгитов в сопоставлении со структурой и свойствами традиционных углеродных наполнителей находятся на начальной стадии [13-15]. Актуальной также остается проблема выяснения механизма усиливающего действия наполнителей композиционных материалов, которая, по-видимому, требует рассмотрения твердофазных химических процессов на молекулярном уровне.

### Результаты и их обсуждение

Ранее авторами [1] подробно проанализирован состав шунгитовых пород месторождений “Бакырчик” (Казахстан) и “Зажегино” (Российская Федерация) методом элементного анализа. Установлено, что даже при наличии повышенного содержания минеральной составляющей в углеродной матрице казахстанских пород, в отличие от карельских шунгитов, поверхность скола по большей части вскрывает именно углеродную матрицу. Дополнительная информация о структуре шунгитового углерода и качественном составе функциональных групп на их поверхности получены в процессе ИК-спектроскопических исследований. В результате электронно-микроскопических исследований образцов шунгитовых пород и концентратов установлено, что в результате физико-механического воздействия можно получать углеродные материалы с более развитой поверхностной структурой и повышенной пористостью. Рентгенограммы образцов различной степени обогащения по углероду аналогичны, что указывает на близость их состава. В результате кислотно-щелочного обогащения (с достижением максимального обогащения по углероду) было обнаружено, что органическая часть шунгитов представляет собой сложную смесь, состоящую из одной углеродной и трех углеводородных фаз.

Проведенный в настоящей работе химический анализ шунгитовых пород показал неоднородность их состава, что подтверждает результаты ранее опубликованных работ [1]. Результаты исследований говорят о том, что данные породы представляют собой сложную систему, в состав которой входят углерод, диоксид кремния, соединения щелочных и щелочно-земельных металлов, а также соединения железа, алюминия, титана (табл. 1).

**Таблица 1 - Химический состав шунгитовых пород**

**Table 1 – Chemical composition of shungite rocks**

№	Содержание компонентов, % мас.				
	C	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	20,0	48,2	0,5	12,0	4,0
2	12,0	52,5	0,9	11,7	6,7
3	6,3	59,6	0,7	12,0	5,6
4	43,5	29,6	0,6	10,0	4,5
5	44,2	34,7	0,3	9,7	1,2
6	39,7	35,3	0,3	10,4	2,3
7	8,0	57,7	0,1	23,0	1,8
8	12,8	52,3	1,0	22,3	3,1
9	20,8	41,1	0,6	12,2	2,7
10	27,6	46,2	0,4	10,5	1,4
11	3,9	60,3	0,7	16,8	1,2
12	17,5	56,1	0,6	12,7	4,3

  

№	Содержание компонентов, % мас.					
	FeO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
1	2,0	1,7	1,9	2,1	1,8	3,7
2	1,2	3,9	7,4	0,2	3,2	3,9
3	0,3	3,6	3,3	0,7	2,6	4,0
4	0,3	3,5	4,8	0,3	2,5	3,9
5	0,3	0,6	1,1	0,2	1,8	3,8
6	3,4	2,3	3,6	0,3	1,9	3,8
7	1,8	1,3	0,8	1,3	3,7	3,9
8	1,9	0,9	2,2	0,6	4,4	3,9
9	4,3	1,2	1,7	3,6	2,4	3,8
10	2,3	0,9	1,6	0,3	1,9	3,8
11	5,2	1,7	1,3	1,2	2,6	3,9
12	2,4	1,9	1,7	0,5	2,3	3,2

Введение новых видов наполнителей обуславливает необходимость разработки конкретных требований к ним с учетом особенностей, основанных на взаимосвязи "минералогический состав, структура - технологические и физико-механические свойства резин". Исходя из этого, очень сложно сформулировать конкретные требования к новым наполнителям.

Для целенаправленного выбора наполнителей необходимо учитывать следующие требования:

- постоянство химического состава;
- чистоту продукта;
- влажность;
- дисперсность продукта;
- нетоксичность продукта;
- доступность сырья и его стоимость;
- реальную перспективу нового сырья.

Перспективным видом такого усиливающего наполнителя композиционных материалов может служить концентрат шунгитового углерода с содержанием C - 40,0 %.

Исследованы характеристики шунгитового концентрата, предъявляемые к техническому углероду: абсорбция дибутилфталата (ДБФ), рН водной вытяжки, удельная адсорбционная поверхность (табл. 2).

**Таблица 2 - Абсорбция дибутилфталата и удельная адсорбционная поверхность наполнителей**

**Table 2 – Absorption of dibutyl phthalate and specific adsorption surface of fillers**

Номер пробы	Абсорбция ДБФ, см <sup>3</sup> /100г	Удельная адсорбционная поверхность, м <sup>2</sup> /г
ТУ Т-900	29	15
ТУ П-705	32	22
Шунгитовый наполнитель	30	21

**Таблица 3 - Рецепт стандартной и экспериментальной резиновой смеси**

**Table 3 – Recipe of standard and experimental rubber mixture**

Ингредиенты	Рецептура, вес. %		
	1	2	Стандартная
Каучук СКМС-30РП	31,30	31,30	31,30
Регенерат РШ	12,54	12,54	12,54
Каолин белый	15,80	-	15,80
Сажа БС-100	10,75	10,75	10,75
Кумароночная смола	3,47	3,47	11,64
Сажа П 803	-	-	3,47
Масло вазелиновое	3,54	3,54	3,54
Белила цинковые	1,80	1,80	1,80
Стеарин технический	0,87	0,87	0,87
Каптакс	0,79	0,79	0,79
Дифенилгуанидин	0,38	0,38	0,38
Фталевый ангидрид	0,23	0,23	0,23
Сера	2,19	2,19	2,19
Мука резиновая	4,70	4,70	4,70
Шунгитовый наполнитель	11,64	27,44	-
Всего	100,00	100,00	100,00

Из полученных данных следует, что шунгитовый концентрат в качестве усиливающего наполнителя соответствует низкоструктурным маркам сажи, таким как П 705 и Т 900.

Эксперименты по замене технического углерода шунгитовым концентратом в производстве резино-

технических изделий проводили на производственной базе ТОО «Резина», г. Есик, Алматинской области. Стандартный (рецептура 3) и экспериментальный (рецептура 1 и 2) состав апробированных резиновых смесей приведен в таблице 3.

Исследованы упруго-прочностные свойства пластин-вулканизатов (прочность при растяжении –  $\sigma$ , относительное удлинение при разрыве –  $\epsilon$ , относительное остаточное удлинение –  $\epsilon_{ост}$ , твердость), результаты которых представлены в таблице 4.

**Таблица 4 - Упруго-прочностные свойства образцов из экспериментальной (1, 2) и стандартной смеси 3**

**Table 4 – Elastic strength properties of samples from experimental (1, 2) and standard (3) mixture**

Смесь	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$\epsilon_{ост}$ , %	Твердость, усл. ед.
1	4,6	320	14	61
2	4,8	300	11	60
3	4,1	210	9	60

При сопоставлении свойств резин, наполненных шунгитом с различным содержанием углерода и стандартной сажей марки П 803 установлено, что с увеличением количества углерода в составе шунгит-содержащего наполнителя происходит усиление прочностных свойств резин. Действительно, с ростом содержания углерода в шунгитовом наполнителе увеличивается площадь поверхности контакта каучук - активный наполнитель, что имеет большое значение на стадии смешения эластомера с наполнителем и способствует повышению степени упорядоченности системы. Низкая степень упорядоченности, дефектность структуры, а также высокая дисперсность частиц шунгита являются источником высокой активности шунгитовых пород как наполнителя эластомерных композиций, о чем свидетельствуют результаты лабораторных и опытно-промышленных испытаний шунгитонаполненных резиновых вулканизатов. Более того, установлено, что состав и свойства шунгитовых пород делают возможным их использование в качестве заменителя одновременно и технического углерода (усиливающего наполнителя), и минеральных наполнителей (малоактивных).

Результаты испытаний указывают на возможность использования шунгитосодержащей породы в качестве наполнителя композитов для получения пресс-материалов общего и специального назначения.

Таким образом, новые композиционные материалы, содержащие в качестве наполнителя шунгитовую породу, обладают удовлетворительными физико-механическими свойствами и по результатам испытаний могут быть рекомендованы к опытно-промышленному производству.

*Статья опубликована в рамках выполнения проекта АР19679452-ИРН, проект «Разработка перспективной технологии получения резиноармированных изделий для машиностроительного комплекса», финансируемого по результатам конкурса на грантовое финансирование по научным*

проектам на 2023-2025 годы Министерством науки и высшего образования Республики Казахстан.

### Литература

1. S. A. Efremov, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **83**, 1, 23-26 (2010)
2. С. А. Ефремов. Дисс. докт. хим. наук, Казахский нац. ун-т им. Аль-Фараби, Алматы, 2010. 240 с.
3. Е. Ф. Дюккиев, Ю. К. Калинин, В. А. Соколов, *Шунгитовые породы Карелии*. Карелия, Петрозаводск, 1981. 182 с.
4. С. И. Ануфриева, В. И. Исаев, И. Г. Луговская, Г. В. Остроумов, *Разведка и охрана недр*, 11, 28-31 (2000)
5. Ж. С. Шашок, Е. П. Усс, А. В. Касперович, Х. С. Абзалдинов, *Вестник Технологического университета*, **19**, 1, 84-87 (2016)
6. В. Ф. Пеньков, *Генетическая минералогия углеродистых веществ*. Недра, Москва, 1996. 224 с.
7. С. Г. Глебашев, С. В. Игнатьев, А. Н. Ковязин, *Советская геология*, 1, 33-42 (1989)
8. С. Г. Глебашев. Дисс. канд. геол. мин. наук, Казанский гос. ун-т, Казань, 1992. 130 с.
9. Н. Н. Рожкова, Г. И. Емельянова, Л. Е. Горленко, В. В. Лунин, *Российский химический журнал*, **68**, 5, 107-115 (2004)
10. М. М. Филиппов, *Шунгитоносные породы Онежской структуры*. Изд-во Карельского НЦ РАН, Петрозаводск, 2002. 280 с.
11. В. Г. Мелков, А. М. Сергеева, *Роль твердых углеродистых веществ в формировании эндогенного уранового оруденения*. Недра, Москва, 1990. 164 с.
12. В. Ф. Пеньков, В. Т. Дубинчук, В. А. Успенский, *ДАН СССР*, **224**, 5, 1156-1158 (1975)
13. Е. А. Голубев, С. Г. Глебашев, С. В. Игнатьев, В. Н. Филиппов, *Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН*, 4, 4-7 (2006)
14. С. В. Нечипуренко. Дисс. канд. тех. наук, Казахский нац. ун-т им. Аль-Фараби, Алматы, 2007. 122 с.
15. В. А. Соколов, Ю. К. Калинин, Е. Ф. Дюккиев, *Шунгиты - новое углеродистое сырье*. Карелия, Петрозаводск, 1984. 183 с.

© С. В. Нечипуренко - канд. техн. наук, доцент кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов, КазНУ им аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан, С. А. Ефремов - академик КазНАЕН, д-р хим. наук, проф., заместитель директора Центра физико-химических методов исследования и анализа, КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан, Н. А. Забара – магистрант кафедры аналитической, коллоидной химии и технологии редких элементов, КазНУ им аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан, А. В. Касперович - канд. техн. наук, доцент, заведующий кафедрой полимерных композиционных материалов, БГТУ, Минск, Республика Беларусь, Х. С. Абзалдинов – канд. хим. наук, доцент кафедры технологии пластических масс, КНИТУ, e-mail: abzaldinov@mail.ru, О. В. Стоянов - д-р техн. наук, проф., директор Института Полимеров, заведующий кафедрой технологии пластических масс КНИТУ; А. Ф. Яруллин - канд. хим. наук, доцент кафедры технологии пластических масс, КНИТУ.

© S. V. Nechipurenko – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, the department of Analytical, Colloidal Chemistry and Technology of Rare Elements (ACCTRE), Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan, S. A. Efremov – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Academician of Kazakh National Academy of Natural Sciences, Deputy Director of Center for Physico-Chemical Methods of Research and Analysis, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan, N. A. Zabara – Master-Student of the ACCTRE department, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Republic of Kazakhstan, A. V. Kasperovich – PhD (Technical Sci.), Associate Professor, Head of Polymer Composite Materials Department, Belorussia State Technological University, Minsk, Republic of Belarus, Kh. S. Abzaldinov – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor of the department of Plastics Technologies (PT), Kazan National Research Technological University (KNRTU), abzaldinov@mail.ru, O. V. Stoyanov – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Full Professor, Director of Institute of Polymers, Head of the PT department, KNRTU; A. F. Yarullin - PhD in Chemistry, Ass. Professor of Plastics Technologies Department, KNRTU.

### References

1. S. A. Efremov, *Russian Journal of Applied Chemistry*, **83**, 1, 23-26 (2010)
2. S. A. Efremov. Dissertation of Doctor of Chemistry, Kazakh National University named after Al-Farabi, Almaty, Kazakhstan. Al-Farabi, Almaty, 2010. 240 p.
3. E. F. Dyukkiev, Y. K. Kalinin, V. A. Sokolov, *Shungite rocks of Karelia*. Karelia, Petrozavodsk, 1981. 182 p.
4. S. I. Anufrieva, V. I. Isaev, I. G. Lugovskaya, G. V. Ostroumov, *Exploration and Protection of Subsoil*, 11, 28-31 (2000)
5. J. S. Shashok, E. P. Uss, A. V. Kasperovich, H. S. Abzaldinov, *Vestnik Tekhnologicheskogo Universitet*, 19, 1, 84-87 (2016)
6. V. F. Penkov, *Genetic mineralogy of carbonaceous substances*. Nedra, Moscow, 1996. 224 p.
7. C. G. Glebashev, S. V. Ignatyev, and A. N. Kovyazin, *Soviet Geology*, 1, 33-42 (1989)
8. C. G. Glebashev. Dissertation (PhD thesis), Candidate of Geology, Kazan State University, Kazan, 1992. 130 p.
9. N. N. Rozhkova, G. I. Emelyanova, L. E. Gorlenko, V. V. Lunin, *Russian Chemical Journal*, 68, 5, 107-115 (2004)
10. M. M. Filippov, *Shungite-bearing rocks of the Onega structure*. Izd. of the Karelian Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk, 2002. 280 p.
11. V.G. Melkov, A.M. Sergeeva, *Role of solid carbonaceous substances in the formation of endogenous uranium mineralization*. Nedra, Moscow, 1990. 164 p.
12. V. F. Penkov, V. T. Dubinchuk, and V. A. Uspensky, *DAN USSR*, 224, 5, 1156-1158 (1975)
13. E. A. Golubev, S. G. Glebashev, S. V. Ignatyev, and V. N. Filippov, *Bulletin of the Institute of Geology, Komi Scientific Center of the Ural RAS*, 4, 4-7 (2006)
14. C. V. Nechipurenko. Dissertation of Candidate of Technical Sciences, Kazakh National University named after Al-Farabi, Almaty, Kazakhstan, 4, 4-7 (2006) 14. Al-Farabi, Almaty, 2007. 122 p.
15. V. A. Sokolov, Y. K. Kalinin, E. F. Dyukkiev, *Shungites - a new carbonaceous raw material*. Karelia, Petrozavodsk, 1984. 183 p.