

<http://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-4-86-92>

УДК 547.54; 583

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДИСПЕРГИРОВАННОГО ШУНГИТА В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ИНГИБИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Е. В. ВОРОБЬЁВА¹⁺, Е. Н. ВОЛНЯНКО², Я. МАЦУТКЕВИЧ³

¹Гомельский государственный университет имени Ф. Скорины, ул. Советская, 104, 246019, г. Гомель, Беларусь

²Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси, ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

³Вильнюсский университет, Саулетеке ал., 3, LT-10257, г. Вильнюс, Литва

Цель работы — исследование окислительной стойкости полимерного композиционного материала (ПКМ), содержащего полиэтилен, диспергированный шунгит, антиоксидант аминного или фенольного типа.

Исследовали пленки, полученные методом термического прессования, из ПКМ на основе полиэтилена высокой плотности, содержащего диспергированный шунгит с размером частиц 0,01–1,00 мкм и антиоксидант фенольного типа ирганокс 1010 или антиоксидант аминного типа неозон Д. Образцы окисляли при температуре 150 °С. Степень окисления ПКМ оценивали методом ИК-спектроскопии по накоплению в них карбонильных групп, используя для этого оптическую плотность полосы поглощения 1720 см⁻¹, аналитической являлась полоса 1465 см⁻¹. Индукционный период окисления (ИПО) образцов определяли по кинетическим зависимостям накопления карбонильных групп.

Установлено, что диспергированный шунгит неоднозначно влияет на термоокислительные свойства ПКМ, проявляя при разных концентрациях различную каталитическую активность. Показано, что длительность ИПО обусловлена химической природой антиоксиданта. Также на стойкость ПКМ к окислению влияет термическая обработка диспергированного шунгита (при 650–700 °С). Введение термообработанного наполнителя даже в небольших количествах, от 1 мас.%, приводит к резкому снижению термоокислительных свойств ПКМ, содержащих антиоксидант фенольного типа ирганокс 1010: ИПО экспериментальных ПКМ сравним с ИПО неингибированных образцов.

Термообработанный наполнитель становится инертным к процессу окисления при использовании аминного антиоксиданта в составе ПКМ. При этом термоокислительные свойства ПКМ существенно не изменяются.

Ключевые слова: диспергированный шунгит, термообработка, антиоксидант, термоокислительные свойства композита, ИК-спектроскопия.

FEATURES OF THE USE OF DISPERSED SHUNGITE AS A FILLER FOR INHIBITED POLYETHYLENE

E. V. VOROBYOVA¹⁺, E. N. VOLNIANKO², J. MACUTKEVIC³

¹Francisk Skorina Gomel State University, Sovetskaya St., 104, 246019, Gomel, Belarus

²V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus

³Vilnius University, Sauletekio Al., 3, LT-10257, Vilnius, Lietuva

The aim of this work is to study the oxidation resistance of a polymer composite material (PCM) con-

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: evorobyova@gsu.by

taining polyethylene, dispersed shungite, an amine or phenolic type antioxidant.

We studied films obtained by thermal pressing from PCM based on high-density polyethylene containing dispersed shungite with a particle size of 0.01–1.00 μm and an antioxidant of the phenolic type Irganox 1010 or an antioxidant of the amine type Neozone D. The samples were oxidized at a temperature of 150 °C. FROM. The oxidation state of PCM was estimated by IR spectroscopy by the accumulation of carbonyl groups in them, using for this the optical density of the absorption band at 1720 cm^{-1} , the analytical band was at 1465 cm^{-1} . The induction period of oxidation (IPO) of the samples was determined from the kinetic dependences of the accumulation of carbonyl groups.

It has been established that dispersed shungite has an ambiguous effect on the thermooxidative properties of PCM, exhibiting different catalytic activity at different concentrations. It was shown that the duration of IPO is determined by the chemical nature of the antioxidant.

Thermal treatment of dispersed shungite (at 650–700 °C) also affects the resistance of PCM to oxidation. The introduction of a heat-treated filler, even in small amounts, from 1 wt.%, leads to a sharp decrease in the thermooxidative properties of PMA containing the phenolic antioxidant Irganox 1010. The IPO of experimental PCM is comparable to the IPO of uninhibited samples.

The heat-treated filler becomes inert to the oxidation process when an amine antioxidant is used. The thermooxidizing properties of PCM do not change significantly.

Keywords: dispersed shungite, heat treatment, antioxidant, thermo-oxidative properties of a composite, IR spectroscopy.

Поступила в редакцию 16.11.2020

© Е. В. Воробьёва, Е. Н. Волнянко, Я. Мацуткевич, 2020

Для приобретения полного текста статьи, обращайтесь в [редакцию журнала](#)
Full text of articles can be purchased from the editorial office

Адрес редакции: ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь
Телефон/факс: +375 (232) 34 06 36 / 34 17 11

Address: Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus
Phone: +375 (232) 34 06 36. Fax: +375 (232) 34 17 11

E-mail: polmattex@gmail.com
Web: <http://mpri.org.by/izdaniya/pmt/>

Образец цитирования:

Воробьёва Е. В., Волнянко Е. Н., Мацуткевич Я. Особенности применения диспергированного шунгита в качестве наполнителя для ингибированного полиэтилена // Полимерные материалы и технологии. 2020. Т. 6, № 4. С. 86–92. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-4-86-92>

Citation sample:

Vorob'eva E. V., Volnyanko E. N., Matsutkevich Ya. Osobennosti primeneniya dispergirovannogo shungita v kachestve napolnitelya dlya ingibirovannogo polietilena [Features of the use of dispersed shungite as a filler for inhibited polyethylene]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2020, vol. 6, no. 4, pp. 86–92. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-4-86-92>

Литература

1. Ключникова Н. В., Пискарева А. О., Урванов К. А., Гордеев С. А., Генев И. Влияние шунгита на эксплуатационные свойства полимерного композиционного материала // Вестник БГТУ имени В. Г. Шухова. 2020. № 2. С. 96–105. doi: 10.34031/2071-7318-2020-5-2-96-105
2. Шаганов О. Т., Янов В. В., Зенитова Л. А. Исследование поведения полиэтилена, наполненного шунгитом в условиях климатических воздействий // Вестник технологического университета. Казань, 2016. Т. 19, № 15. С. 113–116.
3. Рожкова Н. Н., Емельянова Г. И., Горленко Л. Е., Лунин В. В. Шунгитовый углерод и его модифицирование // Российский химический журнал. 2004. Т. 48, № 5. С. 107–115.
4. Горохова М. Н., Лебедев К. С., Платонов В. В. Особенности химического состава шунгита Карельского Заонежья // Известия

- Тулского государственного университета. Естественные науки. 2014. Вып. 1, ч. 2. С. 236–240.
5. Шанина С. Н., Голубев Е. А. Аминокислоты в шунгитах Карелии // Геохимия. 2010. № 9. С. 972–987.
 6. Бискэ Н. С. Биогенные микроструктуры в шунгитовых породах Карелии // Труды Карельского научного центра Российской академии наук. 2017. № 2. С. 96–110. doi: 10.17076/geo318
 7. Горбаткина Ю. А., Тимофеева В. А., Зархина Т. С., Соловьева А. Б., Кедрина Н. Ф., Рожкова Н. Н. Адгезионные свойства композиций полипропилена с обработанным шунгитовым наполнителем // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2005. Т. 47, № 10. С. 1812–1821.
 8. Дубникова И. Л., Кедрина Н. Ф., Соловьева А. Б., Тимофеева В. А., Рожкова Н. Н., Ерина Н. А., Зархина Т. С. Влияние природы наполнителя на кристаллизацию и механические свойства наполненного полипропилена // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2003. Т. 45, № 3. С. 468–475.
 9. Данилова-Третьяк С. М., Евсеева Л. Е., Кравцевич А. В., Лещенко В. Г., Николаева К. В., Рожкова Н. Н., Шашура Л. И. Влияние концентрации наполнителя и типа матрицы на свойства термопластов, наполненных наночастицами шунгита // Инженерно-физический журнал. 2020. Т. 93, № 2. С. 416–423.
 10. Ленартович Л. А., Прокопчук Н. Р., Шкодич В. Ф. Тепловое старение наполненных стабилизированных композиций (обзор) // Вестник технологического университета. Казань, 2015. Т. 18, № 9. С. 41–48.
 11. Lin D. G., Vorobyova E. V., Sharovalov V. M. Influence of Chemically Inert Fillers on the Efficiency of Polyethylene Inhibition by Antioxidants // Russian Journal of Applied Chemistry, 2014, vol. 87, no. 7, pp. 966–973.
 12. Лин Д. Г., Воробьева Е. В., Шаповалов В. М. Термоокислительная стабилизация полимерных композитов, содержащих дисперсные наполнители на основе металлов (обзор) // Материалы. Технологии. Инструменты. 2013, № 1. С. 36–45.
 13. Патент 2448899 РФ, МПК С 01 В 31/00, С 09 С 1/44. Способ переработки шунгита / Рожков С. С., Рожкова Н. Н.; патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт геологии Карельского научного центра Российской академии наук; N 2010133024/05; заявл. 05.08.2010; опубл. 10.02.2012. 7 с.
 14. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул: пер. с англ. М.: Иностранная литература, 1963. 590 с.
 15. Шишелова Т. И., Созинова Т. В., Коновалова А. Н. Практикум по спектроскопии. Вода в минералах: учебное пособие для студентов вузов. М.: Академия естествознания, 2010. 88 с.
 16. Холодкович С. В., Березкин В. И., Давыдов В. Ю. Особенности структуры и температурная стойкость шунгитового углерода к графитации // Физика твердого тела. 1999. Т. 41, № 8. С. 1412–1415.
 17. Бобкова Н. М. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учебник. Минск: Вышэйшая школа, 2007. 301 с.
 18. Мосин О. В., Игнатов И. Состав и структурные свойства добываемого в России природного фуллереносодержащего минерала шунгита // Наноинженерия. 2012. № 12. С. 17–23.
 19. Суханов Л. А. Исследование закономерностей распределения природных фуллеренов в шунгитах нижнего протерозоя Карелии: дис. ... кандидата геолого-минералогических наук: 25.00.09. Санкт-Петербург, 2003. 131 с.
 20. Аксенова В. В., Никонова Р. М., Ладьянов В. И. Термическое разрушение фуллеренов на воздухе // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т. 13, № 2. С. 232–237.
 21. Луговская, И. Г. Теоретическое и экспериментальное обоснование использования шунгитовых пород для очистки техногенных растворов и газовых выбросов: автореферат дис. ... кандидата технических наук: 25.00.36. Москва, 2001. 22 с.
 22. Шалимов А. С., Ковалевский В. В., Обрезков О. Н., Ярославцев А. Б. Сорбционные свойства шунгита // Неорганические материалы. 2004. Т. 40, № 4. С. 430–434.
 23. Патент 2060817 РФ, В01J20/30, В01J20/02. Способ модифицирования природного сорбента шунгита / Господинов Д. Г., Пронин В. А., Шкарин А. В.; патентообладатель Новосибирский государственный научно-инженерный центр «Экогеология». N 93047794/26; заявл. 13.10.1993; опубл. 10.05.1996.

References

1. Klyuchnikova N. V., Piskareva A. O., Urvanov K. A., Gordeev S. A., Genov I. Vliyanie shungita na ekspluatatsionnye svoystva polimernogo kompozitsionnogo materiala [Influence of shungite on performance properties of polymeric composite material]. *Vestnik BGTU imeni V. G. Shukhova* [Bulletin of V. G. Shukhov BGTU], 2020, no. 2, pp. 96–105. doi: 10.34031/2071-7318-2020-5-2-96-105
2. Shaganov O. T., Yanov V. V., Zenitova L. A. Issledovanie povedeniya polietilena, napolnennogo shungitom v usloviyakh klimaticheskikh vozdeystviy [Investigation of the behavior of polyethylene filled with shungite under climatic conditions]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Herald of Technological University]. Kazan', 2016, vol. 19, no. 15, pp. 113–116.
3. Rozhkova N. N., Emel'yanova G. I., Gorlenko L. E., Lunin V. V. Shungitovyy uglerod i ego modifitsirovanie [Shungite carbon and its modification]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal* [Russian Journal of General Chemistry], 2004, vol. 48, no. 5, pp. 107–115.
4. Gorokhova M. N., Lebedev K. S., Platonov V. V. Osobennosti khimicheskogo sostava shungita Karelskogo Zaonezh'ya [Thereuliarities of chemical compound of schungit of Karelia's Zaonej'e]. *Izvestiya Tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Estestvennye nauki* [News of the Tula state university. Natural sciences], 2014, is. 1-2, pp. 236–240.
5. Shanina S. N., Golubev E. A. Aminokisloty v shungitakh Karelii [Amino acids in the Karelian shungites]. *Geokhimiya* [Geochemistry International], 2010, no. 9, pp. 972–987.
6. Biske N. S. Biogennye mikrostruktury v shungitovykh porodakh Karelii [Biogenic microstructures in shungite rocks of Karelia]. *Trudy Karelskogo nauchnogo tsentra RAN* [Proceedings of the Karelian scientific center RAS], 2017, no. 2, pp. 96–110. doi: 10.17076/geo318
7. Gorbatkina Yu. A., Timofeeva V. A., Zarkhina T. S., Solov'eva A. B., Kedrina N. F., Rozhkova N. N. Adgezionnye svoystva kompozitsiy polipropilena s obrabotannym shungitovym napolnitelem [Adhesive Behavior of Polypropylene-Treated Shungite Filler Composites]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A* [Polymer Science: Series A – Polymer Physics], 2005, vol. 47, no. 10, pp. 1812–1821.
8. Dubnikova I. L., Kedrina N. F., Solov'eva A. B., Timofeeva V. A., Rozhkova N. N., Erina N. A., Zarkhina T. S. Vliyanie prirody napolnitelya na kristallizatsiyu i mekhanicheskie svoystva napolnennogo polipropilena [The Effect of Filler Nature on the Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Filled Polypropylene]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A* [Polymer Science: Series A – Polymer Physics], 2003, vol. 45, no. 3, pp. 468–475.
9. Danilova-Tret'yak S. M., Evseeva L. E., Kravtsevich A. V., Leshchenko V. G., Nikolaeva K. V., Rozhkova N. N., Shashura L. I. Vliyanie kontsentratsii napolnitelya i tipa matritsy na svoystva termoplastov, napolnennykh nanochastitsami shungita [Influence of the concentration of the filler and of the type of matrix on the properties of thermoplastics filled with shungite nanoparticles]. *Inzhenerno-fizicheskiy zhurnal* [Journal of Engineering Physics and Thermophysics], 2020, vol. 93, no. 2, pp. 416–423.
10. Lenartovich L. A., Prokopchuk N. R., Shkodich V. F. Teplovое старение napolnennykh stabilizirovannykh kompozitsiy (obzor) [Thermal aging filled with stabilized compositions (review)]. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Herald of Technological University]. Kazan', 2015, vol. 18, no. 9, pp. 41–48.

11. Lin D. G., Vorobyova E. V., Shapovalov V. M. Influence of Chemically Inert Fillers on the Efficiency of Polyethylene Inhibition by Antioxidants. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2014, vol. 87, no. 7, pp. 966–973.
 12. Lin D. G., Vorob'eva E. V., Shapovalov V. M. Termookislitel'naya stabilizatsiya polimernykh kompozhitsiy, sodержashchikh disperstnyye napolniteli na osnove metallov (obzor) [Thermooxidative stabilization of polymer composites containing dispersed metal-based fillers (review)]. *Materialy. Tekhnologii. Instrumenty* [Materials. Technologies. Tools], 2013, no. 1, pp. 36–45.
 13. Rozhkov S. S., Rozhkova N. N. Sposob pererabotki shungita [Shungite processing method]. Patent RF, no. 2448899, 2012.
 14. Bellami L. *Infrakrasnye spektry slozhnykh molekul* [Infrared spectra of complex molecules]. Moscow : Inostrannaya literatura Publ., 1963. 590 p.
 15. Shishelova T. I., Sozinova T. V., Konovalova A. N. *Praktikum po spektroskopii. Voda v mineralakh* [Spectroscopy practice. Water in Minerals]. Moscow : Akademiya estestvoznaniya Publ., 2010. 88 p.
 16. Kholodkevich S. V., Berezkin V. I., Davydov V. Yu. Osobennosti struktury i temperaturaya stoykost' shungitovogo ugleroda k grafitatsii [Features of the structure and temperature resistance of shungite carbon to graphitization]. *Fizika tverdogo tela* [Semiconductors or Physics of the Solid State], 1999, vol. 41, no. 8, pp. 1412–1415.
 17. Bobkova N. M. Fizicheskaya khimiya tugoplavkikh nemetallicheskiykh i silikatnykh materialov [Physical chemistry of refractory non-metallic and silicate materials]. Minsk : Vysheyschaya shkola Publ., 2007. 301 p.
 18. Mosin O. V., Ignatov I. Sostav i strukturnye svoystva dobyvaemogo v Rossii prirodnogo fullerensoderzhashchego minerala shungita [Composition and structural properties of extracted in Russia fullerene-analogous mineral shungite]. *Nanoinzheneriya* [Nanoengineering], 2012, no. 12, pp. 17–23.
 19. Sukhanov L. A. Issledovanie zakonornostey raspredeleniya prirodnnykh fullerenov v shungitakh nizhnego proterozeya Karelii. Diss. kand. geologo-mineralogicheskikh nauk [Study of distribution patterns of natural fullerenes in shungites of the lower Proterozoic of Karelia. PhD geological and mineralogical sci. diss.]. Saint-Petersburg, 2003. 131 p.
 20. Aksenova V. V., Nikonova R. M., Lad'yanov V. I. Termicheskoe razrushenie fullerenov na vozdukh [Thermal destruction of the fullerenes on air]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2011, vol. 13, no. 2, pp. 232–237.
 21. Lugovskaya, I. G. Teoreticheskoe i eksperimental'noe obosnovanie ispol'zovaniya shungitovykh porod dlya ochistki tekhnogennykh rastvorov i gazovykh vybrosov. Avtoreferat diss. kand. tekhnicheskikh nauk [Theoretical and experimental substantiation of the use of shungite rocks for the purification of technogenic solutions and gas emissions. PhD eng. sci. abstract diss.]. Moscow, 2001. 22 p.
 22. Shalimov A. S., Kovalevskiy V. V., Obrezkov O. N., Yaroslavtsev A. B. Sorbtionnyye svoystva shungita [Sorbitive properties of shungite]. *Neorganicheskie materialy* [Inorganic Materials], 2004, vol. 40, no. 4, pp. 430–434.
 23. Gospodinov D. G., Pronin V. A., Shkarin A. V. Sposob modifitsirovaniya prirodnogo sorbenta shungita [Method for modifying natural shungite sorbent]. Patent RF, no. 2060817, 1996.
-