

**И.А. Титорский,
Б.В. Покидько,
О.А. Дулина,
М.В. Сурикова**
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ СО СЛОИСТЫМИ СИЛИКАТАМИ ИЗ ЛАТЕКСА НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА

УДК 535.232.61:616.5-001.15

Изучена структура и физико-механические свойства полимерных пленок на основе натурального каучука «Ревултекс», наполненных слоистыми силикатами на стадии латекса. Показано, что при введении в латекс необработанного слоистого силиката происходит агрегация частиц, дегидратация межслоевого пространства на стадии высушивания пленки и наблюдается увеличение модулей за счет параллельной ориентации частиц слоистых силикатов.

В настоящее время одним из главных направлений технологии композиционных материалов является разработка надежных методов синтеза высокотехнологичных наноструктурных полимер-неорганических композитов [1]. Это связано с тем, что свойства нанокомпозитов сильно отличаются от объемных свойств составляющих их фаз и определяются свойствами наночастиц наполнителя, образуемых ими структур, и межфазным взаимодействием на границе полимерной матрицы с наполнителем [2]. Полимерные нанокомпозиты со слоистыми силикатами (ПНСС) помимо повышенных прочностных свойств обладают рядом других специальных свойств уже при небольших степенях наполнения [3]. Большая часть работ по ПНСС относится к материалам на основе термопластов и реактопластов. Публикации по материалам на основе эластомеров менее обширны, но их число постоянно увеличивается, что указывает на возрастающий интерес технологов и исследователей к новому типу полимерных наполнителей – модифицированных СС [4, 5]. Как известно, введение наполнителя на стадии латекса имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами введения наполнителей [6]. При таком подходе

устраняется энергоемкая стадия смешения, может быть достигнуто более гомогенное распределение частиц, большая степень дисперсности и большая межфазная граница раздела. Несмотря на то, что первый патент, посвященный взаимодействию слоистых силикатов, обработанных органическим катионами, с водными дисперсиями эластомеров появился уже в 1950 году [7], этот способ получения до недавнего времени не вызывал интереса исследователей. Более поздние исследования показали, что при низких дозировках слоистых силикатов (до 10%) свойства латексных пленок на основе натурального каучука существенно улучшаются [8]. При этом отпадает необходимость в модификации поверхности слоистого силиката органическими катионами.

В работе использовался натуральный предвулканизированный 61%-ный латекс Ревултекс, природный натриевый бентонит Саригюхского месторождения (в дальнейшем - СБ), ГОСТ 2579-83 с катионной обменной емкостью (КОЕ) примерно равной 80 мг-экв/100 г бентонита, высушенного при 105°C, а также алкилбензилдиметиламмоний хлорид (Катамин АБ, ТУ 9392-003-48-482528-99 (ЗАО «Бурсинтез»)). Для установления фракционного состава СБ проводили седиментационный анализ. Использовался вариант метода, предложенный Оденем, в котором измеряется увеличение массы осадка за определенное время в связанной с торзионными весами чашечке, опущенной в разбавленную суспензию. Экспериментальные данные обрабатывались графическим методом [9]. Межплоскостные расстояния до и после катионной модификации бентонита и введения наполнителя в полимерную фазу определяли методом РФА на дифрактометре Jeol JDX-10 PA

(Fillips) на излучении CuK_{α} с Ni-фильтром при силе тока 19 мА, напряжении 38 кВт при скорости сканирования 0,04°/сек. Физико-механические испытания латексных пленок проводилось на разрывной машине “2001P-05” (Иваново) в соответствии с ГОСТом 12580-78. Испытания проводились. Образцы имели размеры рабочего участка 20 мм× 3 мм, нагрузка 0 - 5 кг, скорость деформации 500 мм/мин.

Для получения монтмориллонита (в дальнейшем - ММТ), выделяли тонкодисперсную фракцию СБ. Для этой цели готовились путем перемешивалась в течение 2 ч на магнитной мешалке 1 %-ные суспензии бентонита, которые затем отстаивались в течение 2 сут. Верхний слой суспензии толщиной 7 см сливали в выпарную чашу, сушили при комнатной температуре, после чего измельчали в ступке.

Модификацию бентонита проводили в 3%-й водной суспензии. В начале готовили водный раствор АБДМАХ, после чего при перемешивании в него вносили

навеску глины, суспензию перемешивали в течение 3 ч на магнитной мешалке, затем оставляли на несколько суток до полного завершения процесса катионного обмена. Наполнитель выделяли центрифугированием при скорости 5000 об/мин. Образцы сушили 3 сут. при комнатной температуре и затем до постоянной массы при температуре 105°С.

Композиционные пленки на основе латекса готовили следующим образом. В высокий стакан, пригодный для изготовления необходимой цилиндрической формы помещали латекс и при перемешивании на магнитной мешалке вводили заранее приготовленные водные суспензии СБ, ММТ, а также бентонита, модифицированного АБДМАХ в количестве 47,6 и 95,1 мг-экв/ 100 г, что с учетом влажности бентонита, 8%, несколько ниже КОЕ и несколько выше КОЕ бентонита. В табл. 1. представлены составы вводимых суспензий, а содержание наполнителя в композиционной пленке в пересчете на 100% чистого полимера.

Таблица 1. Составы суспензий наполнителя и композиций на основе Ревултекса

Маркировка образца	Наполнитель	Содержание АБДМАХ, мг-экв/100 г	Концентрация суспензии, масс. %	Содержание наполнителя, м.ч. на 100 м.ч. каучука	Концентрация латекса после разбавления
Б1	СБ	-	1	1	37,7
Б3	СБ	-	3	3	37,5
Б5	СБ	-	5	5	37,2
Б1к	СБ	-	10	1	57,2
М1	ММТ	-	1	1	37,7
КА-0,5	СБ	47,6	3	3	37,4
КА-1	СБ	95,1	3	3	37,3

После добавления суспензии наполнителя, латексную композицию перемешивали в течение 20 мин и давали отстояться от пузырьков воздуха. Далее в латекс на 30 сек. опускали цилиндрическую форму, предварительно дважды смоченную раствором фиксатора (азотнокислый кальций + каолин). Форму сушили на воздухе, а затем помещали в термошкаф при $T = 90^{\circ}C$ на 50 мин. После охлаждения на воздухе пленки отделяли от форм при помощи талька и хранили до анализа в полиэтиленовых пакетах.

Для оценки содержания в бентоните тонкодисперсной монтмориллонитовой

фракции предварительно был проведен седиментационный анализ 0,5% водных суспензий ИБ. Поскольку частицы глинистых минералов сильно анизометричны, в случае бентонитов данным методом удастся оценить лишь долю частиц с заданными эквивалентными радиусами, а также долю частиц, не осевших к определенному времени, которые можно условно отнести к монтмориллону - главному порообразующему минералу бентонитовых глин. Было установлено, что СБ содержит около 72% монтмориллонита.

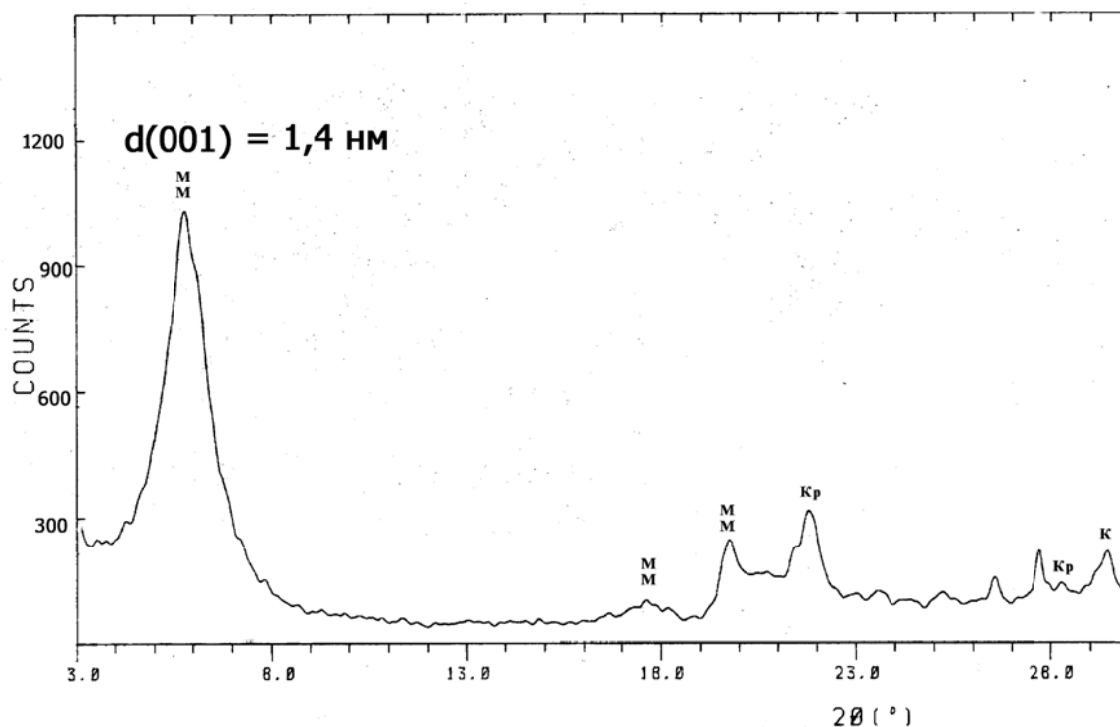


Рис. 1. Рентгенограмма СБ. Обозначения: ММ-монтмориллонит, Кр – кристобаллит, К – кальцит.

На рис. 1 представлена рентгенограмма СБ в области углов $2\theta^\circ$ от 3 до 30. Как видно, в образце в виде примесей присутствуют незначительные количества кристобаллита и кальцита.

Как известно, при модификации способных к набуханию диоктаэдрических смектитов органическими катионами происходит увеличение межплоскостного расстояния исходного бентонита в результате ионного обмена и интеркаляции органических катионов в межслоевое пространство монтмориллонита. Рентгенограммы образца СБ, обработанного АБДМАХ в количестве 47,6 и 95,1 мг-экв/ 100 г, представлены на рис. 2. Положение пика при 1,85 нм соответствует горизонтальной бислойной ориентации органических катионов [10].

При увеличении содержания углеводородных радикалов происходит переориентация катионов, и они начинают занимать вертикальное положение по отношению к базальным граням. В предположении транс-конформации метиленовых групп экспериментальные данные хорошо описываются структурой, наклоненной к поверхности под углом $54,5^\circ$ (половина угла тетраэдра).

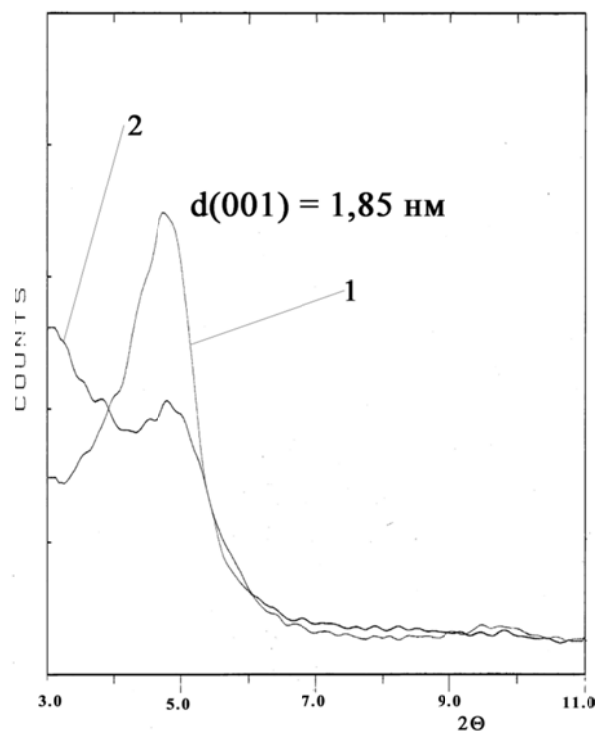


Рис. 2. Рентгенограммы СБ, обработанного АБДМАХ в количестве 47,6 и 95,1 мг-экв/ 100 г бентонита.

На рис. 3 представлены рентгенограммы латексных пленок, наполненных необработанным СБ, а также бентонитом, модифицированным избытком АБДМАХ. Как видно из представленных данных, в обоих случаях после высушивания пленок происходит полная дегидратация частиц монтмориллонита.

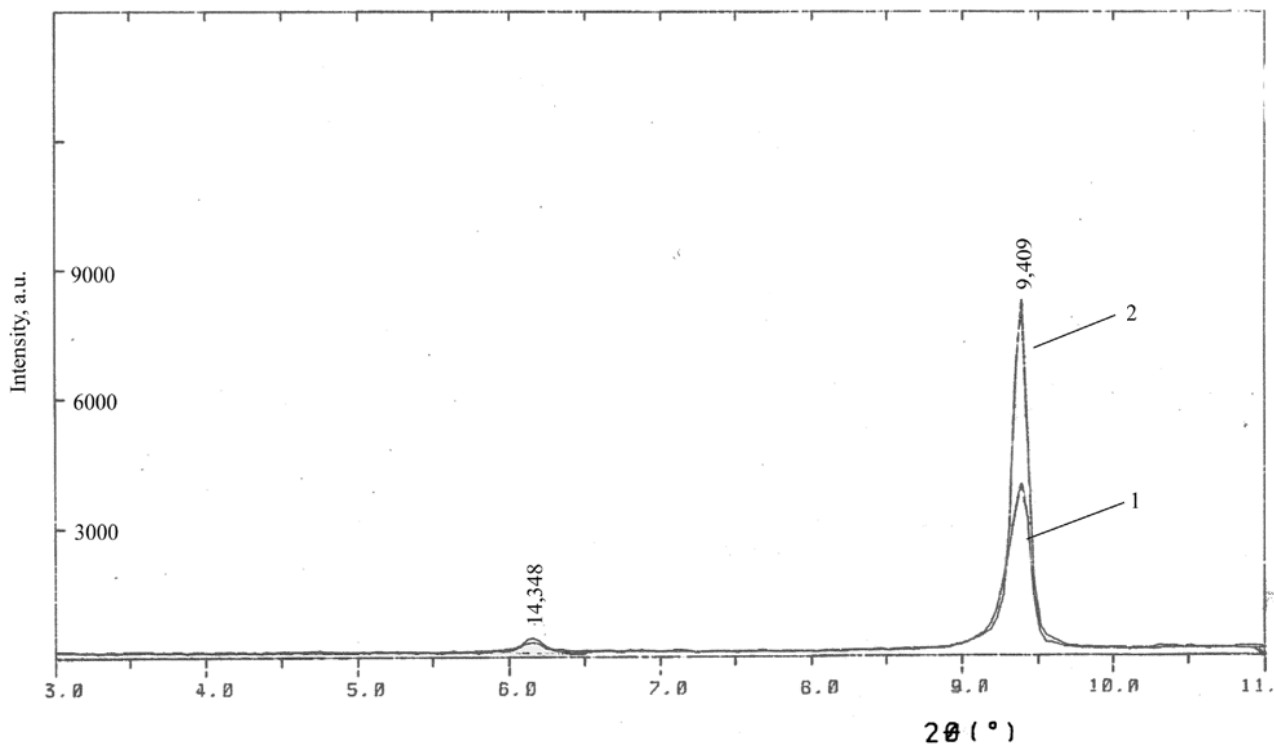


Рис. 3. Рентгенограммы пленок из Ревултекса, содержащих наполнители на основе СБ: 1 – пленка, наполненная 5% СБ (образец Б5), 2- пленка, наполненная 3% бентонита, модифицированного АБДМАХ (образец КА-1).

Межплоскостное расстояние 9,5 А отвечает ситуации, когда межслоевые катионы натрия (или протоны) втягиваются в лунки, образованные атомами кислорода тетраэдрического слоя на базальной поверхности монтмориллонита [11]. Таким образом, в присутствии анионных эмульгаторов латекса равновесие ионообменной адсорбции катионов АБДМА⁺ смещается в сторону образования межмолекулярных

комплексов с анионными ПАВ. В обоих случаях при удалении воды из латексно-силикатных композиций происходит агрегация частиц монтмориллонита по базальным поверхностям и их ориентация параллельно поверхности пленки, о чем свидетельствует чрезвычайно высокая интенсивности рефлекса d_{001} .

В табл. 2. приведены результаты физико-механических испытаний латексных пленок, наполненных слоистыми силикатами.

Таблица 2. Результаты физико-механических испытаний вулканизированных пленок на основе натурального латекса Ревултекс, наполненного слоистыми силикатами

Маркировка образца	Условная прочность при растяжении, МПа			Сопротивление разрыву, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
	300%	500%	700%		
Исх.	1,6	2,5	6,4	31,7	1040
Б1	1,6	2,4	7,3	25,7	990
Б3	1,9	3,1	9,2	26,9	960
Б5	1,7	3,1	9,4	22,8	900
Б1к	1,7	2,2	6,1	27,0	980
М1	1,4	2,5	8,3	26,8	960
КА-0,5	1,4	2,3	6,5	24,8	1010
КА-1	1,5	2,3	6,4	21,6	960

Согласно полученным данным можно сделать следующие выводы:

– при исследовании полимерных пленок, наполненных природным СБ наблюдается заметное увеличение прочностных свойств при увеличении содержания наполнителя до 5%, дальнейшее увеличение количества наполнителя приводит к снижению относительного удлинения и к соответствующему понижению разрывной прочности. Предварительное отделение примесей в грубодисперсной фракции (образец М1) приводит к заметному улучшению прочностных свойств и некоторому увеличению сопротивления разрыву по сравнению с образцом, наполненным природным бентонитом. Это закономерно связано с увеличением содержания монтмориллонита в минеральном наполнителе.

– модификация наполнителя катионным ПАВ приводит к снижению прочностных свойств полимерных пленок, при этом увеличение содержания АБДМАХ приводит к снижению разрывной прочности и относительного удлинения при разрыве, что говорит о плохом взаимодействии между фазами.

– разбавление суспензии бентонита, вводимой в водную дисперсию полимера улучшает его распределение в полимерной матрице за счет лучшего диспергирования слоистого силиката на индивидуальные наночастицы. Это приводит к заметному увеличению модулей, в тоже время разрывная прочность несколько снижается при практически постоянном относительном удлинении при разрыве.

- все изменения в прочностных свойствах в основном проявляются при высокой степени удлинения (700%). Это говорит о том, что эти изменения происходят, благодаря увеличению степени кристалличности пленки из натурального каучука при больших степенях растяжения. Наблюдаемое снижение прочности при разрыве имеет место вследствие снижения относительного удлинения при разрыве.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Ellsworth M.W., Gin D.L. Recent advances in the design and synthesis of polymer-inorganic nanocomposites. *Polymer News*. 1999. V.24, p.331-341.
2. Schaefer D.W., Suryawanshi C., Pakdel P. et al. Challenges and opportunities in complex materials: silica-reinforced elastomers. *Physica A*. 2002. V.314, p.686-695.
3. Ray S.S., Okamoto M.. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 2003, V.28, p.1539–1641.
4. Титорский И.А., Покидько Б.В. Эластомерные композиты со слоистыми силикатами. Обзор. ч.1. Каучук и резина. 2004 г. Каучук. №5. С.23-30
5. Титорский И.А., Покидько Б.В. Эластомерные композиты со слоистыми силикатами. Обзор. ч.2. Каучук и резина. 2004 г. №6. С.33-36.
6. Титорский И.А., Дулина О.А., Соловьева Т.С.. Золь-гель технология и полимерные композиты. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1996, 77 с.
7. Патент 2531396 США. 1950.
8. Varghese S., Karger-Kocsis J.. Natural rubber-based nanocomposites by latex compounding with layered silicates. *Polymer*. 2003. V.44. P.4921.
9. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. Под ред. С.С. Воюцкого и Р.М. Панич. М.: Химия. 1974., с. 44-64.
10. Peker S., Yapar S., Betin N. Adsorption behavior of a cationic surfactant on montmorillonite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1995, V.104, p.249-257.
11. Осипов В.И. Природа прочностных и деформационных свойств глинистых пород. М. МГУ. 1979 г., с. 51.