

С. И. Вольфсон, Н. А. Охотина, Т. З. Лыгина,
Ф. А. Трофимова, О. А. Панфилова, А. А. Никифоров

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН НА СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ

Ключевые слова: бентониты, органоимодификация, термопластичные вулканизаты, нанокмпозиты, свойства.

Исследовано влияние процесса механохимической активации бентонитовых глин на увеличение содержания обменных ионов, необходимых для органофильного модифицирования монтмориллонита, и свойства нанокмпозитов на основе термопластичных вулканизатов.

Keywords: bentonites, organomodification, thermoplastic vulcanizates, nanocomposites, properties.

The influence of the process of mechanochemical activation of bentonite clays on the increase of the exchangeable ions content, which are necessary for montmorillonite's organophilic modification, and on the properties of nanocomposites based on thermoplastic vulcanizates was investigated.

Введение

На кафедре химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ в течение последних лет проводятся исследования по модификации свойств динамически вулканизованных термоэластопластов монтмориллонитовыми глинами, обработанными органосодержащими четвертичными аммониевыми солями типа диметилдиалкиламмоний хлорида [1-4].

Промышленное производство органофильных глин в России отсутствует, и в мире в основном работают с продуктами, выпускаемыми фирмами: Rockwood компании Southern Clay Products (Cloisite®, США), Sued Chemie (Nanofil, Nanocore Германия). Исследования по модификации глин отечественных месторождений проводятся в ряде научных учреждений России (ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, ОАО «НИИР», ФГУП «НИИГеолнеруд»).

Для модификации используют бентониты, то есть разновидность монтмориллонитовых глин с высокой емкостью обменных оснований, что придает им повышенную связующую способность, а также адсорбционную и каталитическую активность. Бентонитовые глины имеют широкое применение в качестве пластификаторов, адсорбентов, катализаторов, наполнителей и других видов сырья в различных отраслях народного хозяйства. Наибольшее применение они получили в области нефтебуровых работ, в литейном производстве, в строительной, нефтеперерабатывающей, энергетической, химической промышленности и сельском хозяйстве.

Поволжские бентониты [5] содержат в основном низкотемпературный монтмориллонит (ММТ) с примесями гидрослюд (до 15-20 %) и каолинита (до 30-35 %). Содержание частиц размером менее 0,001 мм колеблется в пределах 35-70 %, из них примерно 20 % составляют коллоидные частицы (меньше 0,0001 мм).

В химическом отношении поволжские бентонитовые глины относятся к категории полуокислых со средним содержанием Al_2O_3 в количестве 19-21 % и с повышенным содержанием Fe_2O_3 (6-8 %), обуславливающим их некоторые специфические свой-

ства. Химический состав бентонитовых глин Татарстанских месторождений представлен в табл. 1.

Таблица 1 – Химический состав татарстанских бентонитовых глин

Содержание на сухое вещество, %								
SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
Бехтеревское месторождение								
54,3	-	24,0	7,5	0,6	2,3	1,3	1,0	0,5
Бикляное месторождение								
56,9	0,25	21,34	8,86	1,26	2,03	1,38	0,49	-
Куркачинское месторождение								
53,5	0,32	18,9	7,16	2,86	4,17	1,5	1,1	0,23
Нурлатское месторождение								
56,3	0,34	21,55	7,62	2,21	2,9	1,43	1,03	0,18
Чистопольское месторождение								
56,4	1,06	19,56	8,80	1,53	2,38	1,51	1,23	0,05
Ямашинское месторождение								
56,2	1,0	19,14	8,26	2,56	2,08	1,65	0,54	-

Как следует из табл. 1, татарстанские глины можно отнести в Ca^{2+} - Mg^{2+} -монтмориллонитам, то есть они не содержат достаточное количество обменных ионов Na^+ и K^+ . Но самопроизвольное набухание и полное диспергирование слоистого ММТ до первичных пластин, имеющих толщину 1-3 нм и размеры в других направлениях 50-500 нм, возможны только, если преобладающими обменными катионами являются ионы Na^+ . Именно Na^+ -монтмориллониты модифицируются с целью повышения органофильности четвертичными солями аммония.

С этой точки зрения лучшими в Восточной Европе считаются глины Саригюхского месторождения Армении, что подтверждается данными по сравнительному составу обменного комплекса двух типов бентонитов, приведенными в табл. 2.

Существенное отличие по содержанию Na^+ -комплексов показывает, что для получения высококачественных органобентонитов, пригодных для использования в качестве усиливающих наполнителей для различных полимерных матриц, на основе поволжских глин необходимо проводить первона-

чально перевод Ca^{2+} - Mg^{2+} - монтмориллониты в Na^+ - монтмориллониты.

Таблица 2 – Состав обменного комплекса бентонитов разных месторождений

Содержание мг-экв на 100 г сухого вещества				
Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	Сумма
Верхне-Нурлатское 12-10-Т				
10,48	26,31	7,40	0,77	44,96
Саригюхское (Армения)				
14,18	11,77	39,65	1,05	66,65

Известные способы модификации бентонитовых глин отличаются как реагентным составом, так и аппаратным оформлением. Один из методов получения органоминеральных комплексов, обладающих гидрофобными свойствами, из бентонитоподобного сырья республики Татарстан разработан в ФГУП «ЦНИИГеолнеруд» (г. Казань) и включает как одну из стадий механохимическую обработку [6, 7]. Влияние процесса измельчения глинистого сырья в присутствии химических реагентов на его свойства приведено в табл. 3.

Таблица 3 – Изменение дисперсного и катионного состава глин Верхне-Нурлатского месторождения после механохимической активации

Дисперсный состав					
Выход фракции (мкм), %					
< 1	1-5	5-10	10-20	30-50	> 50
Исходная проба					
19,28	62,12	11,64	4,87	2,09	-
После механохимической обработки					
47,00	53,00	-	-	-	-
Катионный состав					
Содержание мг-экв на 100 г сухого вещества					
Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Сумма	
Исходная проба					
10,48	26,31	7,40	0,77	44,96	
После механохимической обработки					
1,57	21,91	48,72	1,81	74,01	

Данные табл. 3 показывают, что механохимические процессы повышают дисперсность и удельную поверхность глинистых частиц и обеспечивают успешный обмен ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на ионы Na^+ .

Экспериментальная часть

В работе были использованы Na^+ - активированные бентониты, модифицированные четвертичными солями аммония: алкилбензилдиметиламмоний хлоридом $[\text{R}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}^+(\text{CH}_3)_2] \text{Cl}^-$ (катамин, шифр К) или диметилдиалкиламмонийхлоридом $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+(\text{R})_2] \text{Cl}^-$ (текстапав, шифр Т), где R – остаток гидрированных жирных кислот таллового масла (C_{18} – 65 %, C_{16} – 30 %, C_{14} – 5 %).

Сравнительная характеристика органобентонитов на основе глин Верхне-Нурлатского и Саригюхского месторождений представлена в табл. 4.

Таблица 4 – Характеристика органобентонитов

Шифр	Бентонит Верхне-Нурлатского месторождения (ММТ 60 %)			
	Ионный состав до механоактивации *			
	10,48 Ca^{2+}	26,31 Mg^{2+}	7,40 Na^+	0,77 K^+
	Ионный состав после механоактивации			
	1,57 Ca^{2+}	21,91 Mg^{2+}	48,72 Na^+	1,81 K^+
	Четвертичная соль аммония, % мас.			
Катамин Алкилбензилдиметил- аммонийхлорид		Текстапав Диметилдиалкил- аммонийхлорид		
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 Ca^{2+}	11,77 Mg^{2+}	39,65 Na^+	1,05 K^+
	3,7	-	-	-

* мг-экв на 100 г сухого вещества

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).

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.

Результаты и их обсуждение

Поскольку свойства композитов, содержащих слоистые нанонаполнители, зависят от способа их введения в полимер [1], первоначально были изготовлены и испытаны ДТЭП, в которые бентониты 1К и 1Т вводились либо в расплав полипропилена с последующим смешением с каучуком, либо в каучук при непосредственном изготовлении ДТЭП (табл. 5). Бентониты 1К и 1Т

получены при одинаковой концентрации разных солей аммония – 3,7 % катамина и текстапава.

Таблица 5 – Влияние способа введения органоглин на свойства ДТЭП

Показатели	Содержание органоглины, мас. ч.		
	0	1	3
Введение органобентонита 1К в полипропилен			
Условная прочность при растяжении, МПа	5,3	5,2	5,8
Относительное удлинение при разрыве, %	222	170	160
Модуль упругости, МПа	84,8	88,2	87,9
Введение органобентонита 1Т в полипропилен			
Условная прочность при растяжении, МПа	5,32	5,4	5,7
Относительное удлинение при разрыве, %	222	167	150
Модуль упругости, МПа	84,8	89,1	91,2
Введение органобентонита 1К в каучук			
Условная прочность при растяжении, МПа	5,32	6,3	7,00
Относительное удлинение при разрыве, %	222	180	190
Модуль упругости, МПа	84,8	85,1	85,8
Введение органобентонита 1Т в каучук			
Условная прочность при растяжении, МПа	5,32	5,4	6,31
Относительное удлинение при разрыве, %	222	162	133
Модуль упругости, МПа	84,8	93,9	100,6

Испытания показали, что введение органоглин приводит к повышению упруго-прочностных характеристик ДТЭП и наиболее существенно это наблюдается для образцов, в которых органоглина вводилась в каучук. Это подтверждает полученные ранее результаты при испытании органоглины Cloisite 15 A [1-4] и объясняется более близкими значениями параметров растворимости и полярности бутадиен-нитрильного каучука и органоимодифицированной глины (органобентонит Cloisite 15A – природный бентонит, модифицированный диметилдиалкиламмонийхлоридом с катионнообменной емкостью 125 мг-экв/100 г).

Более высокие показатели были получены для композитов, содержащих 3 мас. ч. органоглин, поэтому все дальнейшие испытания проводились на образцах, полученных при введении 3 мас. ч. слоистого наполнителя. В том числе были получены композиты с 3 мас. ч. Cloisite 15A, хотя в предыдущих исследованиях было показано, что лучшими результатами обладают композиты, содержащие 1 мас. ч. Cloisite 15A.

Результаты испытаний композитов, представленные в табл. 6, показали, что механохимическая активация бентонитов на основе глин татарстанских месторождений, обеспечивающая высокое содержание Na^+ -обменных ионов, позволяет улучшить

свойства динамически вулканизованных термоэластопластов, как при использовании в качестве модифицирующего агента алкилбензилдиметиламмонийхлорида, так и диметилдиалкиламмонийхлорида (образцы 1К, 1Т и 2Т).

Таблица 6 – Упруго-прочностные свойства ДТЭП, содержащих органобентониты

Органо-бентонит	f , МПа	ε , %	Модуль упругости, МПа
-	5,3	222	84,8
1К (3,7 %)	7,0	190	94,7
3К (3,7 %)	6,4	172	84,2
1Т (3,7 %)	6,3	133	100,6
2Т (9,0 %)	6,2	146	93,3
3Т (3,7 %)	6,5	192	86,7
Cloisite 15A	5,8	106	119,5
f - условная прочность при растяжении ε - относительное удлинение при разрыве			

Самый высокий модуль упругости (119,5 МПа) имеют образцы с Cloisite 15A при более низких показателях прочности и относительного удлинения. Органобентониты на основе глин, не подвергавшихся механоактивации (3К, 3Т), не позволяют получать материалы с высоким модулем упругости.

Улучшение упруго-прочностных свойств композитов, вероятнее всего, как было показано ранее, является следствием эксфолиации значительного количества органоимодифицированных бентонитов.

Литература

1. Вольфсон С.И. Динамические термоэластопласты, модифицированные монтмориллонитом/ С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, А.И. Нигматуллина, Р.К.Сабилов, В.В. Власов, Л.В. Трофимов// Каучук и резина. – 2010. – № 3.–С.11-14.
2. Нигматуллина А.И. Свойства динамических термоэластопластов, содержащих модифицированный полипропилен и слоистый наполнитель/ А.И. Нигматуллина, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, М.С. Шалдыбина// Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 9 – С. 329-333.
3. Нигматуллина А.И. Оценка совместимости наночастиц органоглины с компонентами динамических термоэластопластов на основе полипропилена и бутадиен-нитрильных каучуков/ А.И. Нигматуллина, С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, С.В. Крылова// Вестник Казанского технологического университета. – 2009. – № 6. – С. 204-207.
4. Вольфсон С.И. Исследование упруго-гистерезисных характеристик динамических термоэластопластов/ Вольфсон С.И., Охотина Н.А., Нигматуллина, А.И., Сабиров Р.К. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т.15, № 11. – С. 100-101.
5. Сабитов А.А. Бентониты России: состояние освоения и перспективы развития сырьевой базы/ А.А.Сабитов, Е.С. Руселик, Ф.А. Трофимова, А.Н. Тетерин// Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. – 2010. – № 5. – С. 8-17.
6. Лыгина Т.З. Влияние механоактивационных процессов на изменение коллоидных и реологических свойств бен-

тонитовых глин / Т.З. Лыгина, Ф.А. Трофимова, А.А. Сабитов, А.М.Губайдуллина // Материалы Первого Российского семинара по технологической минералогии. – Петрозаводск, 2006. – С.99-110.

7. Трофимова Ф.А. Исследование процесса образования органономмориленитовых комплексов и возможности

получения органобентонитовых глин из низкосортного бентонитового сырья/ Трофимова Ф.А. Лыгина Т.З., Демидова М.И., Губайдуллина А.М.// Материалы Второго Российского семинара по технологической минералогии– Петрозаводск, 2007. – С 162-169.

© **С. И. Вольфсон** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ; **Н. А. Охотина** – канд. техн. наук, проф. той же кафедры; **Т. З. Лыгина** – д-р техн. наук, проф., зам. дир. по науке ФГУП «ЦНИИГеолнеруд»; **Ф. А. Трофимова** – канд. техн. наук, с.н.с., ФГУП «ЦНИИГеолнеруд»; **О. А. Панфилова** – асп. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ; **А. А. Никифоров** – асп. той же кафедры.