



Организация функционирования и развитие Кластерного многоуровневого промышленного комплекса тематических систем. Комплекс химических предприятий. Номенклатура инновационной продукции

Organizing of function and the development of the Clustered tiered industrial complex of case systems. Complex of chemical Nomenclature of innovation products

Кузьмина Вера Павловна, Академик АРИТПБ, кандидат технических наук, генеральный директор ООО «Колорит-Механохимия» - Технический эксперт Союза производителей сухих строительных смесей. kuzminavp@yandex.ru

Kuzmina Vera Pavlovna, Ph.D., Academician ARITPB, the General Director of Open Company "Colourit-Mehanohimia" - the Technical expert of The Union of manufacturers of dry building mixes.

Аннотация

В статье рассмотрены факторы организации и функционирования многоуровневого промышленного кластера в части химических предприятий ОЭЗ «КАРЕЛИЯ-ШУНГИТ»

Summary

This article examines factors assessing the Organization and functioning of multi-level industrial cluster in part chemical enterprises SEZ "Karelia-SHUNGITE"

Научное обоснование Системы управления «ОЭЗ «КАРЕЛИЯ-ШУНГИТ» не имеет практических аналогов. Чем же отличается данная задача от сотен иных аналогичных задач? Уникальность задачи обусловлена наличием единственного в РФ шунгитоносного месторождения аллотропного углерода в Карелии. Вся продукция, которая планируется к производству в рамках деятельности «ОЭЗ «КАРЕЛИЯ-ШУНГИТ» будет иметь в своём вещественном составе шунгит, и будет производиться по инновационным патентным технологиям [1].

Нанотехнологии относятся к инновационным передовым направлениям развития многочисленных отраслей производства во всём мире.

В РФ по данным анализа А. Ногай («Экобалтсервис») семьдесят пять процентов собственности, которая приходится на научные исследования, принадлежит сегодня государству, смешанная собственность составляет 14,3 процента, и только 9 процентов – это частная собственность на исследования. Доля России в наукоемкой продукции на мировом рынке составляет 0,3–0,5 процента, для сравнения, США – 36, Японии – 32, Германия – 17 процентов.

В области экспорта наукоемкой продукции Россия предлагает 3–4 процента от мирового объема, в то время как Китай – 22. По всем показателям мы отстаем от мировых тенденций.

Правительственная поддержка исследований в области нанотехнологий в США, Европе и Японии уже превышает триллионы долларов. В Российской Федерации финансирование данного направления исследований на порядки ниже.

Для обоснования Структуры управления **КЛАСТЕРОМ «ХИМИЯ» ОЭЗ «Карелия – ШУНГИТ»** предлагается использовать форму гексагона, т.е. восемь химических предприятий, связанных смежной продукцией с использованием шунгита.

1. Наноструктурированный механоактивированный сорбент.
2. Наноструктурированный наполнитель для эластомерных материалов на основе каучука.
3. Наноструктурированный механоактивированный черный пигмент и порошковая краска.
4. Наноструктурированная вода.
5. Наноструктурированная водка.
6. Наноструктурированное топливо.
7. Наноструктурированный защитно-восстановительного состав.
8. Наноструктурированный шунгитовый наполнитель.

Высокая конкурентоспособность предлагаемых технологий с использованием шунгита, как внутри страны, так и на международном уровне невозможна без организации на предприятиях Кластера «ХИМИЯ» ОЭЗ «Карелия-ШУНГИТ» системы управления интеллектуальной собственностью в Департаменте интеллектуальной собственности надсистемы, обеспечивающей ее создание и последующую коммерциализацию, т. е. введение в хозяйственный оборот.

1 • Завод по производству наноструктурированных механоактивированных сорбентов

Патент РФ 2060817 СПОСОБ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПРИРОДНОГО СОРБЕНТА ШУНГИТА

Автор(ы):

**ГОСПОДИНОВ ДМИТРИЙ ГРИГОРЬЕВИЧ,
ПРОНИН ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ,
ШКАРИН АНАТОЛИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ**

(73) Патентообладатель(и):

**НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНО-ИНЖЕНЕРНЫЙ ЦЕНТР
"ЭКОГЕОЛОГИЯ"**

Использование: в химической технологии, а именно в способах получения сорбентов для очистки сточных вод от загрязняющих веществ, например от нефтепродуктов.

В настоящее время для этих целей опробован природный материал карельский шунгит, представляющий собой углеродистую горную породу, содержащую кремнезем. Оба главных компонента шунгита углерод и кремнезем, находятся в наиболее химически активной форме: углерод в форме, близкой к стеклоуглероду, кремнезем в виде - кварца, что обеспечивает шунгиту повышенную абсорбционную способность. Удельная поверхность шунгитов в исходном состоянии сравнительно невелика, поэтому их использование в качестве сорбентов неизбежно связано с модифицированием природных материалов.

Сущность изобретения: шунгит модифицирован путем прокаливания при 500 - 550°C в течение 2 - 3 ч.

При этом, количество пор размером 80-200Å (ртутная порометрия) увеличилось в 1,7-1,8 раза, а удельная поверхность - в 2,2-2,3 раза.

Исследования показали, что при использовании модифицированного шунгита в качестве сорбента содержание нефтепродуктов в воде на выходе из адсорбционной колонки составило 0,03 мг/л, в то время как, при очистке с помощью природного шунгита концентрация нефтепродуктов в воде достигает 0,12 мг/л, т.е. в 4 раза выше. ил., 1 табл.

Таблица 1- 2060817.

Структурные характеристики модифицированного шунгита
при температуре прокаливания от 400 до 650 °C

Структурные характеристики модифицированного шунгита	Прокаливание в течение 2,5 ч при температуре, °C					
	400	450	500	550	600	650
Суммарный объем пор, см ³ /г	0,19	0,21	0,30	0,31	0,24	0,22
Удельная поверхность, м ² /г	29,1	32,3	60,8	62,1	52,4	47,6

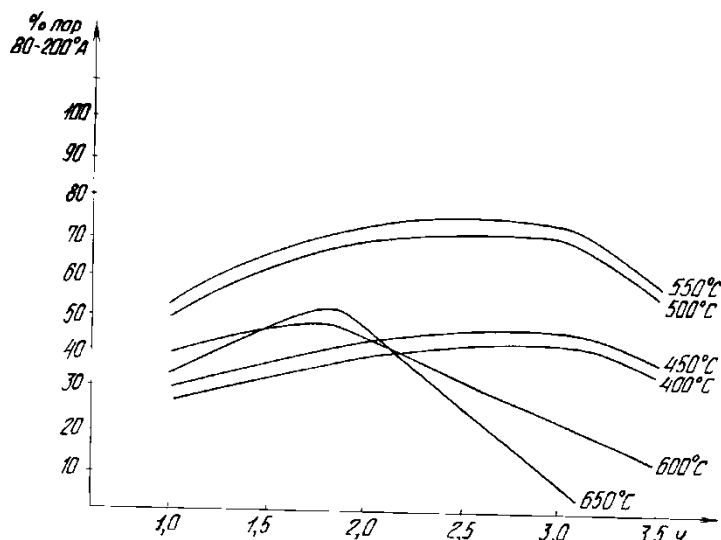


Рис. 1. График зависимости изменения объемного содержания открытых пор в шунгите от температуры и времени прокаливания

Формула изобретения

Способ модифицирования природного сорбента шунгита, включающий дробление, сортировку и термообработку, отличающийся тем, что термообработку проводят при 500-550 °С в течение 2-3 ч.

ММ4А - Досрочное прекращение действия патента Российской Федерации на изобретение из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Извещение опубликовано: 27.05.2002БИ: 15/2002

Патент РФ № 2424255 ПОРОШКОВЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ ДЛЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАУЧУКА

(72) Автор(ы):

Потапов Евгений Эдуардович (RU), Лякин Юрий Иванович (RU), Бобров Анатолий Павлович (RU), Никифоров Алексей Анатольевич (RU), Инжинова Любовь Михайловна (RU), Емельянова Зоя Ивановна (RU), Дурмиш-Оглы Лариса Игоревна (RU), Артамонова Ольга Андреевна (RU), Шехтер Владимир Ефимович (RU), Хворов Юрий Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и): Общество с ограниченной ответственностью "Шунгитовые технологии" (RU)

Изобретение относится к резиновой промышленности, в частности к разработке порошковых наполнителей для термопластичных эластомерных материалов на основе каучука, и может быть использовано при изготовлении из резиновых смесей различных экструзионных профилей и формованных гибких деталей, используемых в автомобильной, кабельной, легкой промышленности и строительстве. Порошковый наполнитель для эластомерных материалов на основе каучука, в частности полихлоропренового, хлорсульфированного полиэтилена, содержит природный минеральный шунгит и в качестве модификатора метенамин и/или теотропин, причем размер порошковых частиц наполнителя с

модификатором выбран от 100 нм до 20 мкм, внешняя удельная поверхность наполнителя с модификатором от 20 до 40 м²/г. При этом введение в порошковый наполнитель метенамина и/или теотропина осуществляют раствором методом или в процессе их совместного смешивания с шунгитом, например, в шаровой мельнице или мельнице ударного типа. Техническим результатом изобретения является повышение прочности при растяжении термопластичных эластомерных материалов на основе каучука, сохранение относительного удлинения эластомерных материалов на основе каучука, а также сохранение технологических свойств в процессе переработки материалов.

2 • Завод по производству наноструктурированного механоактивированного чёрного пигмента (по ГОСТ 16873-92 Пигменты и наполнители неорганические) и порошковой краски на его основе

Результаты испытаний
Двух образцов наполнителя с размером частиц 10 мкм и 20 мкм,
представленных ООО Карельская инвестиционная компания "РБК",
проведенных в аккредитованном испытательном центре
с 10.08.2015 по 25.08.2015 г
(аттестат аккредитации РОСС RU.0001.21ХИ 34)

Таблица				
№ п/п	Наименование показателя	НД на метод испытаний	Фактическое значение	
			10 мкм	20 мкм
1	2	3	4	5
1.	Цвет: Координаты цвета: по отношению к обр. mix 740 X Y Z L a b ΔE _{Lab} ΔH ΔC	ГОСТ 16873-92	9,23 9,48 10,90 101,64 - 2,84 2,84 64,91 4,14 2,89	9,38 9,45 11,28 101,49 0,41 0,26 64,57 0,69 - 0,62
	по отношению к обр. mix 789 X Y Z L a b ΔE _{Lab} ΔH ΔC		9,10 9,67 9,49 102,01 - 1,48 3,47 64,91 3,65 3,77	9,02 9,42 9,65 100,96 1,68 0,53 64,06 4,96 1,76
2	Остаток на сите с сеткой 0045, %	ГОСТ 21119.4-75	0.002	0.05
3	Маслоемкость, мл/100 г	ГОСТ 21119.8-75	40	43

Работы в этом направлении проводятся ООО «Карельская инвестиционная компания РБК» под руководством Зубкова Д.Г. Испытания нового продукту выполнены ООО «Рутил» СПб.

3. • Завод по производству наноструктурированной воды

ГОСТ 2874-82 «Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль качества»

ГОСТ Р 51232-98 «Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества»

ГОСТ 18963 Вода питьевая. Методы санитарно-бактериологического анализа. Drinking water. Methods of sanitary-bacteriological analysis. По состоянию на 2017 г ГОСТ 18963 актуализирован организациями-разработчиками:

Московский НИИ гигиены им. Ф.Ф. Эрисмана Минздрава РФ
Институт общей и коммунальной гигиены им. А.Н. Сысина АМН РФ Кафедра коммунальной гигиены 1-го Московского медицинского института Министерства здравоохранения РФ

Патент РФ № 2116261 АНТИСЕПТИЧЕСКОЕ СРЕДСТВО ДЛЯ ОБРАБОТКИ ВОДЫ

Автор(ы): Рысьев О.А., Чечевичкин В.Н. Патентообладатель: ТОО "Минеральная продукция"

Изобретение относится к антисептическим средствам для обработки воды при ее длительном хранении и может быть использовано в различных отраслях народного хозяйства. В качестве антисептического средства для обработки воды применяют минерал шунгит III. Предложенное антисептическое средство обладает способностью эффективно подавлять рост патогенной микрофлоры.

Технический результат, достигаемый при этом, состоит в том, что шунгит III имеет сложный минеральный состав, включающий кварц, алюмосиликаты, углерод. Наличие его приводит к уменьшению щелочности воды и сдвигу pH в нейтрально-кислотную область. В этих условиях рост патогенной микрофлоры прекращается.

ГОСТ 18963-73 Вода питьевая. Методы санитарно-бактериологического анализа.

Формула изобретения

Применение минерала шунгита III в качестве антисептического средства для обработки воды.

ММ4А - Досрочное прекращение действия патента Российской Федерации на изобретение из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

(21) Регистрационный номер заявки: [0097115190](#)

Дата прекращения действия патента: **06.09.2006** / Извещение опубликовано: [20.08.2007](#) БИ: 23/2007

Т а б л и ц а

№ п/п	Образец воды	Значения по ГОСТ 18963-73		Индекс токсич- ности/при разведении исх. воды в 4 раза
		ОМЧ	индекс	
1.	Исходная зараженная вода	280	1100	0,95
2.	Исх. вода, настоянная на кремне /Белоруссия "Береза", 2 суток/	90	230	0,45
3.	Исх. вода, настоянная на кремне /Пикалево, 2 суток/	150	450	0,50
4.	Исх. вода, настоянная на шунгите III /Зажогоино, 1 сутки/	7	3	0,10

4 • Завод по производству наноструктурированной водки.

Патент РФ № 2105804 СПОСОБ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВОДКИ

Автор(ы): Рысьев О.А., Чечевичкин В.Н.

Патентообладатель: Товарищество с ограниченной ответственностью "Минеральная продукция"

Изобретение относится к ликеро-водочной промышленности. Питьевую воду дополнительно фильтруют пропусканием сначала через колонну со смесью измельченных цеолита и шунгита, а затем через колонну с измельченными шунгитом. Спирт этиловый ректификованный разбавляют, при постоянном перемешивании, питьевой, дополнительно профильтрованной водой. Полученную сортировку обрабатывают пропусканием через колонну, наполненную измельченным шунгитом. Водка после колонны с шунгитом поступает в сборник готовой продукции. Достигается высококачественная сорбционная очистка питьевой воды и сортировка и тем самым повышаются вкусовые качества водки. 1 табл.

Задачей изобретения является создание достаточно дешевого способа приготовления водки, обладающей высокими вкусовыми качествами.

Способ осуществляется следующим образом.

Питьевую воду по ГОСТ 2874-82 дополнительно фильтруют пропусканием сначала через колонну со смесью измельченных (фракция 1 4) цеолита и шунгита, а затем через колонну с измельченными шунгитов (такая же фракция). Спирт этиловый ректификованный в количестве 416 дал крепостью 96,3% при постоянном перемешивании разбавляют до 1000 дал питьевой, дополнительно профильтрованной, водой. Полученную сортировку обрабатывают пропусканием через колонну, наполненную измельченным шунгитом (фракция 14 мм).

Колонны цилиндрической формы изготавливают из нержавеющей стали. Размеры колонны диаметр - 250 мм, высота - 2000 мм.

В верхней и нижней части колонн устанавливают решетки с отверстиями диаметром 8 мм, обтянутые марлей, на верхней крышке имеются штуцер для выхода водки и воздушник, в нижней крышке-штуцер для входа сортировки.

Водка после колонны с шунгитом поступает в сборник готовой продукции. При отклонении от стандарта проводят корректирование ее крепости добавлением спирта или воды с последующим перемешиванием и проверкой крепости.

Водка в процессе контакта с измельченными природными минералами (шунгитом и цеолитом) приобретает высокие вкусовые качества за счет высокой степени очистки использованной воды, а также обогащения воды и получаемой на ее основе сортировки минеральными микрокомпонентами и полезными биологически активными веществами.

Данный факт подтверждается сравнением индексов токсичности (полученных в тесте на инфузориях) для воды, обработанной различными адсорбентами и минералами (таблица).

Органолептические свойства (вкус) получаемой по заявляемому способу сортировки гораздо выше, чем по способу-прототипу, что было выявлено в независимых дегустационных испытаниях на статически значимой выборке (25 человек).

Формула изобретения

Способ приготовления водки путем разбавления этилового ректифицированного спирта питьевой исправленной водой, дополнительно профильтрованной через измельченный природный минерал, с последующим пропусканием сортировки через колонну, заполненную измельченным природным минералом, отличающийся тем, что в качестве природного минерала при дополнительной фильтрации питьевой исправленной воды последовательно используют смесь цеолита и шунгита и только шунгит, а в качестве минерала для пропускания сортировки используют шунгит.

Т а б л и ц а

№ п/п	Характеристика тестируемой воды	Индекс токсичности, усл.ед.
1.	Исходная вода	0,95
2.	Вода, профильтрованная через слой белорусского кремния	0,55
3.	Вода, профильтрованная через слой пикалевского кремния	0,45
4.	Вода, профильтрованная через слой активированного угля марки БАУ	0,50
5.	Вода, прошедшая через слой цеолита	0,30
6.	Вода, прошедшая через слой шунгита	0,10

ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе.

Дата прекращения действия патента: 01.06.2009 / Дата публикации: 10.12.2011

5 • Завод по производству наноструктурированного топлива

Патент РФ № 2444561 СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ТОПЛИВА.

Автор(ы): Деулин Евгений Алексеевич (RU), Моос Евгений Николаевич (RU)

Патентообладатель:

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана" (МГТУ им. Н.Э. Баумана) (RU)

Изобретение относится к области создания экологически чистого топлива на базе возобновляемых ресурсов органического растительного происхождения. Способ получения наноструктурированного топлива заключается в измельчении элементов сырья органического растительного происхождения до размера радиуса наночастиц не более 100 нм. С помощью водокольцевых насосов создают разреженную атмосферу, лишенную кислорода и содержащую пары воды. Топливо измельчают в созданной атмосфере. Поверхность полученных наночастиц топлива покрывается монослоем сорбированных молекул воды. В разреженной атмосфере происходит диссоциация молекул сорбированной воды на радикал ОН и атомы водорода или его изотопов. При этом атомы водорода или его изотопов проникают и накапливаются внутри наночастиц топлива. Полученные частицы топлива смешивают с этиловым спиртом до образования однородной смеси. Технический результат - увеличение теплотворной способности топлива, получение экологически чистого топлива.

Способ получения наноструктурированного топлива, заключающийся в измельчении элементов сырья органического растительного происхождения путем дефрагментации, в частности механического истирания, накоплении частиц требуемого размера и их последующего смешивания с жидкостью-носителем до образования однородной смеси, отличающийся тем, что измельчение частиц топлива до размера, когда описывающий радиус наночастиц не превышает 100 нм, подвергая их трению в разреженной атмосфере, лишенной кислорода и содержащей пары воды, производят сначала до образования на поверхности наночастиц монослоя, состоящего из паров сорбированной воды, а затем до диссоциации молекул сорбированной воды на радикал ОН и атомы водорода / или его изотопов, при этом время измельчения сырья (время истирания сырья) определяется временем диффузии атомов водорода сорбированного на поверхностях истираемых частиц от этих поверхностей до центра формируемых наночастиц, при этом начальная повышенная концентрация C_1 водорода или

его изотопов в материале наночастиц определяется концентрацией этих атомов в монослое сорбата у поверхности наночастицы, а температура T наночастиц, повышаемая и измеряемая в процессе истирания, определяет скорость диффузии изотопов водорода, p , p_s - истинное давление и давление насыщающих паров сорбата, определяющие процесс растворения атомов водорода, измеряют и регулируют с помощью вакуумметров и водокольцевых насосов, обеспечивая при технологическом процессе давление не больше давления насыщающих паров жидкости-носителя, время, затрачиваемое на измельчение, определяют временем проникновения растворенных атомов водорода и/или его изотопов с приповерхностных слоев на глубину x до 100 нм, определяемую расстоянием от поверхности до центра наночастицы, определяют исходную концентрацию C_{surfH} по формуле:

$$C_{surfH} = \Theta N_{1П} d_0 F_T, \quad (1)$$

где $N_{1П}$ число «мест» для сорбируемых молекул водорода или его изотопов на единичной площади поверхности наночастицы, подвергаемой трению,

d_0 - диаметр молекулы сорбата ($d_0 \sim 0,3$ нм),
 F_T - расчетная площадь поверхности наночастицы, подвергнутая трению,
 Θ - коэффициент покрытия поверхности трения сорбированным водородом или его изотопом, определяемый по формуле:

$$\Theta = e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}} \cdot p \cdot \left[(p_s - p) \cdot \left(1 + \left(e^{\frac{E_1 - E_L}{RT}} - 1 \right) \cdot \frac{p}{p_s} \right) \right]^{-1}, \quad (2)$$

где E_1 - теплота физической адсорбции 1-го слоя Дж·кмоль⁻¹;
 E_L - теплота парообразования L-го слоя, Дж·кмоль⁻¹;
 p , p_s - истинное давление и давление насыщающих паров сорбата, Па;
 R - универсальная газовая постоянная;
 T - температура сорбата;

также определяют расчетную концентрацию $C(x, t)$ растворенных атомов водорода и/или его изотопов у поверхности наночастиц по формуле:

$$C(x, t) = (C_{surfH} - C_i) \cdot \left(1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{D \cdot t}} \right) \right) + C_i, \quad (3)$$

где x - среднеквадратичное расстояние (не превышающее 100 нм) от поверхности до центра наночастицы, образующей топливный квазираствор,
 t - время проникновения молекулы водорода от поверхности до середины наночастицы,

C_{surfH} - концентрация атомов водорода в первом монослое сорбата, ат./см³;

C_i - начальная концентрация водорода или его изотопа в объеме материала накопителя ат./см³;

D - коэффициент диффузии водорода или его изотопа в материале наночастицы, erf - функция ошибок Гаусса;

и при достижении концентрации водорода в центре наночастицы не менее $0,1 C_0$, т.е. концентрации при $x=0$ и времени проникновения молекулы водорода от поверхности до середины наночастицы $t=0$, смешивают образовавшиеся наночастицы с жидкостью-носителем, при этом накопление требуемого количества водорода или его изотопов в единице объема формируемой наночастицы рассчитывают по формуле

$$N_T = F_T \cdot \int_0^1 \int_0^1 dC(x,t) / dx \cdot dt, \quad (4)$$

при этом суммарное количество атомов водорода, накопленное в объеме наночастицы топлива составляет:

$$N_z = N_T \cdot V_N, \quad (5)$$

где V_N - среднестатистический объем одной наночастицы органической или растительной составляющей для сформированного топлива.

6 • Завод по производству наноструктурированных эластомеров

Шунгит - новый ингредиент для резиновых смесей на основе хлорсодержащих эластомеров /

Артамонова, Ольга Андреевна,
к.х.н. 05.17.06 / М. 2011 МГУ ТХТ им. М.В. Ломоносова

Диссертации в Техносфере: <http://tekhnosfera.com/shungit-novyy-ingredient-dlya-rezinovyh-smesey-na-osnove-hlorsoderzhaschih-elastomerov#ixzz3wOvuAMdK>

Работа выполнена в Московском государственном университете тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова на кафедре химии и физики полимеров и полимерных материалов имени Б.А. Догадкина

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор Потапов Евгений Эдуардович

Актуальность работы. В последние годы широкое распространение в шинной промышленности и в промышленности РТИ получил первый отечественный природный углеродсодержащий ингредиент резиновых смесей - шунгит. Использование шунгита в качестве заменителя технического углерода, либо дополнительно к нему, в рецептурах шинных резин и РТИ на основе неполярных эластомеров позволило решить ряд актуальных задач как в области рецептуростроения, так и в экологии, экономике, а также в области совершенствования технологических процессов, применяемых для изготовления указанных выше изделий.

В силу особенностей своей химической и физической структуры шунгит положительно влияет на свойства резин, в частности, он может быть использован также для полной или частичной замены активаторов серной вулканизации.

Учитывая специфику химического состава и уникальность структуры шунгита - наличие в нем оксидов металлов, углерода в форме графита, фуллеренов, нанотрубок, а также оксида кремния и силикатов, можно было предположить его высокую активность относительно галогенсодержащих эластомеров, в частности, влияние на процессы структурирования эластомеров, содержащих функциональные группы, в состав которых входят активные атомы галогенов, в том числе хлор, в отличие от традиционных минеральных наполнителей (каолин, тальк и др.).

Исходя из химического состава, дифильной природы и специфики поверхности шунгита, содержащей активные центры, представляется перспективным изучить влияние шунгита в принципиально новом качестве, как активного ингредиента, на свойства резиновых смесей на основе хлорсодержащих каучуков, а также их вулканизатов.

Цель работы. Разработка новых высокоактивных ингредиентов для резиновых смесей на основе хлорсодержащих каучуков с использованием природного углеродсодержащего минерального соединения - шунгита, позволяющего решить ряд технических, технологических, экономических и экологических проблем.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

1. Изучение влияния содержания шунгита, температуры и времени взаимодействия шунгита с хлорсодержащими эластомерами на количество образующегося в данной системе геля и степень сшивания эластомера. Определение оптимальных условий протекания этих процессов.
2. Исследование влияния шунгита на кинетику дегидрохлорирования хлорсодержащего эластомера на примере полихлоропрена и взаимосвязи этого процесса со степенью структурирования данного каучука.
3. Определение характера образующихся связей в шунгит-каучуковом геле.
4. Исследование влияния модификации поверхности шунгита реакционноспособными низкомолекулярными органическими соединениями (уротропин, резорцин) на его активность как структурирующего агента в хлорсодержащих каучуках.
5. Разработка на основе полученных экспериментальных данных рецептур резиновых смесей, имеющих практическую значимость.

Таблица 1 – Определение химических, физических и физико-химических характеристик шунгита и его модифицированных форм

Образец		C, %	H, %	N, %	SiO ₂ , %	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г *	pH водной вытяжки	Дисперсность, мкм	Плотность, г/см ³	Насыпная плотность, г/см ³
Шунгит		36,0	0,3	0,2	56,0	20,0	4	0,6-4 80%	2,30	0,55
Шунгит модиф. уротропином	5%	32,7	0,7	2,7	55,0	5,0	5	0,6-3 80%	2,35	0,54
	10%	33,8	1,1	4,0	53,0	5,3	5	0,6-3 80%	2,35	0,47
	15%	35,0	1,6	6,4	50,0	3,5	5	0,1-0,3 80%	2,37	0,47

* Автор выражает благодарность профессору В.Ф. Флиду и доценту Н.А. Прокудиной (МИТХТ) в проведении определения удельной поверхности по БЭТ шунгита.

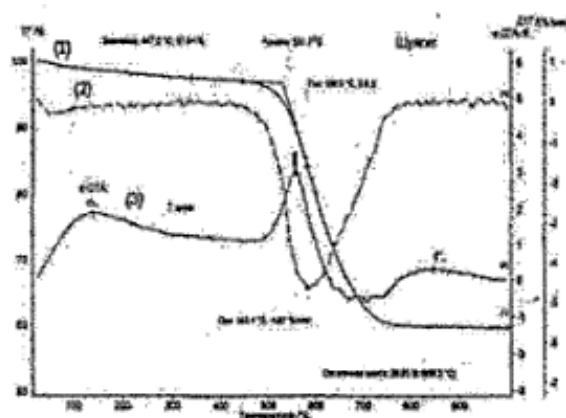


Рисунок 1 – Данные ДТА и ДТГ-исследований шунгита **

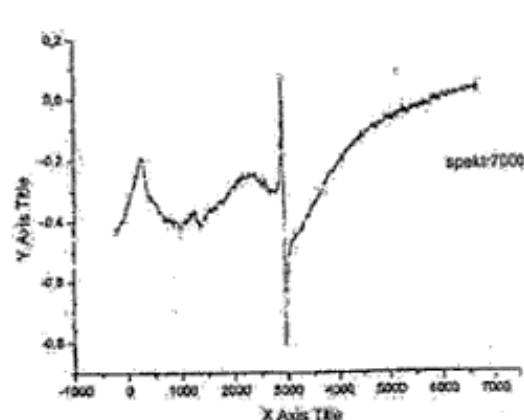


Рисунок 2 – ЭПР - спектр шунгита**

** Автор выражает благодарность профессору С.М. Ломакину (ИБХФ РАН), профессору А.М. Вассерману (ИХФ РАН) за помощь в проведении данных исследований.

Таблица 2 – Влияние шунгита на процессы гелеобразования в хлорсодержащих каучуках (T = 155°C, t = 30 мин, растворитель – толуол)

Тип каучука	% геля	1/Q	Примечание
Исходный ПХ (Байпрен 330)	80,7	0,09	Образуется рыхлый гель за счет термоструктурирования
ПХ+10 масс.ч. шунгита	95,2	0,40	Количество геля и его плотность сшивания возрастают
Исходный ХСПЭ	18,2	-	Слабое гелеобразование, гель рыхлый, его количество незначительно
ХСПЭ + 10 масс.ч. шунгита	90,9	0,32	Количество геля и степень его сшивания растут
Исходный ХПЭ	43,3	-	Образуется рыхлый сильно набухший гель
ХПЭ + 10 масс.ч. шунгит	97,2	0,38	Образуются четко сформированные плотные частицы геля, количество геля и степень его сшивания возрастают
Исходный ХБК	10,5	-	Каучук практически растворился, геля нет
ХБК + 10 масс.ч. шунгит	31,4	-	Наблюдается образование заметного количества геля
ХБК+ 10 масс.ч. каолин	10,7	-	Увеличение количества геля по сравнению с термовулканизатом практически не наблюдается
ХБК+ 10 масс.ч. тальк	10,7	-	Увеличение количества геля по сравнению с термовулканизатом практически не наблюдается

Введение 10 масс.ч. каолина, а также 10 масс.ч. талька в ПХ (Байпрен 330), ХСПЭ, ХПЭ показали аналогичные результаты, свидетельствующие об отсутствии их влияния на процесс увеличения гелеобразования в этих каучуках по сравнению с их термовулканизатами.



Рисунок 3 – Влияние содержания шунгита на степень сшивания ПХ (Байпреп 330):
1 – $T = 155^\circ\text{C}$; 2 – $T = 170^\circ\text{C}$ ($t = 30$ мин)

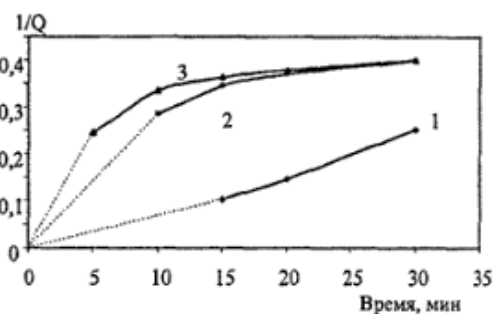


Рисунок 4 – Кинетика сшивания ПХ (Байпреп 330):
1 – $T = 140^\circ\text{C}$; 2 – $T = 155^\circ\text{C}$; 3 – $T = 170^\circ\text{C}$
(содержание шунгита 10 масс.ч.)



Рисунок 5 – Влияние содержания шунгита на степень сшивания ХСПЭ:
1 – $T = 155^\circ\text{C}$; 2 – $T = 170^\circ\text{C}$ ($t = 30$ мин)

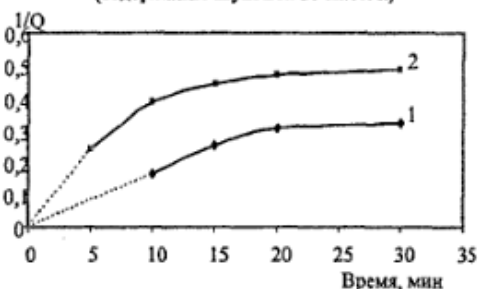


Рисунок 6 – Кинетика сшивания ХСПЭ:
1 – $T = 155^\circ\text{C}$; 2 – $T = 170^\circ\text{C}$
(содержание шунгита 10 масс.ч.)

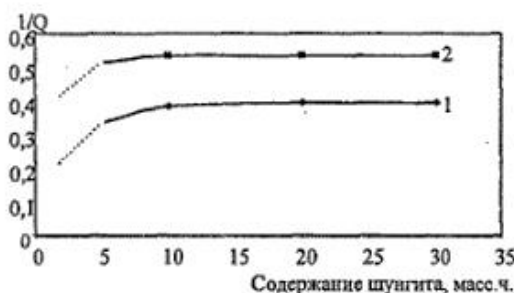


Рисунок 7 – Влияние содержания шунгита на степень сшивания ХПЭ:
1 – $T = 155^\circ\text{C}$; 2 – $T = 170^\circ\text{C}$
($t = 30$ мин)

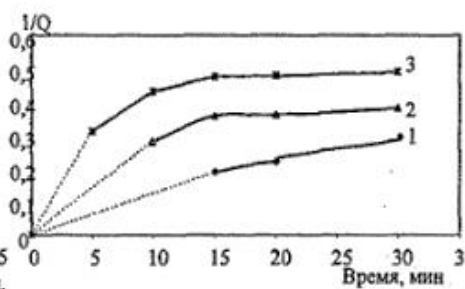


Рисунок 8 – Кинетика сшивания ХПЭ:
1 – $T = 140^\circ\text{C}$; 2 – $T = 155^\circ\text{C}$;
3 – $T = 170^\circ\text{C}$
(содержание шунгита 10 масс.ч.)

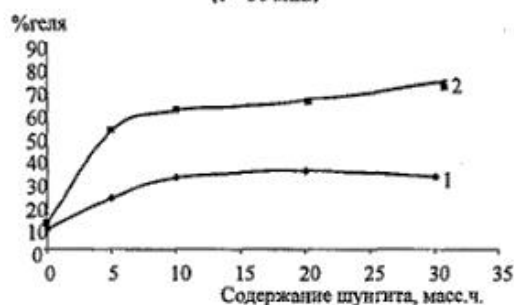


Рисунок 9 – Влияние содержания шунгита на количество геля ХБК:
1 – $T = 155^\circ\text{C}$; 2 – $T = 170^\circ\text{C}$
($t = 30$ мин)

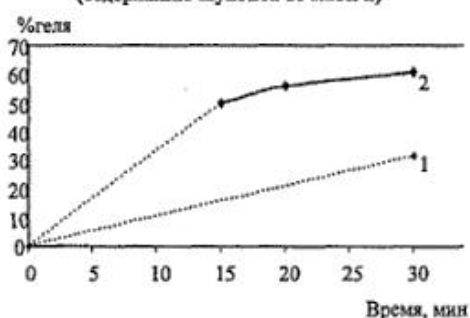


Рисунок 10 – Кинетика гелеобразования ХБК:
1 – $T = 155^\circ\text{C}$; 2 – $T = 170^\circ\text{C}$
(содержание шунгита 10 масс.ч.)

Таблица 3 – Влияние полярности среды на набухание геля, возникающего в системе «хлорсодержащий каучук - шунгит»

Характеристика образца	1/Q (толуол)	1/Q (толуол + 5% уксусная к-та)
$T = 155^{\circ}\text{C}, t = 30 \text{ мин}$		
Байпреп 330+5 м.ч. шунгита	0,29	0,23
Байпреп 330+15 м.ч. шунгита	0,31	0,24
ХСПЭ + 5 м.ч. шунгит	0,17	0,16
ХСПЭ + 15 м.ч. шунгит	0,41	0,40

Таблица 4 – Кинетические параметры и кажущаяся энергия активации сшивания хлорсодержащих каучуков шунгитом (содержание шунгита 10 масс.ч.)*

Тип каучука	$K_{\text{свор}} (140^{\circ}\text{C}), \text{мин}^{-1}$	$K_{\text{свор}} (155^{\circ}\text{C}), \text{мин}^{-1}$	$K_{\text{свор}} (170^{\circ}\text{C}), \text{мин}^{-1}$	$E_{\text{акт}}, \text{КДж/моль}$
ПХ	0,008	0,04	0,084	46,8
ХСПЭ	-	0,013	0,08	21,9
ХПЭ	0,0012	0,036	0,085	44,2

* Автор выражает благодарность профессору В.Р. Флиду за консультацию по данным вопросам.

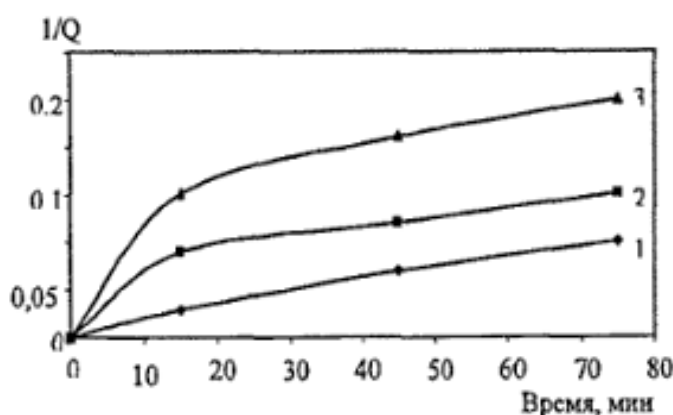


Рисунок 11 – Кинетика сшивания пленки полихлоропрена марки Байпреп 330:
1 – Байпреп 330;
2 – Байпреп 330 + 5 масс.ч. шунгита;
3 – Байпреп 330 + 9 масс.ч. шунгита
($T = 150^{\circ}\text{C}$)

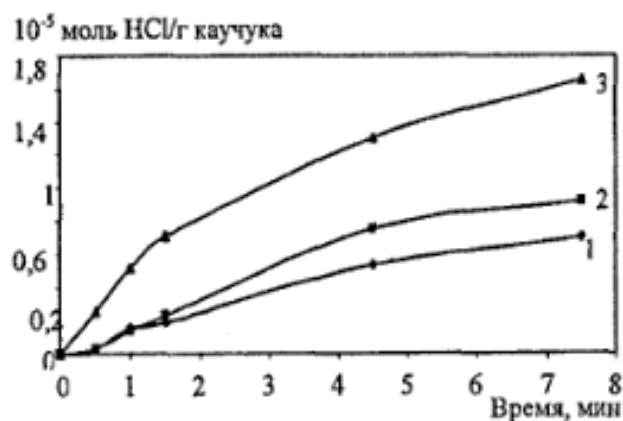


Рисунок 12 – Кинетика выделения HCl при прогреве каучука в виде пленки:
1 – Байпреп 330;
2 – Байпреп 330 + 5 масс.ч. шунгита;
3 – Байпреп 330 + 10 масс.ч. шунгита
($T = 150^{\circ}\text{C}$)

Таблица 5 – Состав и свойства модельных вулканизатов на основе полихлоропрена (Байпрен 340) и шунгита ($T = 155^{\circ}\text{C}$, $t = 30$ мин)

Состав и свойства	Номера образцов						
	№1 эталон	№2	№3	№4	№5	№6	№7
Байпрен 340	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Оксид магния	4,0	-	-	-	-	-	2,0
Оксид цинка	5,0	-	-	-	-	-	2,5
Сера	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Тиурам	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
ДФГ	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Шунгит	-	5,0	9,0	12,0	15,0	20,0	5,0
Модуль 100, МПа	3,5	3,3	2,6	2,7	3,1	2,9	3,4
Модуль 200, МПа	5,0	4,8	4,1	4,2	5,5	5,3	5,1
Модуль 300, МПа	7,2	7,3	6,3	6,7	8,6	8,7	7,0
Условная прочность при разрыве, МПа	22,8	15,3	13,7	15,2	12,9	14,6	22,0
Относительное удлинение при разрыве, %	642	520	530	510	410	408	630

Для определения оптимальной степени модификации шунгита уротропином были приготовлены резиновые смеси на основе полихлоропрена (Байпрен-340), в которых металлооксидная группа была заменена на 9 масс.ч. шунгита различной степени модификации уротропином (5, 10, 15% вес.). Зависимость прочности вулканизатов полихлоропрена Байпрен-340 от степени модификации шунгита уротропином представлена на рисунке 13.

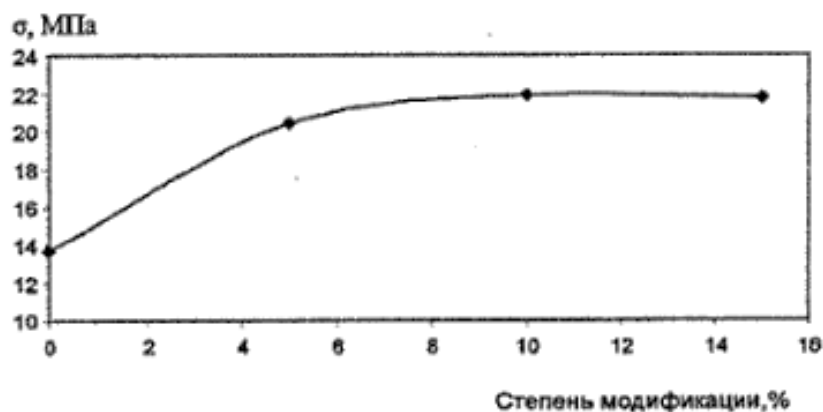


Рисунок 13 – Зависимость прочности вулканизатов полихлоропрена (Байпрен-340) от степени модификации шунгита уротропином (содержание шунгита 9 масс.ч., $T = 155^{\circ}\text{C}$, $t = 25-30$ мин.)

Таблица 6 – Состав и свойства модельных вулканизатов на основе Байпреп-340 и модифицированного шунгита ($T = 155^{\circ}\text{C}$, $t = 30$ мин.)

Состав и свойства	Номера образцов					
	№1 эталон	№2	№3	№4	№5	№6
Байпреп 340	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Оксид магния	4,0	-	-	-	-	-
Оксид цинка	5,0	-	-	-	-	-
Сера	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Тиурам	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
ДФГ	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Шунгит, модифицированный уротропином, 10% вес.	-	5,0	9,0	12,0	15,0	20,0
Модуль 100, МПа	3,5	3,9	3,3	3,3	2,2	1,9
Модуль 200, МПа	5,0	6,1	5,7	5,6	3,8	3,3
Модуль 300, МПа	7,2	9,3	9,4	8,7	6,5	5,3
Условная прочность при разрыве, МПа	22,8	18,9	21,9	17,6	17,5	17,4
Относительное удлинение при разрыве, %	642	431	573	450	500	541

Таблица 7 – Состав и свойства вулканизатов на основе ХСПЭ и шунгита ($T = 155^{\circ}\text{C}$, $t = 25$ мин.)

Состав и свойства	Номера образцов			
	№1 - эталон	№2	№3	№4
ХСПЭ	100,0	100,0	100,0	100,0
Канифоль	2,5	2,5	2,5	2,5
Каптакс	2,0	2,0	2,0	2,0
ДФГ	0,5	0,5	0,5	0,5
MgO	20,0	10,0	10,0	10,0
Шунгит	-	10,0	20,0	30,0
Модуль 100, МПа	2,2	2,6	2,6	3,1
Модуль 200, МПа	4,4	5,1	5,0	6,0
Модуль 300, МПа	7,2	8,3	7,3	8,3
Условная прочность при разрыве, МПа	24,3	21,8	21,8	21,0
Относительное удлинение при разрыве, %	528	485	578	545

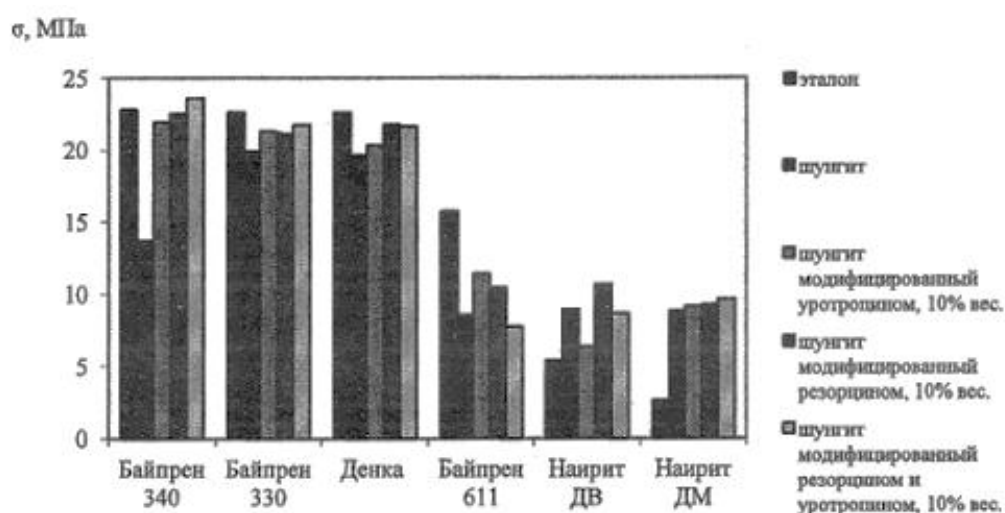


Рисунок 14 – Прочность вулканизатов различных марок полихлоропрена с шунгитом и его модифицированными вариантами (содержание шунгита 9 масс.ч., $T=155^{\circ}\text{C}$, $t=20-30$ мин.)

Таблица 8 – Состав и свойства вулканизатов на основе ХСПЭ и модифицированного шунгита ($T = 155^{\circ}\text{C}$, $t = 30$ мин.)

Состав и свойства	Номера образцов			
	№1 эталон	№2	№3	№4
ХСПЭ	100,0	100,0	100,0	100,0
Канифоль	2,5	2,5	2,5	2,5
Каптакс	2,0	2,0	2,0	2,0
ДФГ	0,5	0,5	0,5	0,5
MgO	20,0	10,0	10,0	10,0
Шунгит модифицированный уротропином 10% вес.	-	10,0	20,0	30,0
Модуль 100, МПа	2,2	2,7	4,0	4,7
Модуль 200, МПа	4,4	5,7	7,6	8,5
Модуль 300, МПа	7,2	9,1	11,5	12,5
Условная прочность при разрыве, МПа	24,3	25,1	22,8	22,2
Относительное удлинение при разрыве, %	528	496	435	420

Таблица 9 – Состав и свойства вулканизатов резиновых смесей на основе ХБК и БК медицинского назначения ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $t = 15$ мин.)*

Состав и свойства	Номера образцов					
	№1 эталон	№2	№3	№4	№5	№6
БК-1675М	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0	80,0
ХБК-139	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
Шунгит	-	65,0	45,0	55,0	45,0	55,0
ТУ N330	20,0	-	20,0	10,0	20,0	10,0
Мел	20,0	-	-	-	-	-
Литопон	20,0	-	-	-	-	-
Нетоксол	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45	2,45
Парафин	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Стеариновая к-та	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Тиурам Д	0,9	0,9	0,9	0,9	0,6	0,6
Сера	0,9	0,9	0,9	0,9	0,6	0,6
ZnO	5,0	-	-	-	-	-
MgO	3,0	-	-	-	-	-
Модуль 300, МПа	2,8	1,9	3,4	1,0	1,0	1,3
Условная прочность при разрыве, МПа	9,1	6,6	10,4	7,7	9,5	10,9
Относительное удлинение при разрыве, %	670	828	724	725	716	657

* Автор выражает свою благодарность И.В. Трухляевой (ООО ПКФ «Астрахим») за консультационную помощь.

Таблица 10 – Состав и свойства вулканизатов резиновых смесей на основе ХБК для гермослоя шин ($T = 160^{\circ}\text{C}$, $t = 15$ мин.)

Состав и свойства	Номера образцов				
	№1 эталон	№2	№3	№4	№5
ХБК-139	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Шунгит	-	50,0	30,0	40,0	20,0
ТУ N330	60,0	-	30,0	20,0	40,0
Нафтяное масло	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Структол-40MS	7,0	7,0	7,0	7,0	7,0
Канифоль	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
Стеариновая к-та	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Альтакс	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Сера	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
ZnO	1,0	-	-	-	-
MgO	0,15	-	-	-	-
Модуль 300, МПа	2,6	1,7	4,1	1,2	1,6
Условная прочность при разрыве, МПа	9,4	6,0	10,5	9,1	10,7
Относительное удлинение при разрыве, %	950	814	624	601	497
Козф. газопроницаемости, $\text{см}^2/(\text{атм} \cdot \text{сек.})$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	-	$5,3 \cdot 10^{-3}$	-	$5,4 \cdot 10^{-3}$

Под воздействием высоких температур (температуры смешения, вулканизации) полихлоропрен подвергается процессам термоструктурирования, сопровождающихся гелеобразованием и выделением HCl:

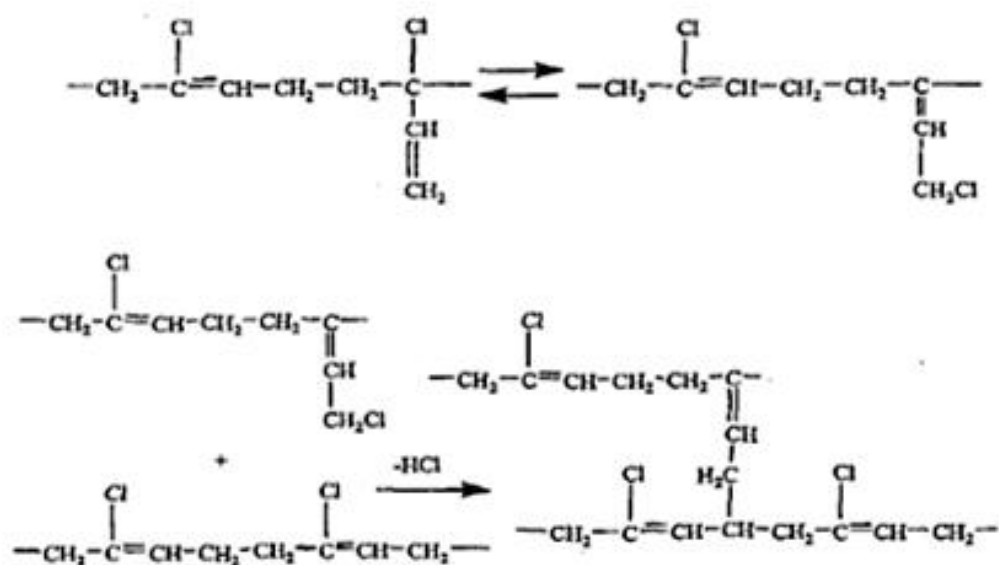


Таблица 11 - Состав и свойства вулканизатов резиновых смесей на основе БНКС и ПХ, содержащих шунгит ($T = 160^{\circ}\text{C}$; $t = 20 - 60$ мин.)*

Состав и свойства		№1 эталон	№2	№3	№4	№5	№6
БНСК-18 АМН		50	50	50	50	50	50
ПХ (Наирит ДП)		50	50	50	50	50	50
Вулканизующий агент (MgO+ZnO)		+	+	+	-	-	+
Сера		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,05
Сульфенамид Ц		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,05
Шунгит		-	10	-	10	-	-
Шунгит модифицированный уротропином 10%		-	-	10	-	10	10
Условная прочность, МПа		12,5	11,0	11,2	11,9	12,3	10,5
Относительное удлинение, %		440	480	380	430	470	500
Относительная остаточная деформация, %		14	13	9	4	7	8
Твердость по Шору А		60	59	64	53	56	58
Модуль 100%, МПа		3,9	2,4	3,3	1,6	1,9	1,9
Изменение объема после старения в	Изооктан – толуол 23·24	+47,6	+49,3	+41,9	+38,8	+36,8	+48,5
	Тосол А 40 100·24	+14,9	+15,3	+16,1	+13,2	+14,3	+15,3
	ТС 70·24	+26,7	+29,6	+25,2	+17,4	+17,7	+26,5
ТПХ, С°		-55	-55	-55	-53	-63	-63
Остаточная деформация в воздухе при 20% сжатии 100·24		74,7	75,5	70,3	39,4	66,4	66,4
Изменение после старения 70·72	Изменение относительного удлинения, %	-	-	-	-18,6	-14,9	-20,8
	Изменение прочности, %	-	-	-	-3,4	-3,2	+3,8

ВЫВОДЫ

1. Впервые показана возможность применения природного наномодифицированного фуллеренами углеродсодержащего минерала шунгита как активного наполнителя для шинных и технических резин из каучуков общего назначения.

2. Выявлено структурирующее свойство шунгитового тонкоизмельчённого наполнителя для резин на основе хлорсодержащих каучуков.

3. Предложено в качестве первого **критерия активности шунгита** в резинах на основе хлорсодержащих каучуков **считать его гелеобразующее действие** в этих эластомерах.

4. Вторым **критерием активности шунгита** предложено считать **степень сшивания вулканизаторов** эластомеров. **(1/Q).**

5. Полученные экспериментальные данные позволили составить следующий **ряд активности хлорсодержащих каучуков относительно сшивающего**

действия шунгита: $PX > XPЭ > XСПЭ > ХБК$. При этом должно считать тонко измельчённый шунгит активным наполнителем-катализатором сшивки эластомеров.

6. Показано влияние температуры и дозировки шунгита на количество геля, образующегося в исследованных хлорсодержащих каучуках, а также степени его сшивания. Установлено что, с повышением дозировки шунгита и температуры вулканизации, количество гель-фракции и степень сшивания эластомеров возрастают. Оптимальная дозировка шунгита в этом случае составляет **8-10 масс.ч.** или в пересчёте на содержание наноразмерных частиц фуллеренов **0,124 масс.%. (См. Суханов Алексей Алексеевич, к.г-м.н, дисс. «Исследование закономерностей распределения природных фуллеренов в шунгитах нижнего протерозоя Карелии», СПб. 2003)**

7. Показано активирующее действие шунгита на процессы дегидрохлорирования, происходящие в изученных эластомерах в температурных условиях вулканизации. Установлена **корреляция** между данным процессом и **степенью сшивания каучука.**

Показано активирующее действие шунгита на процессы дегидрохлорирования, происходящие в изученных эластомерах в температурных условиях вулканизации. Установлена корреляция между данным процессом и степенью сшивания каучука.

8. Определены кинетические и термодинамические **параметры процессов сшивания хлорсодержащих каучуков шунгитом.**

9. Установлено, что в изученных системах гетерогенные узлы вулканизационной сетки содержат в своем составе, как **ковалентные, так и координационные связи.**

10. Экспериментальные данные, полученные при изучении некоторых аспектов механизма действия шунгита в хлорсодержащих каучуках, позволили рекомендовать шунгит для применения в этих системах в качестве **структурирующего агента**, при полной или частичной замене стандартной оксидной вулканизирующей группы.

11. Применение шунгита в рецептурах резин на основе полихлоропрена позволило полностью или частично вывести из ее состава стандартную оксидную группу на основе ZnO и MgO , без ухудшения традиционных свойств таких резин. Определены оптимальные дозировки шунгита и условия вулканизации.

12. Показана возможность частичной замены MgO на шунгит в рецептурах резин на основе хлорсульфированного полиэтилена без ухудшения традиционных свойств таких резин.

13. Показана возможность повышения активности шунгита в указанных выше эластомерных композиционных материалах путем **модификации его поверхности химически активными соединениями (уротропин, резорцин и др.)**. Оптимальная степень модификации **10%**.

14. Применение шунгита в рецептурах резин для гермослоя шин на основе хлорбутилкаучука позволило полностью вывести из ее состава стандартную вулканизирующую группу на основе ZnO и MgO и уменьшить содержание технического углерода, понизить газопроницаемость при сохранении упруго-прочностных показателей, что позволило рекомендовать **шунгит для применения в рецептурах резин гермослоя автошин**.

15. Опытное-промышленное опробование шунгита в рецептурах резин на основе полихлоропрена и бутадиен-нитрильного каучука проведено в условиях Саранского завода РТИ, а также в рецептурах резин на основе хлорбутилкаучука, для медицинских изделий на заводе ООО ПКФ «Астрахим», показало перспективность применения шунгита в этих рецептурах.

16. Шунгит является экологически чистым продуктом, с практически неисчерпаемыми природными запасами. В настоящее время шунгитовый щебень и песок различных фракций производится в промышленном масштабе Журавским охровым заводом по ТУ 2169-002-00204493-2008. Где: 2169 – наполнители активные прочие и неактивные. 00294493 – код ОКПО Журавского охрового завода (РФ, 396720 ВОРОНЕЖСКАЯ ОБЛАСТЬ, КАНТЕМИРОВСКИЙ РАЙОН, П ОХРОВЫЙ ЗАВОД).

17. Включение шунгита в рецептуры резин на основе хлорсодержащих каучуков обеспечивает экономический эффект за счет замены технического углерода, оксидов металлов, снижения каучукосодержания, а также корректировки содержания вулканизирующей группы веществ.

См. «Каучуки, РТИ, шины: традиции и новации» / Москва, 2011).

Литература к разделу:

1. Артамонова О.А. Пат. 2424255 (Россия). Порошковый наполнитель для эластомерных материалов на основе каучука / Потапов Е.Э., Бобров А.П., Лякин Ю.И., Никифоров А.А., Инжинова Л.М., Емельянова З.И., Дурмиш-Оглы Л.И., Шехтер В.Е., Хворов Ю.М. 2011.
2. Артамонова О.А. Изучение возможности применения «Карелита» (шунгита) в качестве вулканизирующего агента в резиновых смесях на основе полихлоропрена и хлорсульфированного полиэтилена / Дурмиш-Оглы Л.И., Потапов Е.Э., Годунов Б.А., Бобров А.П., Сахарова Е.В. // Каучук и резина. 2010. №5. С. 10.
3. Артамонова О.А. Изучение процессов гелеобразования в системах «галоидированный каучук-шунгит» / Тростин А.В., Сахарова Е.В., Потапов Е.Э., Бобров А.П., Трухляева И.В. // Каучук и резина. 2011. №3. С. 19.

4. Артамонова О.А. Изучение влияния шунгита на свойства резин на основе хлорбутилкаучука. / Тростин А.В., Сахарова Е.В., Потапов Е.Э., Бобров А.П., Трухляева И.В. // Каучук и резина. 2011. №4. С. 17.

5. Артамонова О.А. Применение природных углеродсодержащих минеральных соединений в качестве ингредиентов полимерных композиционных материалов. / Потапов Е.Э., Прекоп Ш., Бобров А.П., Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. // Тезисы докладов конференции «Каучуки, РТИ, шины: традиции и новации», Москва, 2011.- С.42.

Подписано в печать 46, Формат 60х84/16. бумага писчая. Отпечатано на ризографе. Уч. изд. листов 1,0. Тираж 100 экз. заказ. Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова. Диссертации в Техносфере:

<http://tekhnosfera.com/shungit-novyy-ingredient-dlya-rezinovyh-smesey-na-osnove-hlorsoderzhaschih-elastomerov#ixzz3wOnjVxzz>

Морозов И. А. Влияние структуры эластомерного нанокompозита на его механические свойства: Автореф. дисс. канд. физико-матем. наук. - Пермь. - 2008.-16 с.

Никитин Ю.Н. Роль природы внутрифазных и межфазных взаимодействий в формировании свойств эластомерных композиций: Автореф. дисс. докт. техн. наук. Омск,- 20.05. - 38 с.

Никитин Ю.Н., Ходакова С.Я., Родионов В.А. Особенности усиления бутадиен-нитрильных каучуков высокопористым печным техуглеродом // Каучук и резина. 2005. №3. С. 16-17.

Цеханович М.С. Разработка нового кремний-углеродного нанокompозита - активного наполнителя эластомеров для производства высокоскоростных легковых зимних и «зеленых» шин // Каучук и резина. 2008. №5. С.42-45.

Соколова Марина Дмитриевна

ЭЛАСТОМЕРНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ УПЛОТНИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ЗОНАХ С ХОЛОДНЫМ КЛИМАТОМ / Специальность 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение)

Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук

Защита состоялась "11" мая 2012г. в 10:00 часов на заседании

диссертационного совета ДМ 212.092.01 в Комсомольском-на-Амуре

Государственном техническом университете по адресу: 681013, г.

Комсомольск-на-Амуре, пр. Ленина, 27. Тел./факс: (4217) 53-61-50. E-mail:

mdsov@knastu.ru.

7 • Завод по производству защитно-восстановительного состава

Патент РФ 2183661 ЗАЩИТНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ СОСТАВ.

Каклюгин Юрий Викторович – автор, обладатель

Изобретение относится к составам, формирующим защитно-восстановительную пленку на контактируемых и трущихся деталях. Сущность: состав содержит, мас. %: вольфрам 5-7; колумбит 5-7; шунгит 5-20; серпентинит 3-35; поверхностно-активное вещество 0,5; синтетическое масло до 100. Технический результат - защита материалов пар трения от воздействия коррозионной среды при повышенных температурах.

Поставленная задача решается тем, что защитно-восстановительный состав, содержащий порошок серпентинита, дополнительно содержит поверхностно-активное вещество, синтетическое масло и порошки вольфрама, колумбита, шунгита при следующем соотношении ингредиентов, мас. %:

Вольфрам - 5 – 7

Колумбит - 5 – 7

Шунгит - 5 – 20

Серпентинит - 3 – 35

Поверхностно-активное вещество - 0,5

Синтетическое масло - До 100

Для обеспечения химической активации состава можно использовать поверхностно-активные вещества, такие как ОП-7, этилендиаминтетрауксусной кислоты динатриевой соли дигидрат, триалкилфосфат, N-оксиметилциануровая кислота и др.

Защитно-восстановительный состав получают следующим образом. Приготавливают, тщательно перемешивая, состав порошков серпентинита, вольфрама, колумбита и шунгита. Полученный сухой состав порошков смешивают с поверхностно-активным веществом (ОП-7) и синтетическим маслом (диол, полилол, масло для вертолетов БЗВ). Полученный состав в виде геля с кристаллами жидких металлов вводится в двигатель внутреннего сгорания, например, автомобиля. В процессе приработки двигателя происходит образование защитной и/или восстановительной пленки на трущихся деталях. При этом оптимальными параметрами

ингредиентов сухого состава являются следующие. Дисперсность порошков 0,001-1 мкм. Дисперсность менее 0,001 усложняет образование пленки, - более 1 мкм - снижает ее прочность. Количество порошков вольфрама и колумбита должно быть в пределах 5-7%. Количество порошка шунгита - 5-20%. Причем ингредиент шунгита кремний (Si) способствует прилипанию состава к поверхностям деталей, а - углерод (C) способствует восстановлению изношенных поверхностей деталей.

При введении вольфрама менее 5 мас.% формируемая пленка на поверхностях трения не достаточна жаропрочна и коррозионно-стойка, а при введении более 7 мас. % повышается стоимость состава без заметного повышения жаропрочности и коррозионно-стойкости.

При введении колумбита менее 5 мас.% формируемая пленка на поверхностях трения довольно хрупкая и при разрушении на поверхности возникают вырывы, а абразивные частицы снижают ресурс узла трения, а при введении более 7 мас.% повышается себестоимость без заметного улучшения механических свойств.

При введении шунгита менее 5 мас. % (даже при содержании углерода в шунгите 20-30 мас.%) не обеспечивается достаточного восстановления оксидов колумбита до металлических кластеров, что ведет к повышению хрупкости формируемой пленки, а при введении более 20% (даже при содержании углерода в шунгите 5-10 мас.%) понижается прочность и повышается ползучесть формируемой пленки.

Использование ассоциации порошков: вольфрама, колумбита и шунгита позволяет за счет ускорения хемосорбционных и химических процессов (реакций) окисления, восстановления, конденсирования и др., при непрерывной механо-химической активации в зоне трения, а также синтезе природных и искусственных координационных соединений достигать следующих показателей:

а) обеспечивать мягкое окисление углеводородов (предокисление), т.е. на поверхностях трения синтезировать комплексы из вольфрама, колумбита, шунгита, углеводородов (синтетического масла) и материалов деструкции пары трения;

б) обеспечивать протекание процесса синтеза из $\text{CO} + \text{H}_2$ до метанола и даже предельных углеводородов на сформированных покрытиях, обладающих каталитическими свойствами;

в) обеспечивать защиту материалов пар трения от воздействия коррозионной среды, усугубляемой повышенными температурами.

8 • Завод по производству наноразмерного шунгитового наполнителя

Патент РФ № 2442657 СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЧАСТИЦ НАНОРАЗМЕРОВ ИЗ МИНЕРАЛА ШУНГИТ

(72) Автор(ы):

**Яновский Юрий Григорьевич (RU),
Корнев Юрий Витальевич (RU),
Семенов Николай Александрович (RU),
Юмашев Олег Борисович (RU),
Жогин Валентин Андреевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

Учреждение Российской академии наук Институт прикладной механики (ИПРИМ РАН) (RU)

Изобретение относится к технологии переработки сырья природного назначения, а именно минерала шунгит, с целью получения порошка с частицами наноразмеров, который может быть использован, в том числе, как активный наполнитель для изготовления эластомерных композитов, применяемых в различных резинотехнических изделиях, а также в автомобильной, нефтеперерабатывающей, легкой промышленности, в строительстве, при изготовлении деталей шин и т.п.

Известен способ переработки материалов, включающий подачу материала с водой в кольцеобразную зону измельчения сверху, объемное сжатие материала в зоне измельчения, истирание частиц материала одна о другую принудительным полиградиентным перемещением концентрических слоев материала при одновременном импульсном воздействии на частицы в момент их деформации и разрушения высокотемпературным потоком жидкости, перегретым паром или горячим воздухом, смешение измельченного продукта с холодной водой и удаление пульпы снизу; при этом подачу материала с водой (раствором ПАВ) в кольцеобразную зону измельчения и смешение измельченного продукта с водой осуществляют после предварительной электрохимической обработки подаваемой в процесс измельчения воды (раствора ПАВ) в электролизере [1].

Данное техническое решение используется при измельчении рудного или нерудного сырья до такого состояния поверхности частиц полезного компонента, чтобы потом можно было эффективно извлечь их физико-химическими методами обогащения. При этом измельчение частиц обрабатываемого материала осуществляют способом истирания до их порошкообразного состояния, но не до частиц микро- и наноразмеров, то

есть такой способ при применении его к размельчению минерала шунгит не позволит иметь активный наполнитель с последующим получением эластомерного композита с высоким комплексом механических и эксплуатационных характеристик.

Известны также способы модификации минерала шунгит различными агентами сочетания [2].

Тем не менее, указанные способы также не позволяют обеспечить измельчение минерала шунгит до размеров его частиц порядка (5-50) нм, то есть до частиц наноразмеров. В результате применение такого шунгита в качестве активного наполнителя при производстве эластомерных материалов не обеспечит высоких механических свойств изготавливаемому материалу, вследствие низкой удельной поверхности исходного шунгита. В этом случае химическая модификация неактивного наполнителя не приводит к получению эластомерных материалов с комплексом высоких эксплуатационных характеристик.

Заявитель ставил перед собой техническую задачу получения порошка минерала шунгит с частицами наноразмеров для проявления их усиливающего действия в эластомерном композиционном материале, который наполняется частицами минерала шунгит наноразмеров, обеспечивая комплекс высоких эксплуатационных характеристик изготавливаемого материала. Техническим результатом применения нового способа измельчения минерала шунгит является получение порошка этого минерала с частицами средних размеров в пределах от 5 нм до 50 нм, то есть частиц наноразмеров. Указанный технический результат был достигнут за счет совокупности существенных признаков нового способа получения частиц наноразмеров из минерала шунгит, приведенной в нижеследующей формуле изобретения: «способ получения частиц наноразмеров из минерала шунгит, включающий подготовку исходной фракции минерала шунгит с любым соотношением содержания кремний/углерод (Si/C) и микрочастицами размерами от 0 до 100 мкм и осуществление процесса измельчения шунгита в планетарной шаровой мельнице, при этом в размольный стакан планетарной шаровой мельницы загружают исходные компоненты в составе шунгит - спирт - размольные элементы диаметром (0,5÷5) мм и в соотношении от (1,5:1:1,5) до (2,5:1:3) по объему соответственно, причем в качестве спирта берут спирт из ряда разветвленных спиртов с количеством атомов углерода не более восьми, кислородно-водородная (ОН) группа которых находится не у крайнего атома углерода, а в качестве размольных элементов, предназначенных для предотвращения образования крупных агломератов и снижения

тепловыделения при измельчении, используют шары или другие шарообразные перемалывающие элементы, сделанные из того же материала, что и размольный стакан; процесс измельчения вышеуказанной исходной фракции минерала шунгит ведут при температуре не выше 150°C, скорости вращения планетарного диска, на котором установлен размольный стакан планетарной шаровой мельницы, в пределах 100÷700 оборотов в минуту, одновременном вращении размольного стакана вокруг своей вертикальной оси, но в противоположном направлении вращения планетарного диска, что ускоряет это действие благодаря центробежной силе и силе Кориолиса, с реверсом каждые 5÷30 минут и временем, не превышающим шести часов непрерывного процесса измельчения, затем проводят сушку измельченного шунгита в сушильном шкафу в течение 0,5÷6 часов при температуре 80÷250°C и осуществляют герметичную упаковку в тару минерала шунгит со средним размером измельченных частиц 5÷50 нм, характеризующихся удельной поверхностью по многоточечной адсорбции азота $\geq (70\div 80) \text{ м}^2/\text{г}$ и обеспечивающих в составе эластомерных композитов высокие значения условного напряжения до 11 МПа при относительном удлинении 300% и их прочность в пределах (15÷16) МПа; применяют в качестве исходного материала шунгит фракции 0÷5 мкм; размольный стакан планетарной шаровой мельницы выполняют из карбида вольфрама объемом 250 мл; в размольный стакан планетарной шаровой мельницы с порошком шунгита добавляют изопропиловый спирт $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (2-пропанол); в качестве размольных элементов при измельчении частиц шунгита используют мелкие стальные шары диаметром 3 мм; отношение скоростей вращения размольного стакана и планетарного диска планетарной шаровой мельницы составляет 1:2».

Изобретение работает следующим образом.

В качестве исходного образца берут минерал шунгит с любым соотношением содержания кремний/углерод (Si/C) и размерами микрочастиц от 0 до 100 мкм или минерал шунгит с близкими к данному образцу свойствами. Для измельчения (помола) минерала шунгит используют планетарную шаровую мельницу, для чего загружают в ее размольный стакан исходные компоненты в соотношении: исходный шунгит - разветвленный спирт - размольные шары диаметром (0,5÷5) мм от (1,5:1:1,5) до (2,5:1:3) по объему соответственно. Процесс измельчения ведется в жидком состоянии, чтобы добиться субмикронных или коллоидноразмерных частиц. Для этой цели используют спирты, способствующие лучшему измельчению шунгита, предотвращающие образование крупных агломератов и снижающие тепловыделение при

помоле, при этом выбирают преимущественно разветвленные спирты с количеством атомов углерода не более восьми, кислородно-водородная (ОН) группа которых находится не у крайнего атома углерода. Наличие жидкости (спирта выбранного типа) приводит также к лучшей дисперсии и, таким образом, снижает количество агломератов меньших частиц, которые мешают перемолу. Температура помола исходной смеси не превышает 150°C. Процесс измельчения производится в размольном стакане, установленном на планетарном диске планетарной шаровой мельницы, на скорости (100÷700) оборотов в минуту с реверсом каждые (5÷10) минут в течение до шести часов непрерывного процесса измельчения. С поворотом планетарного диска размольный стакан вращается вокруг своей вертикальной оси, но в противоположном направлении. Это действие быстро ускоряется благодаря центробежной силе и силе Кориолиса. В результате энергия помола многократно увеличивается, что позволяет добиться меньших размеров частиц. Кроме того, возникающее при таком планетарном вращении быстрое ускорение частиц шунгита от одного края размольного стакана к другому приводит к сильному взаимодействию между размольными шарами и образцами материала (фракцией шунгита), одновременно обеспечивая дополнительный перемалывающий эффект от фрикционных сил.

После помола проводят сушку в сушильном шкафу в течение 0,5÷6 часов при температуре 80÷250°C и осуществляют герметичную упаковку измельченного минерала шунгит в тару.

Предложенный способ поясняется на примере измельчения минерала шунгит торговой марки «Новокарбон» производства ООО «Карбон-Шунгит Трейд», ТУ 2169-001-57753937-2002, фракция 0-5 мкм.

Измельчение минерала шунгит осуществлялось в планетарной шаровой мельнице мокрым способом с добавлением изопропилового спирта C_3H_7OH (2-пропанол, ТУ 232-015-11291058-95). Добавление изопропилового спирта позволяет улучшить процесс измельчения шунгита за счет лучшей его диспергации, исключает образование крупных агломератов, снижает тепловыделение при помоле, а также уменьшает нагрев размольного стакана. Исходные компоненты для процесса измельчения минерала шунгит загружались в соотношении: исходный шунгит - изопропиловый спирт - размольные шары по объему соответственно. В результате загрузка выглядела так: 100 мл шунгита, 50 мл изопропилового спирта и 120 см³ мелких стальных шариков диаметром 3 мм. Использование мелких шариков фактически понижает воздействие агломератов меньших частиц и позволяет силам трения участвовать в процессе помола, то есть, когда частицы

шунгита становятся меньше, они все меньше подлежат расщеплению. Температура помола не превышала 85°C. Измельчение производилось на скорости 500 оборотов в минуту планетарного диска при отношении его скорости вращения и скорости вращения размольного стакана планетарной шаровой мельницы, равном 1:2. Каждые 15 минут осуществлялся реверс вращения планетарного диска и размольного стакана. Объем размольного стакана из карбида вольфрама составлял 250 мл. Время помола составляло 2 часа. Затем производилась сушка измельченного шунгита в течение 2 часов в сушильном шкафу при температуре 200°C и после контрольного анализа полученных частиц минерала шунгит наноразмеров в сравнении с исходной фракцией он герметично упаковывался в подготовленную тару.

Результаты контрольного сравнительного анализа размеров измельченных частиц минерала шунгит представлены на рисунках, где на фиг.1 - график распределения по размерам частиц для исходной фракции минерала шунгит; на фиг.2 - график распределения по размерам частиц для измельченного минерала шунгит согласно настоящему изобретению; на фиг.3 - распределение частиц по размерам для измельченного минерала шунгит согласно настоящему изобретению, полученное с помощью обработки АСМ изображения агломерата частиц измельченного шунгита в программе SPIP.

Для подтверждения эффективности действия измельченного по предлагаемому способу минерала шунгит в эластомерных композитах в качестве усиливающего наполнителя, существенно повышающего комплекс физико-механических свойств эластомерного композита, Заявителем были проведены испытания данных композитов с исходным и измельченным согласно настоящему изобретению минералом шунгит, результаты которых приведены в следующих таблицах:

Таблица 1					
Основные свойства минерала шунгит различной степени измельчения					
Тип минерала шунгит	Плотность кг/м ³	Площадь поверхности по многоточечной адсорбции азота	Насыпная плотность, кг/м ³	Средний размер частиц, нм	рН водной суспензии, ед. рН

		D4820, м ² /Г			
Исходная фракция	2,4	16	250	200	5,2
Измельченный	2,4	80	370	5-50	6,6

Таблица 2

Основные физико-механические характеристики эластомерных материалов, наполненных 65 мас. частями минерала шунгит различной степени измельчения

Показатели	Размерность	Номер образца	
		1	2
Напряжение при удлинении 100%	МПа	2,0	2,7
Напряжение при удлинении 200%	МПа	3,3	5,8
Напряжение при удлинении 300%	МПа	4,5	11,0
Условная прочность при растяжении	МПа	5,6	15,2
Относительное удлинение	%	390	360
Остаточное удлинение	%	8,0	12,0
Сопротивление раздиру	кН/м	18,0	25,9
Удельная работа деформации на разрушение образца	МДж/м ³	12,3	22,4
Относительный гистерезис (1-й цикл)	%	14,4	17,0
Относительный гистерезис (20-й цикл)	%	4,7	7,1
1 - исходный образец минерала шунгит			
2 - измельченный до частиц наноразмеров минерал шунгит			

Источники информации

1. Описание изобретения к патенту Российской Федерации №2104787 «Способ переработки материалов», В02С 17/02. Заявлен 07.08.96 г. Опубликовано 20.02.98 г. Бюллетень №5.

2. Ковалева А.Н., Кандырин К.Л., Потапов Е.Э. «Модификация шунгита различными агентами сочетания» - тезисы докладов VIII Ежегодной Международной молодежной конференции ИБХФ РАН - ВУЗЫ «Биохимическая физика», 11-13 ноября 2008 г., М., стр.107-108.

Формула изобретения

1. Способ получения частиц наноразмеров из минерала шунгит, включающий подготовку исходной фракции минерала шунгит с любым

соотношением содержания кремний/углерод (Si/C) и микрочастицами размерами $0\div 100$ мкм и осуществление процесса измельчения шунгита в планетарной шаровой мельнице, при этом в размольный стакан планетарной шаровой мельницы загружают исходные компоненты в составе шунгит - спирт - размольные элементы диаметром $0,5\div 5$ мм в соотношении от $1,5:1:1,5$ до $2,5:1:3$ по объему соответственно, причем в качестве спирта берут спирт из ряда разветвленных спиртов с количеством атомов углерода не более восьми, кислородно-водородная (ОН) группа которых находится не у крайнего атома углерода, а в качестве размольных элементов, предназначенных для предотвращения образования крупных агломератов и снижения тепловыделения при измельчении, используют шары или другие шарообразные перемалывающие элементы, сделанные из того же материала, что и размольный стакан, процесс измельчения вышеуказанной исходной фракции минерала шунгит ведут при температуре не выше 150°C , скорости вращения планетарного диска, на котором установлен размольный стакан планетарной шаровой мельницы, в пределах $100\div 700$ об/мин, и одновременном вращении размольного стакана вокруг своей вертикальной оси, но в противоположном направлении вращению планетарного диска, что ускоряет это действие, благодаря центробежной силе и силе Кориолиса, с реверсом каждые $5\div 30$ мин и временем, не превышающем шести часов непрерывного процесса измельчения, затем проводят сушку измельченного шунгита в сушильном шкафу в течение $0,5\div 6$ ч при температуре $80\div 250^{\circ}\text{C}$ и осуществляют герметичную упаковку в тару минерала шунгит со средним размером измельченных частиц $5\div 50$ нм, характеризующихся удельной поверхностью по многоточечной адсорбции азота $\geq (70\div 80)$ м²/г и обеспечивающих в составе эластомерных композитов высокие значения условного напряжения до 11 МПа при относительном удлинении 300% и их прочность в пределах $15\div 16$ МПа.

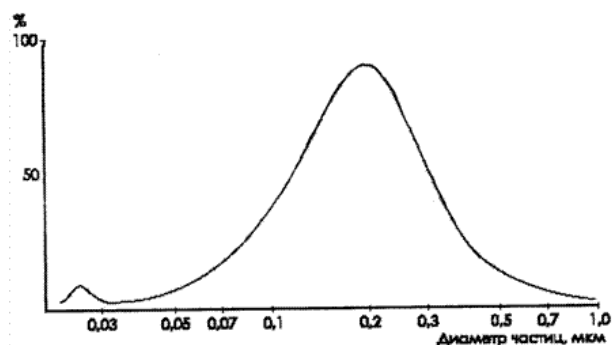
2. Способ по п.1, в котором в качестве исходного материала применяют шунгит фракции $0\div 5$ мкм.

3. Способ по п.1, в котором размольный стакан планетарной шаровой мельницы выполняют из карбида вольфрама объемом 250 мл.

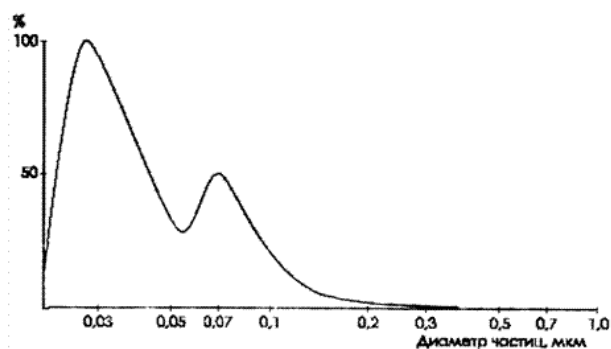
4. Способ по п.1, в котором в стакан планетарной шаровой мельницы с порошком шунгита добавляют изопропиловый спирт $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ (2-пропанол).

5. Способ по п.1, в котором в качестве размольных элементов при измельчении частиц шунгита используют мелкие стальные шары диаметром 3 мм.

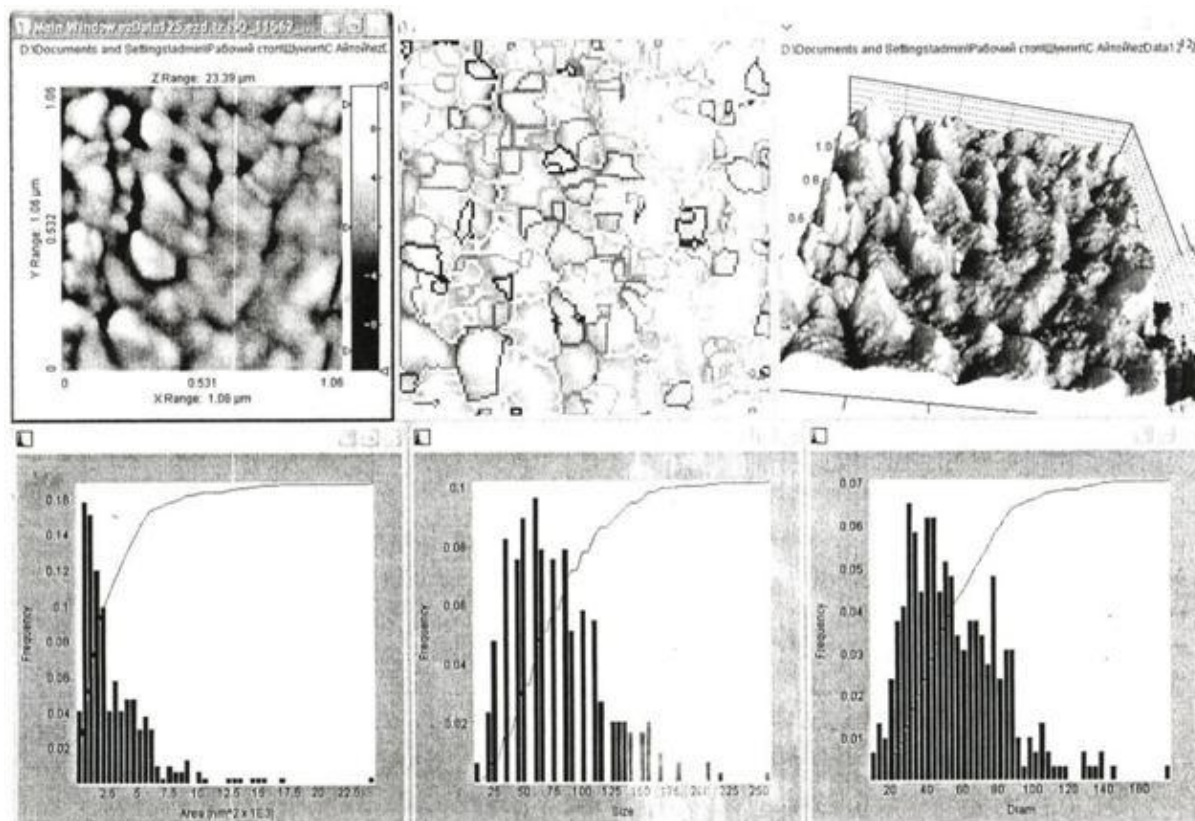
6. Способ по п.1, в котором отношение скоростей вращения размольного стакана и планетарного диска планетарной шаровой мельницы составляет 1:2.



ФИГ. 1



ФИГ. 2



ФИГ. 3

ИЗВЕЩЕНИЯ ММ4А Досрочное прекращение действия патента из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

ВЫВОД:

В кластерной надсистеме необходимо создать Департамент интеллектуальной собственности.

Высокая конкурентоспособность предлагаемых технологий с использованием шунгита, как внутри страны, так и на международном уровне невозможна без организации на предприятиях Кластера «ХИМИЯ» ОЭЗ «Карелия-ШУНГИТ» системы управления и защиты интеллектуальной собственности системы, обеспечивающей постановку инновационной продукции на производство и последующую её коммерциализацию, т. е. введение в хозяйственный оборот.