

Введение На кафедре химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ в течение последних лет проводятся исследования по модификации свойств динамически вулканизированных термоэластопластов (ДТЭП) органофицированными монтмориллонитовыми глинами [1-3]. В предыдущих исследованиях было показано, что введение органофицированного слоистого нанонаполнителя Cloisite 15A увеличивает устойчивость ДТЭП к действию агрессивных сред. Кроме атмосферных воздействий наиболее часто встречающейся агрессивной средой являются, масла, смазки и топливо, необходимые для успешной эксплуатации всех типов механизмов и машин. Устойчивость полимерных материалов к действию неполярных растворителей, к которым относится большинство автомобильных топлив, масел, смазок и других жидкостей, называется маслобензостойкостью. Высокой маслобензостойкостью характеризуются резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков, поэтому они в основном применяются для изготовления работающих в этих средах резинотехнических изделий - рукавов, прокладок, амортизаторов, манжет и т.д. Неплохой маслобензостойкостью характеризуются и термоэластопласты на основе бутадиен-нитрильных каучуков и полиолефинов, в том числе и динамически вулканизированные (термопластичные вулканизаты). Органофильный слоистый нанонаполнитель Cloisite 15 A (производство фирмы Rockwood компании Southern Clay Products, США) является наиболее известным при получении полимерных нанокомпозитов, в том числе и на основе эластомерной матрицы. Промышленное производство органофильных глин в России отсутствует, исследования по модификации глин отечественных месторождений проводятся в ряде научных учреждений России, в том числе и в Татарстане. В ФГУП «НИИГеолнеруд» разработана технология механохимической обработки бентонитовых глин поволжских месторождений для увеличения катионной обменной емкости, которая необходима для модификации бентонитов с целью повышения их органофильности в процессе ионного обмена катионов натрия на органические катионы с достаточно развитыми углеродными радикалами [4]. Интеркалированные органофильные слоистые силикаты способны совмещаться с полимерной матрицей, что и используется для получения нанокомпозитов. В предыдущей работе [5] было показано, что органобентониты на основе Na⁺-активированных бентонитов татарстанских месторождений улучшают упругопрочностные свойства ДТЭП на основе бутадиен-нитрильного каучука и полипропилена. Поэтому представлялось интересным оценить влияние новых слоистых наполнителей на масло-, бензо- и термостойкость динамически вулканизированных термоэластопластов. Экспериментальная часть В работе были использованы Na⁺- активированные бентониты, модифицированные четвертичными солями аммония: алкилбензилдиметиламмоний хлоридом [R-CH₂C₆H₅-NH⁺-(CH₃)₂] Cl⁻ (катамин, шифр К) или диметилдиалкиламмонийхлоридом [(CH₃)₂-NH⁺-(R)₂] Cl⁻ (текстапав, шифр Т),

где R - остаток гидрированных жирных кислот таллового масла (C18 - 65 %, C16 - 30 %, C14 - 5 %). Сравнительная характеристика органобентонитов на основе глин Верхне-Нурлатского и Саригюхского месторождений представлена в табл. 1. Органобентониты различаются по катионно-обменной емкости (1К, 2К, 1Т, 2Т - 74 мг-экв/100 г, 3Т - 45 мг-экв/100 г, 3К - 67 мг-экв/100 г), типу и концентрации модифицирующих четвертичных солей аммония. Органомодифицированные глины в количестве от 1 до 5 мас. ч. на 100 мас. ч. полимерной фазы были использованы при получении динамически вулканизованных термоэластопластов (термопластичных вулканизатов) на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-18 и полипропилена (соотношение 70:30 и 50:50). Для получения ДТЭП был использован роторный смеситель пластикордера Брабендер, после смешения каучука и полипропилена вводились компоненты вулканизирующей группы. Полученные композиты затем экструдировались, из полученных полос ДТЭП изготавливали образцы для испытаний. Физико-механические испытания ДТЭП проводились в соответствии с ГОСТ 270-75 на приборе Inspect mini 3кН при скорости растяжения 50 мм/мин. Таблица 1 - Характеристика органобентонитов Шифр Бентонит Верхне-Нурлатского месторождения (ММТ 60 %) Ионный состав до механоактивации * 10,48 Ca²⁺ + 26,31 Mg²⁺ + 7,40 Na⁺ + 0,77 K⁺ Ионный состав после механоактивации* 1,57 Ca²⁺ + 21,91 Mg²⁺ + 48,72 Na⁺ + 1,81 K⁺ Четвертичная соль аммония, % мас. Алкилбензилдиметил- аммонийхлорид (Катамин) Диметилдиалкил аммонийхлорид (Текстапав) 1К 3,7 - - 1Т - 3,7 - 2Т - 9,0 3Т Бентонит РТ без механоактивации - - 3,7 - 3К Бентонит Саригюхского месторождения (ММТ 77 %) Ионный состав без механоактивации* 14,1 Ca²⁺ + 11,77Mg²⁺ + 39,65 Na⁺ + 1,05K⁺ 3,7 - - - Cloisite 15A Природный Na⁺-монтмориллонит, модифицированный диметилдиалкил-аммонийхлоридом, катионнообменная емкость 125 мг-экв/100 г * мг-экв на 100 г сухого вещества Устойчивость к действию агрессивных сред (бензин Аи-93, моторное масло) определялась в соответствии с ГОСТ 9.030-74. Образцы ДТЭП помещали в выбранные среды и выдерживали в бензине в течение 72 ч. при температуре 23 °С, в масле - в течение 72 ч. при температуре 23, 70 и 125 °С. Определялась степень набухания образцов в течение испытания и степень изменения прочностных характеристик после воздействия агрессивной среды и повышенной температуры. Термическое поведение композитов оценивалось при испытании в дифференциальном сканирующем калориметре DSC Q200 TA Instruments при скорости нагрева 5 К/мин в интервале температур 20-500 °С в воздушной среде (платина-платинородиевая термопара, стабильность по температуре ±0,03 К, разрешение аналитических весов 2 мкг). Результаты и их обсуждение Первоначально была оценена устойчивость к действию агрессивных сред исходных компонентов термоэластопластов - каучука БНКС-18 и полипропилена, которые обрабатывались в смесителе Брабендер в условиях изготовления термоэластопласта (10 мин при 180 °С) с

введением 1 и 3 мас. ч. Cloisite 15A. Результаты испытаний образцов полипропилена и БНКС-18 после термомеханической обработки на набухаемость в бензине и моторном масле при различных температурах приведены в табл. 2.

Таблица 2 - Степень набухания полипропилена и БНКС-18 после термомеханической обработки

| Полимер | Содержание Cloisite 15A, мас. ч. | Степень набухания в бензине, % | Степень набухания в масле, % | Температура, °C |
|---------|----------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------|
| ПП | 0 | 10,2 | 2,2 | 23 |
| | | 2,2 | 3,7 | 70 |
| | | 28,7 | 18,0 | 125 |
| | | 8,0 | 2,2 | 23 |
| БНКС-18 | 0 | 3,4 | 22,0 | 23 |
| | | 7,6 | 2,0 | 70 |
| | | 2,0 | 3,0 | 125 |
| | | 19,8 | 26,5 | 23 |
| БНКС-18 | 300 | 15 | 280 | 14,1 |
| | | 25,0 | 67,6 | 25,0 |
| | | 3 | 260 | 13,6 |
| | | 25,3 | 55,2 | 25,3 |

Как видно из табл. 2, степень набухания в бензине образцов ПП и каучука БНКС-18, подвергнутых термомеханической обработке, достаточно высока, особенно для каучука вследствие термодеструкции его цепей. Введение слоистого наполнителя снижает степень набухания в бензине на 18-20 % для полипропилена и на 7-12% для каучука соответственно дозировке Cloisite 15A. Степень набухания в моторном масле при нормальной температуре незначительна, как для полипропилена, так и для каучука, и увеличивается с повышением температуры. Введение Cloisite 15A во всех случаях способствует некоторому снижению набухаемости полимеров. Испытания на устойчивость к действию агрессивных сред динамических термоэластопластов были проведены для композитов, содержащих и Cloisite 15A, и опытные органоглины, дозировка органоглин составляла во всех случаях 3 мас. ч. на 100 мас. ч. полимерной фазы. Для выяснения влияния соотношения каучука и полипропилена в составе ДТЭП испытаны образцы, полученные при соотношениях 70:30 и 50:50. Результаты испытаний представлены в табл. 3. Как следует из данных табл. 3, набухаемость композита в бензине существенно ниже, чем для исходного каучука (табл. 2) за счет вулканизации каучуковой фазы, и соответствует его содержанию в составе ДТЭП. Введение органоглин снижает набухаемость композитов в бензине: для Cloisite 15A на 20 %, для опытных органоглин - на 8-15 %. Степень набухания всех образцов в моторном масле ниже, чем в бензине, как при нормальной, так и при повышенной температуре. Как видно из данных табл. 3, степень набухания ДТЭП при температурах 70 и 125 °C практически одинакова в отличие от этих же показателей для исходных каучука и полипропилена (табл. 2). Это можно объяснить дополнительным структурированием каучуковой фазы при выдержке при высокой температуре.

Таблица 3 - Влияние состава ДТЭП на степень набухания в бензине и моторном масле

| Полимерная фаза | Органобентонит | Степень набухания в бензине, % | Степень набухания в масле, % | Температура, °C |
|-----------------|----------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------|
| 70:30 | - | 42,5 | 6,8 | 23 |
| | | 25,0 | 27,2 | 70 |
| | | 27,2 | 42,5 | 125 |
| | | 6,8 | 25,0 | 23 |
| Cloisite 15A | 33,1 | 5,1 | 22,3 | 23 |
| | | 24,4 | 38,9 | 70 |
| | | 6,0 | 24,0 | 125 |
| | | 25,0 | 38,0 | 23 |
| 1К | 38,9 | 5,1 | 23,0 | 23 |
| | | 24,0 | 38,0 | 70 |
| | | 23,0 | 24,0 | 125 |
| | | 5,1 | 23,0 | 23 |
| 2Т | 35,8 | 5,0 | 23,5 | 23 |
| | | 24,5 | 38,9 | 70 |
| | | 23,5 | 24,6 | 125 |
| | | 5,0 | 23,5 | 23 |
| 50:50 | Cloisite 15A | 21,3 | 4,0 | 23 |
| | | 16,9 | 18,9 | 70 |
| | | 18,9 | 21,3 | 125 |
| | | 4,0 | 16,9 | 23 |
| 1К | 23,6 | 5,2 | 19,1 | 23 |
| | | 20,7 | 18,4 | 70 |
| | | 18,4 | 4,2 | 125 |
| | | 17,5 | 19,0 | 23 |
| 2Т | 20,9 | 4,6 | 18,0 | 23 |
| | | 18,0 | 20,0 | 70 |
| | | 20,0 | 18,0 | 125 |
| | | 4,6 | 18,0 | 23 |

Для установления степени влияния воздействия агрессивной среды на механические свойства композитов для всех образцов, исходных и подвергнутых набуханию в моторном масле и бензине, были

проведены испытания на разрывной машине и определены основные деформационно-прочностные характеристики. Как и следовало ожидать, набухание в бензине и моторном масле при разных температурах снижает прочностные показатели ДТЭП, и естественно, что более устойчивы к действию агрессивной среды композиты с большим содержанием полипропилена. На основании результатов испытаний были рассчитаны коэффициенты стойкости разработанных композиций к действию агрессивных сред. В табл. 4 представлены данные о влиянии органобентонитов различного состава на коэффициенты стойкости к действию масла и топлива по условной прочности для ДТЭП, полученного при соотношении каучука и полипропилена 70:30. Из данной таблицы видно, что коэффициенты стойкости к действию агрессивной среды зависят от условий испытания, а органоглины повышают устойчивость композитов к действию агрессивных сред, при этом влияние типа исходного бентонита и природа модифицирующего агента (катамин, текстав) в органоглине практически одинаково.

Таблица 4 - Коэффициенты стойкости к действию моторного масла и бензина по условной прочности для образцов ДТЭП (70:30)

| Органобентонит | Коэффициент стойкости к действию агрессивной среды |
|----------------|--|
| масло, 23 °С | 0,89 0,66 0,62 0,85 |
| Cloisite 15A | 0,91 0,67 0,64 0,86 |
| 1K | 0,95 0,67 0,65 0,88 |
| 3K | 0,94 0,69 0,67 0,88 |
| 1T | 0,94 0,68 0,67 0,87 |
| 2T | 0,94 0,68 0,65 0,87 |

Введение опытных органоглин или Cloisite 15A повышает примерно на 20 % термостабильность термопластичных вулканизатов на основе бутадиен-нитрильного каучука и полипропилена, а тип модифицирующей четвертичной соли аммония мало влияет на показатель: термогравиметрический анализ (табл. 5) показал, что потеря массы в 3 % происходит в узком температурном интервале 320-324 ° С.

Таблица 5 - Термостабильность образцов ДТЭП (соотношение каучук : полипропилен 70:30)

| Слоистый наполнитель | Температура, при которой происходит потери массы 3% |
|----------------------|---|
| Cloisite 15A | 320 |
| 3K | 324 |
| 2T | 324 |
| 3T | 323 |

Таким образом, проведенные исследования показали, что образцы органоимодифицированных бентонитов, полученных по методике ФГУП «НИИГеолнеруд», позволяют получать динамические термоэластопласты на основе бутадиен-нитрильного каучука и полипропилена близкие по свойствам композитам, содержащим наиболее известный слоистый нанонаполнитель из группы органофильных монтмориллонитов Cloisite 15A