

УДК 641. 1.
DOI 10.47367/0021-3497_2021_6_327

**ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА
МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДАУБАБА (КАЗАХСТАН)
ДЛЯ НАПОЛНЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ**

**PROSPECTS FOR THE USE OF NATURAL ZEOLITE
FROM THE DAUBABA DEPOSIT (KAZAKHSTAN)
FOR FILLING POLYMERS**

*Г.Ф. САГИТОВА, В.М. ДЖАНПАИЗОВА, Т.У. ТОГАТАЕВ,
А.С. САДЫРБАЕВА, Ж.К. ШУХАНОВА, З.А. ЕМКУЛОВА*

*G.F. SAGITOVA, V.M. JANPAIZOVA, T.U. TOGATAEV,
A.S. SADYRBAYEVA, ZH.K. SHUKHANOVA, Z.A. EMKULOVA*

(Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Республика Казахстан)

(M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Republic of Kazakhstan)

E-mail: guzalita.f1978@mail.ru

В данной работе исследовано влияние введения различных модификаторов для регулирования функциональных свойств полимерных композиционных материалов. В качестве модификаторов часто используют природные

и синтетические цеолиты, так как известно, что введение цеолитов в полимер улучшает функциональные свойства полимерных композиционных материалов. Однако при выборе ингредиентов для эластомерных композиций необходимо учитывать не только их стоимость, но и экологическую безопасность. Результаты научных исследований позволили определить рецептуру и технологию приготовления резиновых смесей с использованием модифицированного цеолита Даубабинского месторождения. Выявлено влияние дисперсности цеолита на эксплуатационные свойства резиновых смесей и резин. В ходе эксперимента установлено, что при оптимальном содержании модифицированного цеолита, 15 масс.ч. на 100 масс. ч. каучука, при размере частиц 5...25 мкр полученные резиновые смеси по пластозластическим свойствам соответствуют нормам контроля. Кроме того, после термического старения замена каолина на цеолит практически не влияет на изменение относительного удлинения.

In this paper, the effect of the introduction of various modifiers for regulating the functional properties of polymer composite materials is studied. Natural and synthetic zeolites are often used as modifiers, since the introduction of zeolites into the polymer improves the functional properties of polymer composite materials. However, when choosing ingredients for elastomeric compositions, it is necessary to take into account not only their cost, but also environmental safety. The results of scientific research made it possible to determine the recipe and technology for preparing rubber mixtures using modified zeolite from the Daubabinsky deposit. The influence of the dispersion of zeolite on the operational properties of rubber mixtures and rubbers is revealed. During the experiment, it was found that at the optimal content of modified zeolite, 15 wt. h. per 100 wt. parts of rubber, with a particle size of 5...25 microns. the obtained rubber mixtures according to the plastoelastic properties comply with the control standards. In addition, after thermal aging, the replacement of kaolin with zeolite practically does not affect the change in elongation.

Ключевые слова: наполнитель, резина, цеолит, каолин, каучук, резиновая смесь, эластомерные композиции, дисперсность, эксплуатационные свойства.

Keywords: filler, rubber, zeolite, kaolin, rubber, rubber mixture, elastomeric compositions, dispersion, operational properties.

Введение

Технология создания полимерных композиционных материалов предполагает введение в качестве наполнителей структурно-активных добавок, обладающих развитой удельной поверхностью. Такой прием позволяет регулировать функциональные свойства композиций для эксплуатации в различных условиях, в том числе при экстремально низких температурах. В качестве модификаторов различных полимерных матриц часто используют слоистые и каркасные природные минералы, включая природные и синтетические цеолиты.

Структурной единицей цеолита является кремне- или алюмоокислородный тетраэдр, у которого вершина (атом кислорода) является общей для двух других тетраэдров. Такая система алюмокремнеокислородных тетраэдров образует каркас с развитой системой пор и каналов, которая обуславливает развитую удельную микропористость цеолитов. Этим оправдана привлекательность их использования в качестве наполнителей полимеров [1].

Одним из способов улучшения свойств полимеров является их наполнение структурно-активными добавками, добавление

которых обеспечивает формирование заданной фазовой и надмолекулярной структуры матрицы. В настоящее время в качестве модификаторов различных полимерных матриц (политетрафторэ-тилен, полиэтилены, полиэфирные смолы, резины и т.д.) часто используют слоистые и каркасные природные минералы, в том числе природные и синтетические цеолиты. Известно, что введение цеолитов в полимер улучшает функциональные свойства полимерных композиционных материалов (ПКМ). В работе [2] показано улучшение прочностных характеристик эпоксидного материала на 43 % при введении в качестве модификатора цеолита природного происхождения. Для усиления адгезионного взаимодействия на границе "полимер – наполнитель", приводящего к существенному изменению структурной организации гетерогенной системы, используют различные технологические приемы. Например, механохимическая активация наполнителя позволяет увеличить удельную поверхность частиц в 1,5...2 раза [3].

Известно [4...6], [8], что резина является сложной многокомпонентной системой, состоящей из 10...15 и более ингредиентов. В настоящее время ассортимент ингредиентов для эластомерных композиций насчитывает несколько сотен наименований, поэтому возникают проблемы рационального выбора требуемых ингредиентов с учетом не только их стоимости, но и экологической безопасности. При разработке рецепта необходимо также учитывать способы приготовления композиции, их вулканизации. Разрабатываемый рецепт должен обеспечивать эксплуатационные свойства изделий, и

при этом композиция должна хорошо перерабатываться на технологическом оборудовании. Для выполнения этих требований необходимо знать достоинства и недостатки применяемого сырья и материалов, предвидеть, как будут взаимодействовать те или иные ингредиенты при их совместном присутствии в композиции [10], [11].

Методы

Результаты научных исследований, проводимых на кафедре нефтепереработки и нефтехимии в течение ряда лет, по поиску эффективных наполнителей для резиновых смесей показали эффективность их применения, положительное влияние на технологические и эксплуатационные свойства полученных резиновых смесей и вулканизатов. К настоящему моменту определены принципы построения рецептур и технологии приготовления резиновых смесей с использованием модифицированного цеолита Даубабинского месторождения. Однако представляет интерес исследование влияния дисперсности минерала цеолит на свойства резиновых смесей и резин [7], [9], [12].

С целью выявления влияния дисперсности цеолита на эксплуатационные свойства резин для исследования был взят рецепт стандартной резиновой смеси на основе каучука СКИ-3 для изготовления брызговикиков.

В данной работе были проведены исследования влияния дисперсности цеолита Даубабинского месторождения на свойства резин. Рецепт резиновой смеси для изготовления брызговикиков приведен в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

Наименование ингредиентов	Масс.частей на 100 масс.частей каучука	Массовые %
Каучук СКИ-3	100,0	42,19
Сера техническая	2,0	0,84
Сульфенамид "Ц"	1,5	0,63
Белила цинковые	5,0	2,11
Стеариновая кислота	2,0	0,84
Канифоль талловая	4,0	1,69
Фталевый ангидрид	0,5	0,21
Бензойная кислота	1,0	0,42
Воск защитный	2,0	0,84
Масло ПН-6Ш	16,0	6,75
Диафен ФП	1,0	0,42

Ацетонанил	2,0	0,84
Каолин	20,0	8,44
Цеолит	0÷10	0,00÷4,22
Техуглерод П-245	40,0	16,88
Техуглерод П-514	40,0	16,88
Итого	237,0	100

В рецепте наполнитель каолин заменили на цеолит Даубабинского месторождения.

Резиновые смеси после охлаждения подвергали вулканизации в прессе при температуре 155°C в течение 30 мин для получения стандартных образцов и шайб, кото-

рые затем использовали для исследования физико-механических свойств вулканизатов.

Режим изготовления резиновых смесей для брызговиков на лабораторных вальцах ПД 320 160/160 и порядок ввода ингредиентов представлен в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Наименование операции	Время, мин	
	начало операции	конец операции
1 стадия смешения		
Загрузка каучуков СКН-40	0	3
Загрузка ½ части сыпучих ингредиентов (белила цинковые, кислота стеариновая техническая, воск защитный, канифоль таловая, ацетонанил Р и 1/2 части технического углерода П514, П 245)	3	8
Загрузка, ½ части сыпучих ингредиентов (фталевый ангидрид, бензойная кислота, диафен ФП, цеолит) и ½ части технического углерода П514, П 245	8	12
Загрузка пластификаторов масло ПН-6ш, ½ части технического углерода П514, П 245	12	17
Загрузка ½ части технического углерода П 514, П 245	17	23
Снятие смеси с вальцов	23	25
Итого		25
2 стадия смешения		
Загрузка смеси, разогрев	0	2
Загрузка сантогарда, ускорителя сульфенамида Ц, серы технической	2	5
Снятие смеси с вальцов	5	6

Трудностей при проведении процесса смешения не отмечалось. Цеолит легко вводится в резиновую смесь. Распределение ингредиентов в каучуке было удовлетворительным при использовании цеолита среднего размера частиц которых составлял 5...12 мкр, что не требовало изменения режима вальцевания.

Охлаждение смеси проводили на металлическом столе. Готовые резиновые смеси выдерживали при комнатной температуре в течение 2-х часов, после чего вулканизовали в прессе при температуре 165°C в течение 10 мин для получения стандартных образцов и шайб, которые затем использо-

вали для исследования физико-механических свойств вулканизатов. Ниже приведены результаты исследования пластоэластических и физико-механических свойств резиновой смеси.

Обсуждение результатов

Результаты исследований пластоэластических свойств сырых резиновых смесей показали, что полученные резиновые смеси для изготовления брызговиков по пластоэластическим свойствам соответствуют нормам контроля при дозировке модифицированного цеолита 15 масс.ч. на 100 масс. частей каучука (табл. 3).

Показатели	Нормы кон- троля	На 100 масс.частей каучука				
		5,0	10,0	15,0	20,0	25,0
Пластичность, усл.ед.	0,30± 5	0,28	0,29	0,30	0,31	0,31

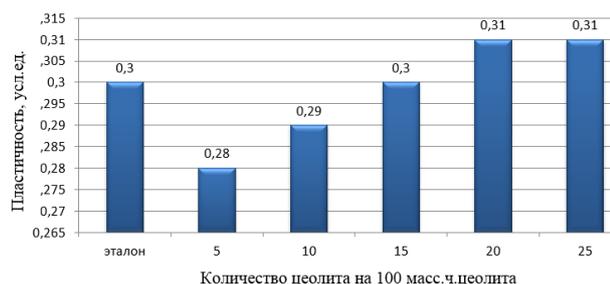


Рис. 1

Вулканизацию образцов полученных резиновых смесей проводили при температуре 165°C в течение 10 мин.

Как видно из диаграмм на рис. 1 (диаграмма зависимости пластичности резиновой смеси для изготовления брызговики от содержания цеолита), эластомерные композиции, наполненные цеолитом при оптимальном содержании 15 масс.ч. на 100 масс. частей каучука при размере частиц 5...25 мкр, имеют показатели, соответствующие нормам контроля. Но дальнейшее снижение доли каолина и увеличение доли цеолита приводит к увеличению твердости по Шору выше оптимальных значений. Поэтому оптимальной дозировкой можно считать 15 масс.частей цеолита. На изменение относительного удлинения после термического старения замена каолина на цеолит практически не влияет.

Таким образом, можно сделать заключение, что цеолит является более активным наполнителем, чем каолин.

ВЫВОДЫ

В результате исследования установлено, что введение цеолита, обладающего развитой удельной поверхностью, в полимер позволяет улучшить функциональные свойства композиций для эксплуатации в различных условиях.

Определены состав рецептур и технология приготовления резиновых смесей с использованием модифицированного цеолита Даубабинского месторождения.

Установлено влияние дисперсности минерала цеолита на свойства резиновых смесей и резин.

Пластоэластические показатели сырых резиновых смесей при дозировке модифицированного цеолита 15 масс.ч. на 100 масс. частей каучука соответствуют нормам контроля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бейсеев О.Б., Бейсеев А.О., Шакирова Г.С. Новые и нетрадиционные виды природных минеральных наполнителей Казахстана и перспективы их использования для создания композиционных материалов многоцелевого назначения // Наука и инновации. – 2005, № 1. С. 116...123.
2. Сакибаева С.А., Сырманова К.К., Негим Э.С. Технология эластомеров. – Шымкент: "Элем", 2013.
3. Туренко С. В., Пучков А.Ф., Каблов В. Ф., Спиридонова М.П. Наполнители для резин. – Волгоград: ВолгГТУ, 2005.
4. Размахнин К.К., Хатькова А.Н. Модификация свойств цеолитов с целью расширения областей их применения // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2011, № 4. С. 246...252.
5. Конысбек Ж.К., Ким М.Е., Сакибаева С.А., Оразымбетова А.О., Жантасова У.С. Исследование влияния цеолитовых наполнителей на свойства резин // Научные труды ЮКГУ им.М.Ауэзова. – 2018, №3(47). С.24...31.
6. Васильянова Л.С., Лазарева Е.А. Цеолиты в экологии // Новости науки Казахстана. – 2016, № 1 (127). С.61...85.
7. Панова Л.Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов. – Саратов.: СГТУ, 2010.
8. Корнев А.Е., Буканов А.М., Швердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. – М.: Химия, 2000.
9. Ескараева Г.З., Сакибаева С.А., Белоусов В.А. Модификация шинных резин природными цеолитами // Комплексное использование минерального сырья. – Алматы, 2000, № 2. С.85...87.
10. Dzhakipbekov E., Sakibayeva S., Dzhakipbekova N., Tarlanova B., Sagitova G., Shingisbayeva Zh. The study of physical and chemical properties of water-soluble polymer reagents and their compatibility with antibiotics // Rasayan Journal of Chemistry. – Vol. 13, № 3. P.1417...1423. July - September | 2020 ISSN: 0974-1496 | e-ISSN: 0976-0083 | CODEN: RJCABP
11. Dzhakipbekov E., Sakibayeva S., Dzhakipbekova N., Sagitova G., Bekzhigitova K., Shingisbayeva Zh. The investigation of physical and chemical proper-

ties of water solutions of polymers and their application in combination with drugs // *Rasayan Journal of Chemistry*. – Vol. 14, № 1, 1-8 January – March, 2021 ISSN: 0974-1496/ e-ISSN: 0976-0083. CODEN: RJCABP

12. Туребекова Г.З., Сагитова Г.Ф., Алтамысова Г.Б., Жаппарбергенова Э.Б, Абилхаймкызы Л., Сихимбаева М.Т. Способ связи резин с текстильными кордами из синтетических волокон// *Изв. вузов. Технология текстильной промышленности*. – 2020, №5. С. 26...33.

REFERENCES

1. Beiseev O.B., Beiseev A.O., Shakirova G.S. New and non-traditional types of natural mineral fillers in Kazakhstan and the prospects for their use for the creation of multi-purpose composite materials // *Science and Innovations*. - 2005, No. 1. S. 116 ... 123.

2. Sakibaeva S.A., Syrmanova K.K., Negim E.S. elastomer technology. - Shymkent: "Alem", 2013.

3. Turenko S.V., Puchkov A.F., Kablov V.F., Spiridonova M.P. Fillers for rubbers. - Volgograd: VolgGTU, 2005.

4. Razmakhnin K.K., Khatkova A.N. Modification of the properties of zeolites in order to expand their areas of application // *Mining Information and Analytical Bulletin*. - 2011, No. 4. S. 246 ... 252.

5. Konysbek Zh.K., Kim M.E., Sakibaeva S.A., Orazymbetova A.O., Zhantasova U.S. Study of the influence of zeolite fillers on the properties of rubber // *Scientific works of SKSU named after M. Auezov*. - 2018, No. 3 (47). P.24...31.

6. Vasilyanova L.S., Lazareva E.A. Zeolites in ecology // *Science News of Kazakhstan*. - 2016, No. 1 (127). P.61...85.

7. Panova L.G. Fillers for polymeric composite materials. - Saratov.: SGTU, 2010.

8. Kornev A.E., Bukanov A.M., Sheverdyayev O.N. Technology of elastomeric materials. – M.: Chemistry, 2000.

9. Eskaraeva G.Z., Sakibaeva S.A., Belousov V.A. Modification of tire rubbers with natural zeolites // *Complex use of mineral raw materials*. - Almaty, 2000, No. 2. P. 85 ... 87.

10. Dzhakipbekov E., Sakibayeva S., Dzhakipbekova N., Tarlanova B., Sagitova G., Shingisbayeva Zh. The study of physical and chemical properties of water-soluble polymer reagents and their compatibility with antibiotics// *Rasayan Journal of Chemistry*. – Vol. 13, No. 3. P.1417...1423. July-September | 2020 ISSN: 0974-1496 | e-ISSN: 0976-0083 | CODEN: RJCABP

11. Dzhakipbekov E., Sakibayeva S., Dzhakipbekova N., Sagitova G., Bekzhigitova K., Shingisbayeva Zh. The investigation of physical and chemical properties of water solutions of polymers and their application in combination with drugs // *Rasayan Journal of Chemistry*. – Vol. 14, No. 1, 1-8 January – March, 2021 ISSN: 0974-1496/e-ISSN: 0976-0083. CODEN: RJCABP

12. Turebekova G.Z., Sagitova G.F., Alpamysova G.B., Zhapparbergenova E.B., Abilkhaimkyzy L., Sikhimbaeva M.T. The method of bonding rubber with textile cords made of synthetic fibers // *Izv. universities. Technology of the textile industry*. - 2020, No. 5. pp. 26...33.

Поступила 22.12.21.