

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 0,001мм 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 полукислых со средним содержанием Al_2O_3 в количестве 19-21 % и с повышенным содержанием Fe_2O_3 (6-8 %), обуславливающим их некоторые специфические свойства. 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_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	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 к 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 пластинок, 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 первоначально 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	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), %	1-5	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 (C18 - 65 %, C16 - 30 %, C14 - 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 Ca²⁺ 11,77Mg²⁺ 39,65 Na⁺ 1,05K⁺ 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 органомодифицированной глины

(органобентонит Cloisite 15A - природный бентонит, модифицированный диметилдиалкил-аммонийхлоридом 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

Образец	МПа	ϵ , %	Модуль упругости, МПа
1К	5,3	222	84,8
3К	7,0	190	94,7
1Т	6,4	172	84,2
2Т	6,3	133	100,6
3Т	6,2	146	93,3
Cloisite 15A	6,5	192	86,7
f	5,8	106	119,5

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.