

УДК 678

DOI: 10.35211/1990-5297-2025-5-300-92-97

Н. А. Кейбал, В. Ф. Каблов, В. Г. Кочетков, Д. А. Крюкова, К. Е. Якименко
**ПРИМЕНЕНИЕ ШУНГИТА В СОСТАВЕ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ
НА ОСНОВЕ ПОЛИХЛОРОПРЕНА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКОСТИ***

**Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета**

E-mail: keibal@mail.ru

В работе приведены результаты исследования клеевых композиций на основе полихлоропрена, содержащих в качестве модифицирующей добавки шунгит МК-2. Установлено, что шунгит повышает адгезионные свойства композиции, стойкость к термоокислительной деструкции, а также термостойкость клеевого соединения вулканизированных резин на основе различных каучуков.

Ключевые слова: полихлоропропеновый клей, адгезия, шунгит, термостойкость

© Кейбал Н. А., Каблов В. Ф., Кочетков В. Г., Крюкова Д. А., Якименко К. Е., 2025.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ и Администрации Волгоградской области в рамках научного проекта № 24-23-20082.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ВолгГТУ.

Современные клеи являются многокомпонентными системами. При этом модифицирующие добавки являются важными компонентами клеев, введение которых оказывает значительное воздействие на основные свойства клея и клеевых соединений, выполненных на его основе.

В настоящее время не ослабевает внимание к созданию полимерных композиционных материалов, модифицированных углеродными частицами [1].

Существенно возрос интерес к использованию природных минеральных наполнителей, содержащих двуокись кремния в сочетании с алюмосиликатами различных металлов (бенитоны, воллостаниты, шунгиты и др.) [2].

Шунгит представляет собой дисперсный порошок черного цвета. Основным компонентом данного минерального наполнителя является углерод, значительная часть которого напоминает молекулы сферической формы – фуллерены. Благодаря своему сетчато-шарообразному строению фуллерены оказались идеальными наполнителями [3].

Присутствие фуллереноподобных структур обуславливает большую концентрацию парамагнитных центров (1019 спин/г) в минерале. Значительная концентрация парамагнитных центров характеризует повышенную активность шунгита в окислительно-восстановительных реакциях, что делает перспективным его применение в полимерных материалах с целью повышения их стойкости к окислению, тепло- и термостойкости. Одно из основных достоинств шунгита заключается в том, что данный минерал полностью состоит из биполярных высокодисперсных частиц. Такое уникальное свойство минерала позволяет хорошо внедрять

шунгит в качестве модифицирующего компонента или наполнителя в разнообразные полимерные материалы [4].

Следствием высокой совместимости шунгитов со связующими является способность создавать высоконаполненные композиции, в том числе на основе каучуков.

Отличительной особенностью полихлоропренового клея марки 88СА является его универсальность. Однако низкая термоустойчивость (не более 50–60 °С) препятствует его применению для ответственных изделий, работающих в высокотемпературных условиях.

Области применения современных резинотехнических конструкционных изделий, в том числе клеевых конструкций, все чаще сопряжены с жесткими условиями эксплуатации – повышенные температуры, агрессивные среды и т. д. Это приводит к необходимости исследования и разработки способов увеличения прочности адгезионного соединения резины, в том числе за счет применения новых модифицирующих добавок в клеевых составах. При этом стойкость к термодеструкции и долговечность клеевых соединений также может зависеть от характера добавок и модифицирующих агентов.

Целью данной работы является исследование возможности применения шунгита МК-2 в качестве модифицирующей добавки в составе клея на основе полихлоропрена 88СА.

Экспериментальная часть

В работе использовали тонкомолотый минеральный порошок шунгит МК-2 (5 мкм) производства ООО «Карельская инвестиционная компания «РБК». Элементный состав шунгита представлен в табл. 1 и на рис. 1 [5].

Таблица 1

Элементный состав шунгита

Марка шунгита	Элемент, вес. %							
	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Fe
МК-2	45,96	25,34	0,70	3,05	21,57	0,91	2,04	0,44

В качестве подложек были использованы резины на основе СКИ-3, БНКС-28, СКЭПТ-40 и хлоропренового каучука (ХПК) стандартных рецептур.

Клеевые составы равномерно наносились на подложки в два слоя с последующим плотным прижатием образцов друг к другу. Затем поме-

щались под груз (2,5 кг) на 24 ч при комнатной температуре, нахлест составлял 1 см. Оценка прочности клеевого соединения резин проводилась методом сдвига по ОСТ 1 90331-82.

Стойкость к действию растворителя для клеевых пленок оценивалась по этилацетату.

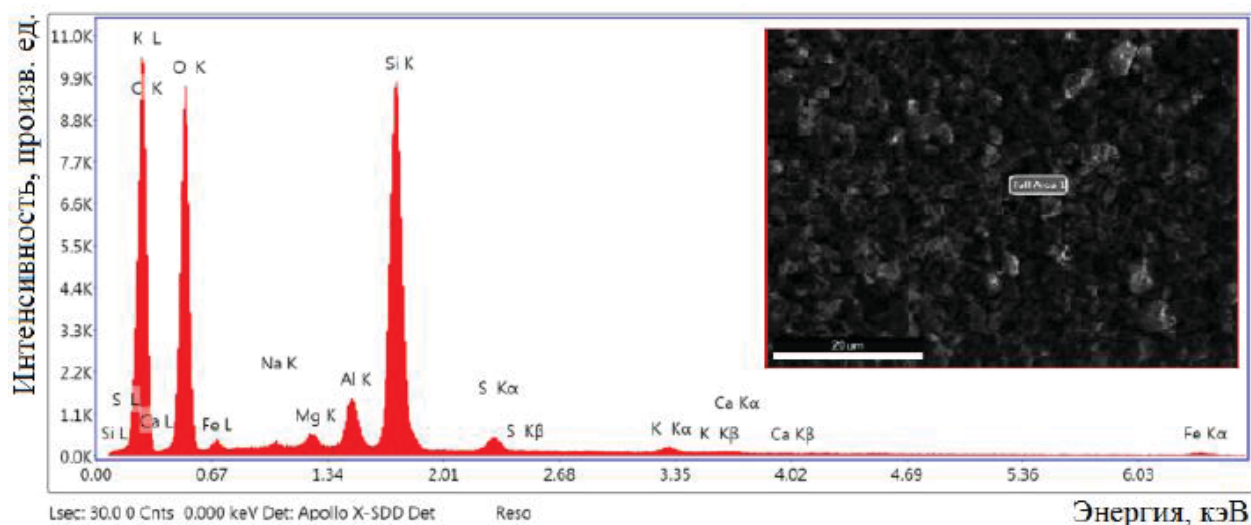


Рис. 1. Элементограмма шунгита МК-2

Устойчивость исследуемых клеевых пленок к термоокислительной деструкции оценивалась по величине коксового остатка (КО) после воздействия повышенных температур 300–500 °С. Время выдержки образцов составляло 30 мин.

Варьируя процентное содержание шунгита (0,1–3,0 % масс.) в составе клея, наблюдали изменение различных характеристик.

Обсуждение результатов

Одним из важнейших показателей для клеев является прочность клеевого соединения, которая определяется многими факторами: свойст-

вами клея, типом склеиваемых материалов, степенью шероховатости поверхности.

Оценка влияния содержания модифицирующей добавки на изменение прочности связи вулканизированных резин при склеивании клеем марки 88СА представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при добавлении шунгита МК-2 прочность клеевого соединения увеличивается, причем зависимость проявляет экстремальный характер. Наиболее ярко данный эффект замечен в резинах на основе хлоропренового каучука и СКИ-3, при этом удается повысить прочность клеевого соединения в среднем на 35–80 %.

Таблица 2

Влияние содержания шунгита МК-2 на показатели адгезионной прочности клеевого соединения резин

Тип подложки	Содержание шунгита МК-2, % (масс.)					
	0	0,1	0,3	0,5	1,0	3,0
	Прочность при сдвиге, МПа					
ХПК	1,33	1,35	1,37	1,80	1,45	1,40
СКИ-3	0,70	1,23	1,27	1,25	0,85	0,85
СКЭПТ-40	0,45	0,46	0,56	0,58	0,54	0,50
БНКС-28	0,83	0,85	0,88	1,05	0,99	0,89

Стойкость к действию растворителя для клеевых пленок представлено в табл. 3.

На основании результатов испытаний, представленных в табл. 3, видно, что введение в клеевые пленки шунгита МК-2 приводит к увеличению стойкости к действию этилацетата, тогда как контрольный образец, не содержащий шунгит, характеризуется приростом

массы. Полученные результаты можно объяснить широко известным структурирующим действием шунгита, учитывая специфику строения его частиц, в состав которых наряду с углеродом в различных модификациях, оксида кремния и силикатов, входит большое число других оксидов металлов, в том числе оксида цинка, магния [6].

Таблица 3

Стойкость клеевых пленок к действию химической среды

Тип растворителя	Образцы с разным содержанием шунгита, %				
	0	0,3	0,5	1,0	3,0
	Степень набухания, %				
Этилацетат	18,6	9,9	5,6	3,6	3,4

Таким образом, можно констатировать, что при введении шунгита в хлорсодержащие эластомеры в образующихся пленках возникает микрогетерогенная вулканизационная сетка, в которой между поверхностью частиц шунгита и каучуковой пленкой образуется сложная система лабильных ионных, координационно-ионных, ковалентных связей, структура которой еще недостаточно исследована [6].

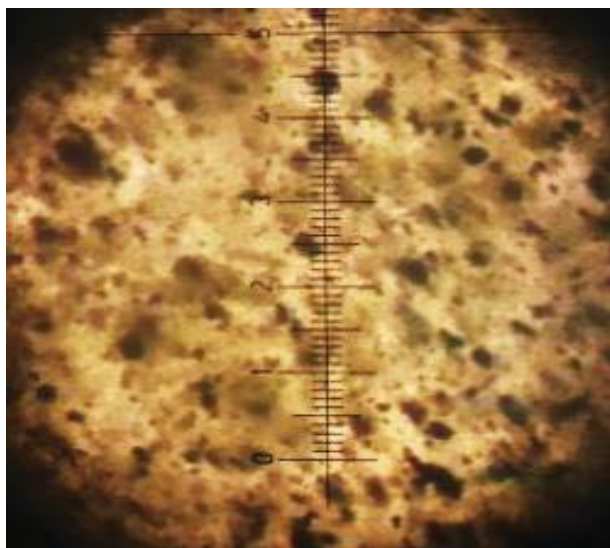


Рис. 2. Микрофотография пленки полихлоропропенового клея, содержащей шунгит МК-2 (50-кратное увеличение)

Важной технологической характеристикой для дисперсных модифицирующих добавок является равномерность их распределения в клеевой пленке. Указанный фактор, несомненно, будет влиять на однородность свойств клеевого соединения. Из полученной микрофотографии (рис. 2) видно, что агломераты шунгита МК-2 в пленке практически не образуются, частицы достаточно равномерно распределяются по клеевому составу.

Шунгит, как известно, обладает рядом неспецифических свойств: при воздействии на него повышенных температур (450–1100 °С) происходит вспучивание, сопровождающееся изменениями свойств. Вспученный шунгит обладает высокой термостойкостью, прочностью, огнестойкостью и отражающей способностью [7].

Ввиду того, что шунгит МК-2 обладает функцией термостабилизации представляло определенный интерес оценить его влияние на изменение термостойкости клеевого состава (табл. 4).

В ходе испытания было выявлено, что клеевая пленка увеличивается в объеме с образованием слоя, представляющего собой закоксовавшийся расплав негорючих веществ (минеральный остаток). С увеличением содержания шунгита МК-2 наблюдается очевидный рост коксового остатка, что связано с проявлением его антипиреющей функции.

Таблица 4

Исследование стойкости к термоокислительной деструкции клеевых пленок

Содержание шунгита МК-2, %	Температура, °С		
	300	400	500
	Время пиролиза 30 мин		
	Коксовый остаток, %		
0	87,5	57,9	19,5
0,1	88,5	63,1	22,5
0,3	90,0	66,4	26,5
0,5	91,6	66,1	27,4
1,0	91,7	70,1	27,8
3,0	92,0	75,2	27,8

При оценке стойкости к термоокислительной деструкции, установлено, что при $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ клеевая пленка начинает вспучиваться, а при $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ пиролиз протекает наиболее интенсивно. В целом, следует отметить, что введение шунгита МК-2 позволяет увеличить выход коксового остатка до 30–40 %.

Тем не менее, данный вид исследования клеевых пленок может только косвенно подтвердить изменение термостойкости клеевых составов. Важно было оценить способность клеевого соединения выдерживать повышенные температуры.

Поведение клеевых соединений при высокотемпературном воздействии обычно оценивается временем, в течение которого соединение способно выдерживать расчетную нагрузку [8].

Для проверки адгезионных свойств при повышенной температуре эксплуатации предварительно склеенные образцы помещали на 2 ч в термокамеру. По истечении указанного времени проводили оценку прочности клеевого соединения резин методом сдвига.

В качестве подложки для проведения оценки адгезионных свойств клеевых составов склеивания резин друг с другом при температуре эксплуатации были выбраны резины на основе СКЭПТ-40 (рис. 3), как наиболее термостойкие и резины на основе хлоропренового каучука (рис. 4) – обладающие максимальным сродством с клеевым составом.

При выборе содержания шунгита в клеевых составах исходили из полученных результатов прочности при сдвиге и коксовом остатке, описанных выше.

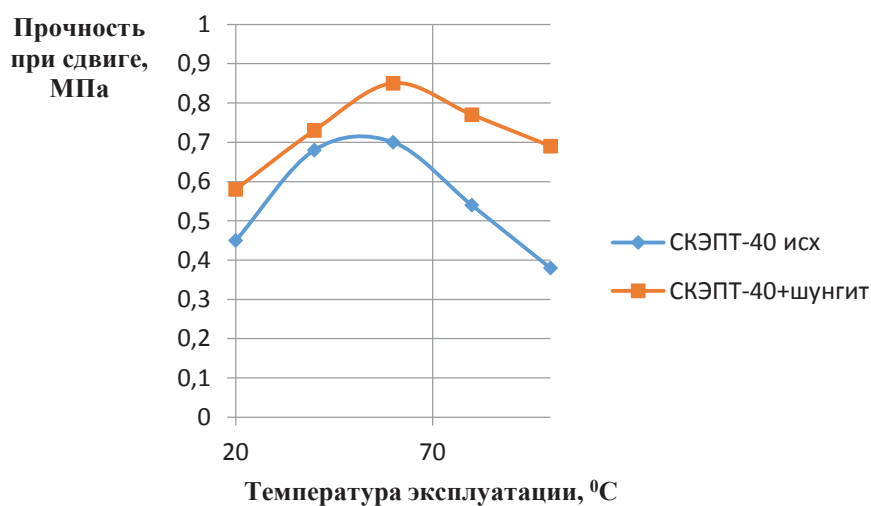


Рис. 3. Зависимость показателей прочности клеевого соединения резин на основе СКЭПТ-40 от температуры эксплуатации

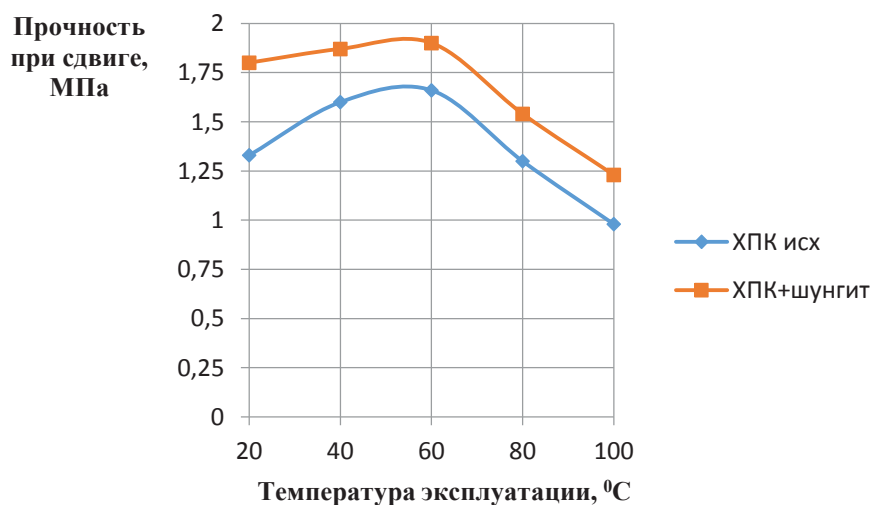


Рис. 4. Зависимость показателей прочности клеевого соединения резин на основе ХПК от температуры эксплуатации

С повышением температуры до 60 °С прочность клеевого соединения незначительно возрастает, что, по-видимому, связано с протеканием процесса термостатирования, который сопровождается дополнительным сшиванием клеевой пленки. При дальнейшем увеличении температуры начинаются процессы деструкции клеевой пленки и прочность клеевого крепления монотонно снижается. Тем не менее, клеевые соединения, содержащие шунгит МК-2, показывают более высокие прочностные показатели. Отмеченное позволяет говорить о способности модифицированной клеевой композиции сохранять удовлетворительные эксплуатационные свойства при температуре 80 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к существенному снижению адгезионных показателей клеевого соединения, а также потемнению цвета клеевой пленки, характерного для протекания процесса деструкции.

Таким образом, модифицирующая добавка шунгит МК-2 проявляет термостабилизирующие и адгезионные свойства в силу особенностей своей химической и физической структуры, и может быть рекомендована для улучшения свойств клеевых составов на основе полихлоропрена.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Большаков, В. А.* Исследование модификации шунгитом углепластика на основе эпоксидной матрицы / В. А. Большаков, Н. В. Антюфеева // Труды ВИАМ. – 2018. – № 3.
2. *Шашок, Ж. С.* Влияние шунгитовых наполнителей различных марок на технические свойства протекторных резин / Ж. С. Шашок [и др.] // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 1. – С. 84–87.
3. *Шаганов, О. Т.* Исследование поведения полиэтилена, наполненного шунгитом в условиях климатических воздействий / О. Т. Шаганов [и др.] // Вестник технологического университета. – 2016. – Т. 19, № 15. – С. 113–116.
4. *Ключникова, Н. В.* Влияние шунгита на эксплуатационные свойства полимерного композиционного материала / Н. В. Ключникова, А. О. Пискарева, К. А. Урванов, С. А. Гордеев, И. Генев // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2020. – № 2. – С. 96–105.

5. *Каблов, В. Ф.* Влияние фракционного состава шунгита и его комбинации с минеральными микро волокнами на свойства резин / В. Ф. Каблов, О. М. Новопольцева, Д. А. Крюкова, Н. С. Молчанский // Известия ВолгГТУ : научный журнал / ВолгГТУ. – Волгоград, 2021. – С. 52–55.

6. *Артамонова, О. А.* Изучение возможности применения «Карелита» (шунгита) в качестве вулканизирующего агента в резиновых смесях на основе полихлоропрена и хлорсульфированного полиэтилена / О. А. Артамонова, Л. И. Дурмиш-Оглы, Е. Э. Потапов, Б. А. Годунов, А. П. Бобров, Е. В. Сахарова // Каучук и резина. – 2010. – № 5. – С. 10.

7. *Загоруйко, Т. В.* Использование термостойких материалов на основе легких заполнителей для повышения огнестойкости строительных конструкций / Т. В. Загоруйко, В. Т. Перцев // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. – 2011. – № 1. – С. 29–31.

8. *Прохоров, В. Т.* Совершенствование технологии склеивания изделий из кожи: монография / В. Т. Прохоров, И. М. Мальцев, Е. И. Коваленко. – Шахты: ЮРГУЭС, 2002. – 345 с.

REFERENCES

1. *Bolshakov, V. A., Antyufeeva N.V.* Investigation of carbon fiber modification by shungite based on an epoxy matrix // Proceedings of VIAM. – 2018. – No. 3.
2. The influence of shungite fillers of various brands on the technical properties of tread rubbers / J.S. Shashok [et al.] // Bulletin of the Technological University. – 2016. – Vol. 19, No. 1. – Pp. 84–87.
3. Investigation of the behavior of polyethylene filled with shungite under climatic conditions / O.T. Shaganov [et al.] // Bulletin of the Technological University, 2016. – Vol. 19, No. 15. – Pp. 113–116.
4. The influence of shungite on the operational properties of a polymer composite material / Klyuchnikova N.V., Piskareva A.O., Urvanov K.A., Gordееv S.A., Genov I. // Bulletin of the BSTU named after V.G. Shukhov. – 2020. – No. 2. – Pp. 96–105.
5. The influence of the fractional composition of shungite and its combination with mineral microfibers on the properties of rubbers / Kablov V. F., Novopol'tseva O. M., Kryukova D. A., Molchansky N. S. // Izvestiya VolgSTU. – 2021. – Pp. 52–55.
6. *Artamonova, O. A.* Study of the possibility of using Karelite (shungite) as a vulcanizing agent in rubber mixtures based on polychloroprene and chlorosulfated polyethylene / O. A. Artamonova, Durmish-Ogly L.I., Potapov E.E., Godunov B.A., Bobrov A.P., Sakharova E.V. // Rubber and rubber. – 2010. – No. 5. – P. 10.
7. The use of heat-resistant materials based on light aggregates to increase the fire resistance of building structures / T.V. Zagoruiiko, V.T. Pertsev // Bulletin of the Voronezh Institute of GPS of the Ministry of Emergency Situations of Russia. – 2011. – No. 1. – Pp. 29–31.
8. *Prokhorov, V. T., Maltsev I.M., Kovalenko E.I.* Improving the technology of gluing leather products: Monograph. – Shakhty: YURGUES, 2002. – 345 p.

N. A. Keibal, V. F. Kablov, V. G. Kochetkov, D. A. Kryukova, K. E. Yakimenko

THE USE OF SHUNGITE IN ADHESIVE COMPOSITIONS BASED ON POLYCHLOROPRENE TO INCREASE HEAT RESISTANCE

**Volga Polytechnic Institute (branch)
Volograd State Technical University**

Abstract. The paper presents the results of a study of adhesive compositions based on polychloroprene containing shungite МК-2 as a modifying additive. It has been shown that shungite increases the adhesive properties of the composition, resistance to thermal and oxidative degradation, as well as the heat resistance of the adhesive compound of rubbers.

Keywords: polychloroprene glue, adhesion, shungite, heat resistance