

## Влияние концентрации карбоната кальция на механические свойства полимерных материалов на основе бутилкаучука

А. А. Фокин<sup>1</sup>, О. И. Тарасова<sup>2</sup>, Ю. В. Юркин<sup>3</sup>

<sup>1</sup>аспирант кафедры строительных конструкций и машин, Вятский государственный университет.

Россия, г. Киров. E-mail: aleksandr\_fokin93@mail.ru

<sup>2</sup>ассистент кафедры строительных конструкций и машин, Вятский государственный университет.

Россия, г. Киров. E-mail: tarasovaolga63@vyatsu.ru

<sup>3</sup>кандидат технических наук, заведующий кафедрой строительных конструкций и машин, Вятский государственный университет. Россия, г. Киров. E-mail: yurkin@vyatsu.ru

**Аннотация.** В настоящее время большая часть герметизирующих, вибропоглощающих, некоторые защитные материалы в строительной области являются полимерными композитными материалами. Данная статья направлена на изучение влияния концентрации карбоната кальция на прочностные характеристики композиционных материалов на основе бутилкаучука. В работе приведен анализ и сделаны выводы на основе экспериментальных данных, отражающих зависимость количества наполнителя и изменения механических свойств полимера. Отмечено, что при увеличении объемной доли наполнителя в композите растет когезионная прочность, а с увеличением объемной доли пластификатора – адгезионная прочность. Следовательно, содержание наполнителя в полимерном композите должно быть оптимальным как с точки зрения возможности его переработки, так и с точки зрения влияния его на эксплуатационные характеристики полимера. С помощью выявленных закономерностей удалось определить оптимальную концентрацию наполнителя и масла, при которой композит имеет прочность при отслаивании не менее 600 Н/м, характер отрыва – когезионный, отсутствие миграции пластификатора.

**Ключевые слова:** бутилкаучук, наполнитель, адгезионные и когезионные свойства смеси, концентрация.

### Введение

Современное строительство невозможно представить без использования герметизирующих, вибропоглощающих, шумопоглощающих, защитных материалов. С каждым годом к ним повышаются требования по эксплуатационным свойствам, обеспечение которых возможно путем подбора сырьевых материалов и технологических параметров производства. В большинстве своем эти изделия изготавливаются из полимерных композитов.

Значительное изменение имеющихся у материала свойств и придание ему новых характеристик возможно за счет введения так называемых модифицирующих добавок, которые наряду с эксплуатационными изменяют и технологические свойства, облегчая переработку материала в изделие при снижении производственных затрат. Большими перспективами в области модификации свойств обладают полимеры и материалы на их основе. Это связано с большим разнообразием видов полимеров, которые отличаются друг от друга свойствами и хорошей совместимостью полимеров с различными модифицирующими добавками.

В свою очередь среди материалов на основе полимеров наибольший интерес в плане дальнейшей модификации и возможностей широкого использования представляют полимерные композиционные материалы (ПКМ). Основу ПКМ составляют полимерные связующие, в которые для модификации их свойств вводят различные добавки, облегчающие их переработку, повышающие стойкость к различным видам деструкции и горению. Одними из добавок, в наибольшей степени изменяющих свойства полимерного связующего, являются наполнители. Кроме того, наполнители в отличие от других добавок не образуют со связующим однородного материала, а распределяются в нем в виде обособленных частей отдельной фазы [1].

Бутилкаучук как основа для ПКМ хорошо зарекомендовал себя благодаря выдающейся газо-, паронепроницаемости, высокой кислото-, щелочестойкости.

Как правило, полимер сочетается с пластификатором и наполнителем, что позволяет получать материалы с разными эксплуатационными свойствами. Пластификаторы и наполнители способны оказывать разнообразное воздействие на полимеры. Эти материалы должны обладать определенными свойствами, такими как прочность, морозостойкость, долговечность, демпфирующая способность, водонепроницаемость, адгезия. Значительное влияние на свойства композита оказывает также и пластификатор. Его вводят в полимер для снижения вязкости и улучшения обрабатываемости. Пластификаторы повышают гибкость цепей полимера в результате снижения силы сцепления между ними [2].

В композициях на основе неполярных каучуков, как правило, используются пластификаторы нефтяного происхождения, которые направлены на улучшение технологических и эластических свойств, повышение морозостойкости и клейкости, снижение вязкости, позволяющее повысить содержание наполнителей и, как следствие, снизить стоимость готового герметика [3].

Наиболее подходящими для неполярных каучуков являются такие пластификаторы, как индустриальное и вазелиновое масло [4].

В работах Р. Ю. Галимзяновой с соавторами изучено влияние пластификаторов [5] на свойства композитов на основе синтетических каучуков. В работе [6] коллективом авторов показаны физико-механические свойства высоконаполненных композиций на основе синтетических каучуков. Установлено, что при содержании наполнителей в области 40% (по объему) наблюдается максимальная адгезионная прочность к таким материалам, как сталь, дюралюминий, стекло.

#### Цель исследования

Исследование влияния количества карбоната кальция (наполнителя) на механические свойства полимерной смеси на основе бутилкаучука.

#### Задачи исследования

- 1) Изучить влияние количества наполнителя на изменение прочности при отслаивании.
- 2) Изучить влияние количества наполнителя на изменение прочности при отрыве.
- 3) Проанализировать, как изменяется пенетрация и плотность при изменении количества наполнителя в полимерной смеси.

#### Ведущий подход

Материалы. В качестве основы для полимерного композиционного материала использован бутилкаучук БК-1675Н ТУ 38-303103-93 (СИБУР, Россия). Пластификатор – индустриальное масло И-40 ГОСТ 20799-88 (Роснефть, Россия). Мел технический марки КМ-1 (ОАО «Стройматериалы», РФ), средний диаметр частиц – не более 45 мкм, ТУ 5743-001-54653514-05. В качестве агента липкости использована алкилфенол-формальдегидная смола SP-1045 («SI Group», France). Составы и марки изученных композитов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Составы и марки изученных композитов

	Объемная доля, %			Массовая доля, г		
	БК-1675Н	И-40	Мел	БК-1675Н	И-40	Мел
БМ4М30	42	28	30	27,6	18	54,4
БМ4М40	36	24	40	21,2	13,8	65
БМ4М50	30	20	50	16	10,4	73,6
БМ5М30	35	35	30	23	22,5	54,5
БМ5М40	30	30	40	17,7	17,3	65
БМ5М50	25	25	50	13,4	13,1	73,6
БМ6М30	28	42	30	18,4	27	54,5
БМ6М40	24	36	40	14,1	20,7	65,1
БМ6М50	20	30	50	10,7	15,7	73,7

Марка БМ4М30 означает: соотношение бутилкаучук/пластификатор в полимерной смеси – 60/40, соотношение матрица/наполнитель – 70/30.

Для пересчета объемных долей в массовые применялся удельный вес ингредиентов, составляющий для БК-1675Н – 0,92 г/см<sup>3</sup>; И-40 – 0,90 г/см<sup>3</sup>; мел (карбонат кальция) – 2,54 г/см<sup>3</sup>.

Полимерные смеси изготавливали с помощью лабораторного смесителя периодического действия с тангенциальными роторами. Полимер смешивали с пластификатором, затем добавляли наполнитель. Замес производили в течение 20 минут. Затем его прокатывали на машине прокатного стана до однородной толщины материала.

Методы. Определение прочности связи с металлом при отрыве определяли в соответствии с ГОСТ 24025-80 «Мастика невысыхающая 51-Г-7».

Определение прочности связи с металлом при отслаивании определяли по ГОСТ 21981-76 «Герметики. Метод определения прочности связи с металлом при отслаивании». При испытаниях отмечали характер разрушения образцов:



– разрушение произошло по границе герметик-металл (адгезионный);



– разрушение произошло между сеткой и герметиком (условно когезионный);



– разрушение произошло по герметику (когезионный).

Определение пенетрации, плотности производили согласно ГОСТ 25945-98 «Материалы и изделия полимерные строительные герметизирующие нетвердеющие. Методы испытаний».

### Результаты исследований, их обсуждение

Бутилкаучук обладает низкой липкостью и для обеспечения адгезии к металлу его необходимо пластифицировать. У образцов с объемным содержанием масла 40% проявляются наивысшие прочностные характеристики как при отслаивании, так и при отрыве. При дальнейшем увеличении содержания масла до 50 и 60% – прочность образцов снижается. Это говорит о снижении когезионной прочности материала (при увеличении доли пластификатора когезионная прочность падает). Однако стоит отметить, что у образца БМ4М50 наблюдаются самая низкая прочность при отрыве, среди образцов такой же наполненности (БМ5М50, БМ6М50). Дело в том, что данная смесь оказалась перенасыщенной наполнителем и потеряла адгезионные свойства.

Увеличение содержания наполнителя снижает прочностные характеристики у систем БМ4 и БМ5 и характер разрушения меняется с когезионного на адгезионный (БМ4М50) и условно когезионный (БМ5М50). Но для системы БМ6 с концентрации наполнителя в 40% наблюдается увеличение прочности и когезионный характер разрушения при любой концентрации наполнителя (рис. 1).

Увеличение содержания пластификатора повышает пенетрацию, а увеличение концентрации наполнителя снижает ее. Увеличение содержания пластификатора незначительно, но снижает плотность композита (плотность БК и масла близки по значению), но увеличение доли наполнителя заметно увеличивает плотность смеси (для всех полимерных смесей закон изменения плотности универсален) (рис. 2).

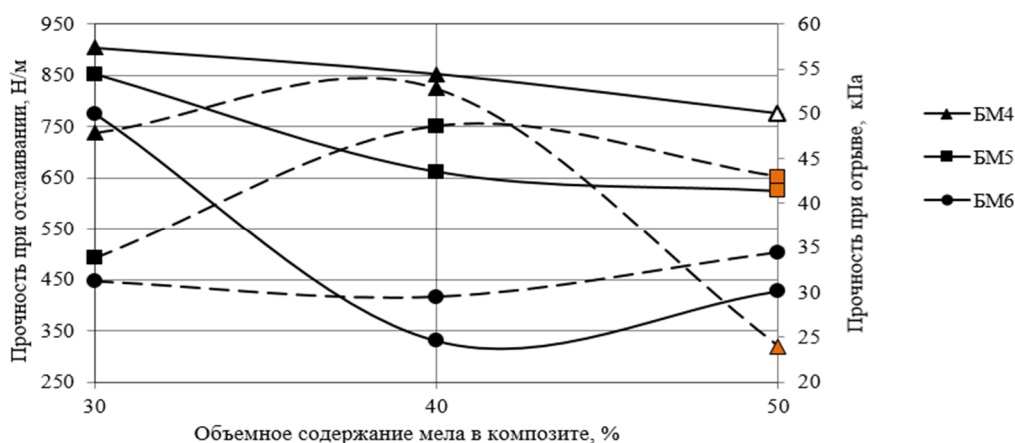


Рис. 1. Изменение прочности связи с металлом при отслаивании и при отрыве в зависимости от объемного содержания мела в полимерной смеси, % (сплошная линия – прочность при отслаивании; пунктирная – прочность при отрыве)

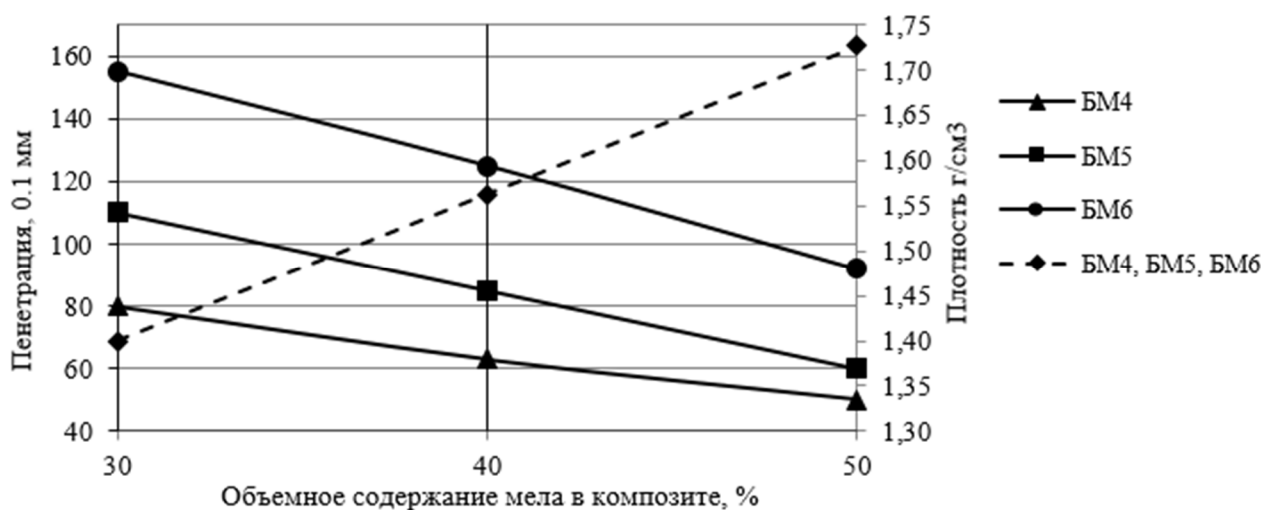


Рис. 2. Изменение пенетрации и плотности полимерной смеси в зависимости от объемного содержания мела, % (сплошная линия – пенетрация; пунктирная – плотность).

Проанализировав данные испытаний, можно выявить границы оптимальной концентрации наполнителя и пластификатора. Смеси БМ6М50, БМ6М40 показали прочность при отслаивании ниже предельно допустимой (600 Н/м); смеси БМ5М50, БМ4М50 дают адгезионный характер отрыва, что также недопустимо. Приняв во внимание условия максимального объемного содержания наполнителя (для более низкой стоимости), следует порекомендовать полимер с содержанием пластификатора (для системы полимер/пластификатор) и наполнителя (для системы матрица/наполнитель) от 40 до 45% по объему. Все образцы выдержали испытания на миграцию пластификатора.

#### Выводы

Эта работа была проведена для исследования влияния количества карбоната кальция на механические свойства полимеров на основе бутилкаучука. Экспериментальным путем установлена зависимость изменения прочностных и реологических характеристик полимерной смеси от концентрации наполнителя.

1. Установлено, что наивысшая прочность при отрыве и отслаивании наблюдается у образцов с наименьшим содержанием пластификатора – 40% (за исключением смеси БМ4М50).

2. Установлено, что увеличение содержания наполнителя снижает прочностные характеристики для систем БМ4 и БМ5 и вызывает изменение характера разрушения с когезионного на адгезионный/условно адгезионный. Но для системы БМ6 повышение концентрации наполнителя увеличивает прочность и характер разрушения остается везде когезионный.

3. Установлено, что по мере увеличения наполненности полимера его плотность повышается, а пенетрация снижается. Интересно отметить, что закон изменения пенетрации с увеличением наполненности схож в первом приближении с законом изменения прочности. Следовательно, пенетрация может являться косвенным показателем прочности полимерной смеси.

#### Список литературы

1. Колосова А. С., Сокольская М. К., Виткалова И. А., Торлова А. С., Пикалов Е. С. Наполнители для модификации современных полимерных композиционных материалов // *Фундаментальные исследования*. 2017. № 10-2. С. 290–295.

2. Чжао Ванг Юэ Хан, Син Чжан Чжао Хуэй Хуан, Чжан Лицзюнь Пластифицирующий эффект трансгенного соевого масла I на этилен-пропилен-диенового мономера (ЭПДМ) как заменитель парафинового масла // *Полимер*. 2013. С. 4457–4463.

3. Корнев А. Е. Технология эластомерных материалов / А. Е. Корнев, А. М. Буканов, О. Н. Шевердяев. М.: Эксим, 2000. 128 с.

4. Муртазина Л. И., Гарифуллин А. Г., Никульцев И. А., Галимзянова Р. Ю., Хакимуллин Ю. Н. и др. Регулирование свойств не отверждаемых герметиков на основе этилен-пропилен-диенового каучука пластификаторами // *Вестник казанского технологического университета*. 2014. Вып. 9. С. 119–122.

5. Галимзянова Р. Ю., Хакимуллин Ю. Н., Никульцев И. А. и др. Неотверждаемые герметики высокого наполнения на основе этиленпропилендиенового каучука // *Вестник казанского технологического университета*. 2013. Вып. 24. С. 71–73.

## Influence of calcium carbonate concentration on the mechanical properties of polymer materials based on butyl rubber

A. A. Fokin<sup>1</sup>, O. I. Tarasova<sup>2</sup>, Y. V. Yurkin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>post-graduate student of the Department of building structures and machines, Vyatka State University. Russia, Kirov. E-mail: aleksandr\_fokin93@mail.ru

<sup>2</sup>assistant of the Department of building structures and machines, Vyatka State University. Russia, Kirov. E-mail: tarasovaolga63@vyatsu.ru

<sup>3</sup>PhD of technical sciences, head of the Department of building structures and machines, Vyatka State University. Russia, Kirov. E-mail: yurkin@vyatsu.ru

**Abstract.** Currently, most of the sealing, vibration absorbing materials and some protective materials in the construction field are polymer composite materials. This article aims to study the effect of calcium carbonate concentration on the strength characteristics of composite materials based on butyl rubber. The paper presents an analysis and conclusions based on experimental data reflecting the dependence of the amount of filler and changes in the mechanical properties of the polymer. It is noted that with an increase in the volume fraction of the filler in the composite, the cohesive strength increases, and with an increase in the volume fraction of the plasticizer – the adhesive strength increases. Therefore, the content of the filler in the polymer composite should be optimal both in terms of the possibility of its processing, and in terms of its impact on the performance of the polymer. With the help of the revealed regularities, it was possible to determine the optimal concentration of filler and oil, in which the composite has a strength of at least 600 N/m, the nature of the separation is cohesive, there is no migration of the plasticizer.

**Keywords:** butyl rubber, filler, adhesive and cohesive properties of the mixture, concentration.

### References

1. Kolosova A. S., Sokol'skaya M. K., Vitkalova I. A., Torlova A. S., Pikalov E. S. *Napolniteli dlya modifikatsii sovremennyh polimernyh kompozitsionnyh materialov* [Fillers for the modification of advanced polymeric composite materials] // *Fundamental'nye issledovaniya – Fundamental research*. 2017, No. 10-2, pp. 290–295.
2. ChzhaoVangYue Han, Sin Chzhan Chzhaohuej Huan, Chzhan Litsyun` *Plastifitsiruyushchij effekt transgennogo soevogo masla I na etilen-propilen-dienovogo monomera (EPDM) kak zamenitel` parafinovogo masla* [Plasticizing effect of transgenic soy oil I on ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) as a substitute for paraffin oil] / *Polimer – Polymer*. 2013, pp. 4457-4463.
3. Kornev A. E. *Tehnologiya elastomernyh materialov* [Technology of elastomeric materials] /A. E. Kornev, A. M. Bukanov, O. N. Sheverdyayev. M. Eksim. 2000. P. 128.
4. Murtazina L. I., Garifullin A. G., Nikul'tsev I. A., Galimzyanova R. YU., Hakimullin YU. N. et al. *Regulirovanie svojstv neotverzhdaemyh germetikov na osnove etilen-propilen-dienovogo kauchuka plastifikatorami* [Regulation of the properties of non-hardenable sealants based on ethylene-propylene-diene rubber plasticizers]. *Vestnik kazanskogo tehnologicheskogo universiteta – Herald of Kazan Technological University*. 2014, issue. 9, pp. 119–122.
5. Galimzyanova R. YU., Hakimullin YU. N., Nikul'tsev I. A. et al. *Neotverzhdaemye germetiki vysokogo napolneniya na osnove etilenpropilendienovogo kauchuka* [Unhardened high filling sealants based on ethylene propylene diene rubber]. *Vestnik kazanskogo tehnologicheskogo universiteta – Herald of Kazan Technological University*. 2013, issue 24, pp. 71–73.