

Н. А. Охотина, С. И. Вольфсон, О. А. Панфилова,  
А. А. Никифоров, Р. В. Карпунин, К. А. Семенов

## ВЛИЯНИЕ ОРГАНОФИЛЬНЫХ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН НА МАСЛОБЕНЗОСТОЙКОСТЬ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ

*Ключевые слова:* органобентониты, термопластичные вулканизаты, маслобензостойкость.

*Исследовано влияние органофильных бентонитов на основе отечественных глин на устойчивость к действию агрессивных сред термопластичных вулканизатов на основе бутадиен-нитрильного каучука и полипропилена*

*Keywords:* organobentonites, thermoplastic vulcanizates, oil-and-petrol resistance.

*The influence of organophilic montmorillonites based on domestic origin clays on stability to the action of aggressive media of thermoplastic vulcanizates based on nitrile-butadiene rubber and polypropylene was investigated.*

### Введение

На кафедре химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ в течение последних лет проводятся исследования по модификации свойств динамически вулканизованных термоэластопластов (ДТЭП) органомодифицированными монтмориллонитовыми глинами [1-3].

В предыдущих исследованиях было показано, что введение органомодифицированного 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 относятся 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 вулканизованные (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<sup>+</sup>-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 вулканизованных термоэластопластов.

### Экспериментальная часть

В работе были использованы Na<sup>+</sup>-активированные бентониты, модифицированные четвертичными солями аммония: алкилбензилдиметиламмоний хлоридом [R-CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NH<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] Cl<sup>-</sup> (катамин, шифр К) или диметилдиалкиламмонийхлоридом [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-NH<sup>+</sup>(R)<sub>2</sub>] Cl<sup>-</sup> (текстапав, шифр Т), где R – остаток гидрированных жирных кислот таллового масла (C<sub>18</sub> – 65 %, C<sub>16</sub> – 30 %, C<sub>14</sub> – 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 Ca <sup>2+</sup>	26,31 Mg <sup>2+</sup>	7,40 Na <sup>+</sup>	0,77 K <sup>+</sup>
	Ионный состав после механоактивации*			
	1,57 Ca <sup>2+</sup>	21,91 Mg <sup>2+</sup>	48,72 Na <sup>+</sup>	1,81 K <sup>+</sup>
	Четвертичная соль аммония, % мас.			
	Алкилбензилдиметил-аммонийхлорид (Катамин)		Диметилдиалкил-аммонийхлорид (Текстапав)	
1К	3,7	-	-	
1Г	-	3,7	-	
2Г	-	-	9,0	
3Г	Бентонит РТ без механоактивации			
	-	-	3,7	-
3К	Бентонит Саригюхского месторождения (ММТ 77 %)			
	Ионный состав без механоактивации*			
	14,1 Ca <sup>2+</sup>	11,77Mg <sup>2+</sup>	39,65 Na <sup>+</sup>	1,05K <sup>+</sup>
	3,7	-	-	-
Cloisite 15A	Природный Na <sup>+</sup> -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 термopара, 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 3мас. 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	Степень набухания в бензине, %	Степень набухания в масле, %			
			Температура, °С			
			23	23	70	125
ПП	0	10,2	2,2	3,7	28,7	
	1	8,0	2,2	3,4	22,0	
	3	7,6	2,0	3,0	19,8	
БНКС-18	0	300	15	26,5	74,4	
	1	280	14,1	25,0	67,6	
	3	260	13,6	25,3	55,2	

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 °С 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, °С			
			23	70	125	23
70:30	-	42,5	6,8	25,0	27,2	
	Cloisite 15A	33,1	5,1	22,3	24,4	
	1К	38,9	6,0	24,0	25,0	
	3К	38,0	5,1	23,0	24,0	
	1Т	38,9	5,6	23,5	24,6	
	2Т	35,8	5,0	23,5	24,5	
50:50	Cloisite 15A	21,3	4,0	16,9	18,9	
	1К	23,6	5,2	19,1	20,7	
	3К	18,4	4,2	17,5	19,0	
	1Т	23,6	4,8	18,0	19,8	
	2Т	20,9	4,6	18,0	20,0	

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, текстапв) 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	масло, 70 °С	масло, 125 °С	бензин, 23° С
-	0,89	0,66	0,62	0,85
Cloisite 15A	0,91	0,67	0,64	0,86
1К	0,95	0,67	0,65	0,88
3К	0,94	0,69	0,67	0,88
1Т	0,94	0,68	0,67	0,87
2Т	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 : полипропилен70:30)**

Слоистый наполнитель	Температура, при которой происходит потери массы 3%
-	269
Cloisite 15A	320
3К	324
2Т	324
3Т	323

Таким образом, проведенные исследования показали, что образцы органомодифицированных 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 органотфильных монтмориллонитов Cloisite 15A.

### 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. Трофимова Ф.А. Исследование процесса образования органомонмориллонитовых комплексов и возможности получения органобentonитовых 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.
5. Вольфсон С.И. Влияние механохимической активации бентонитовых глин на свойства нанокомпозитов /С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, Т.З. Лыгина, Ф.А. Трофимова, О.А. Панфилова, А.А. Никифоров// Вестник Казанского технологического университета. – 2014. –Т. 17, № 8. – С. 54-57.

---

© **Н. А. Охотина** – канд. техн. наук, профессор кафедры химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ, [ov\\_stoyanov@mail.ru](mailto:ov_stoyanov@mail.ru); **С. И. Вольфсон** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. химии и технологии переработки эластомеров КНИТУ; **О. А. Панфилова** – асп. той же кафедры; **А. А. Никифоров** – асп. той же кафедры; **Р. В. Карпунин** – магистрант той же кафедры; **К. А. Семенов** – магистрант той же кафедры.