

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ В КАЧЕСТВЕ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ ДИНАМИЧЕСКИ ВУЛКАНИЗОВАННЫХ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

© С. И. Вольфсон, А. А. Никифоров\*

Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68  
\* E-mail: antonnikifor@gmail.com

Поступила в Редакцию 3 октября 2019 г.  
После доработки 21 января 2020 г.  
Принята к публикации 8 апреля 2020 г.

*Описан синтез слоистых двойных гидроксидов на основе солей цинка и алюминия, содержащих в межслоистом пространстве нитрат-анион. Полученные образцы исследовали методом рентгеноструктурного анализа. Установлено, что межслоистое расстояние бруситовых слоев составляет 8.6 нм. Проведена модификация полученных образцов стеарат-анионами. Рентгеноструктурные спектры модифицированных образцов показывают, что произошло полное замещение нитрат-аниона на стеарат-анион, а межслоистое расстояние увеличилось до 46.8 нм. Нанокomпозиты динамически сшитого термоэластопласта на основе этилен-пропиленового каучука и полипропилена в соотношении 70:30 были получены с использованием 3, 5, 7 мас. ч. модифицированного двойного гидроксида. Установлено существенное увеличение физико-механических свойств, а также повышение термостойкости и огнестойкости полученных нанокomпозитов.*

Ключевые слова: слоистые двойные гидроксиды; динамически сшитые термоэластопласты; нанокomпозиты

DOI: 10.31857/S0044461820080101

В последние нескольких десятилетий все возрастающий интерес у исследователей вызывают слоистые двойные гидроксиды в связи с простотой их получения, большим количеством химических составов и широкими возможностями их использования, в том числе в качестве наполнителей композиционных материалов. Двойные слоистые гидроксиды имеют хороший потенциал как новые наноразмерные наполнители в производстве полимерных нанокomпозитов.

Термин «слоистые двойные гидроксиды» используется для обозначения синтетических или природных слоистых гидроксидов, имеющих в своем составе два или более катионов металлов в основных

слоях и гидратированные межслоевые пространства, содержащие анионные соединения. Формула минерала  $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ . В настоящее время структурные характеристики слоистых двойных гидроксидов, таких как возможные варианты композиции слоистых двойных гидроксидов и стехиометрия, расположение катионов металлов, порядок наложения слоев, расположение анионов и молекул воды в межслоевом пространстве, в точности не определены и являются предметом спора.

В настоящее время широкое распространение получили динамически вулканизованные термоэластопласты на основе смеси каучуков с полиолефинами,

обладающие рядом существенных преимуществ перед вулканизированной резиной [1]. В работах [2–6] изучено влияние нанонаполнителя слоистого силиката монтмориллонита на физико-механические и термические свойства динамически вулканизованных термоэластопластов и других термоэластопластов. В то же время информация по использованию слоистых двойных гидроксидов для получения нанокомпозитов на основе динамически вулканизованных термоэластопластов в литературе отсутствует.

Цель работы — получение нанокомпозитов на основе динамически вулканизованных термоэластопластов и органомодифицированных слоистых двойных гидроксидов и изучение их физико-механических и термических свойств.

### Экспериментальная часть

Для получения слоистых двойных гидроксидов использовали  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , все марки ч., воду дистиллированную.

Емкость анионного обмена синтезированных слоистых двойных гидроксидов составила 200 ммоль/100 г сухого вещества.

Долю сухих слоистых двойных гидроксидов в суспензии определяли после сушки образцов суспензии объемом 5 мл в контейнерах точно установленной массы.

Твердый стеарат натрия и суспензию слоистых двойных гидроксидов нагревали на отдельных водяных банях при постоянном перемешивании суспензии. После полного расплавления стеарата натрия в него погружали трубку перистальтического насоса, другой конец которой расположен над стаканом со слоистым двойным гидроксидом. Насос перекачивал стеарат натрия в реакционную зону со скоростью  $40 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$  до полного его исчерпания при постоянном нагреве обоих стаканов. Полученные органомодифицированные слоистые двойные гидроксиды использовали для модификации динамически вулканизованных термоэластопластов.

Динамически вулканизованный термоэластопласт получали на основе смеси этилен-пропилен-диенового каучука и полипропилена в соотношении 60:40. Смещение проводили в смесительной камере пластикордера Брабендер при начальной температуре  $180^\circ\text{C}$  и частоте вращения роторов  $90 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Спустя 3 мин смешения в смесительную камеру загружали органомодифицированный слоистый двойной гидроксид и серную вулканизирующую систему для сшивания эластомерной фазы. Кинетические кривые процесса

смешения отображались на мониторе компьютера в виде пластограммы зависимости крутящего момента и температуры от времени смешения. Смесь выгружали из смесительной камеры через 2 мин после достижения максимума крутящего момента.

Полученный динамически вулканизованный термоэластопласт экструдировали на экструзионной приставке пластикордера Брабендер через щелевую головку. Температура по зонам экструдера составляла  $165\text{--}200^\circ\text{C}$ , частота вращения шнека  $80 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ .

Фазовый состав порошков слоистых двойных гидроксидов определяли на порошковом рентгеновском дифрактометре фирмы Bruker Axo с геометрией съемки по Брэггу–Брентано в интервале углов  $2\theta = 5\text{--}65^\circ$ . Шаг экранирования 0.02, время экспозиции 0.5 с/шаг. Фазовый состав образцов определяли с помощью программного модуля Diffraction EVA и базы дифракционных данных PDF-2 Release 2013.

Определение теплофизических свойств проводили с помощью термоанализатора STA 600 в интервале температур  $30\text{--}400^\circ\text{C}$ .

Образцы исследовали методом сквозного прожигания открытым пламенем в контролируемых условиях. Размеры образцов составляли  $20 \times 20 \times 1 \text{ мм}$ , диаметр сопла горелки — 1 мм, располагалось на расстоянии 70 мм от образца, температура пламени в зоне контакта  $700\text{--}720^\circ\text{C}$ .

### Обсуждение результатов

В результате синтеза слоистых двойных гидроксидов были получены образцы слоистых двойных гидроксидов нитратной формы. На основе анализа рентгеновского спектра (рис. 1) можно сказать, что образцы являются нитратной формой слоистых двой-

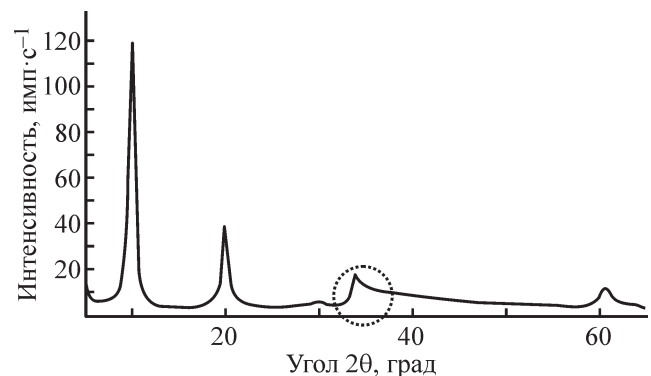


Рис. 1. Рентгеновский спектр полученных слоистых двойных гидроксидов (окружностью отмечена область с высокой агломерацией слоистых двойных гидроксидов).

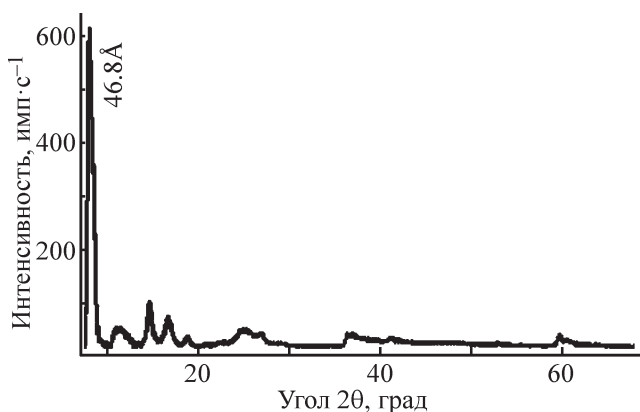


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма органомодифицированных слоистых двойных гидроксидов.

ных гидроксидов, которая легко поддается анионному обмену.

Полученные образцы были изучены методами рентгеновской дифракции. Модификация слоистых двойных гидроксидов не приносит изменений в структуру бруситовых слоев, их форму и морфологию, межплоскостное расстояние между слоями слоистых двойных гидроксидов составляет 46.8 нм (рис. 2).

Модификация слоистых двойных гидроксидов анионами органических кислот придает им гидрофобные свойства, что увеличивает сродство с полимерными матрицами и приводит к интеркалированию или эксфолированию слоистых двойных гидроксидов в полимерной матрице, повышая их физико-механические и термические характеристики.

Из экспериментальных данных следует, что оптимальное содержание нанонаполнителя составляет 5 мас. ч. на 100 мас. ч. полимерной фазы. В этом случае прочность при разрыве повышается по срав-

нению с ненаполненным образцом на 36%, а относительное удлинение — на 20% (рис. 3), что связано с интеркалированием макромолекул полимера между слоями органомодифицированного Zn–Al слоистых двойных гидроксидов, для которых межмолекулярное расстояние составляет  $d_{001} = 46.8$  нм (рис. 2). При дальнейшем повышении содержания нанонаполнителя, по-видимому, происходит агрегация частиц наполнителя, что приводит к ухудшению упругопрочностных характеристик динамически вулканизированных термоэластопластов.

Было проведено термостатирование образцов динамически вулканизированных термоэластопластов при 125°C в течение 72 ч. В процессе термостарения незначительно повышаются упругопрочностные характеристики динамически вулканизированных термоэластопластов (табл. 1), что связано как с довулканизацией эластомерной фазы при повышенной температуре, так и с тем, что введение органомодифицированного Zn–Al слоистого двойного гидроксида снижает скорость диффузии кислорода в полимерную матрицу, так как известно, что слоистые двойные гидроксиды способствуют снижению газопроницаемости полимерного материала [7].

Проведенный термогравиметрический анализ образцов показывает, что введение нанонаполнителя в состав композиции повышает температуру начала термодеструкции на 40° (табл. 2). При температуре 150–170°C высвобождается вода из межслоевого пространства слоистых двойных гидроксидов, затем при температуре 250–300°C происходит высвобождение межслоевых анионов (в данном случае стеарат-аниона), далее при температуре свыше 300°C происходит преобразование слоистых двойных гидроксидов в ок-

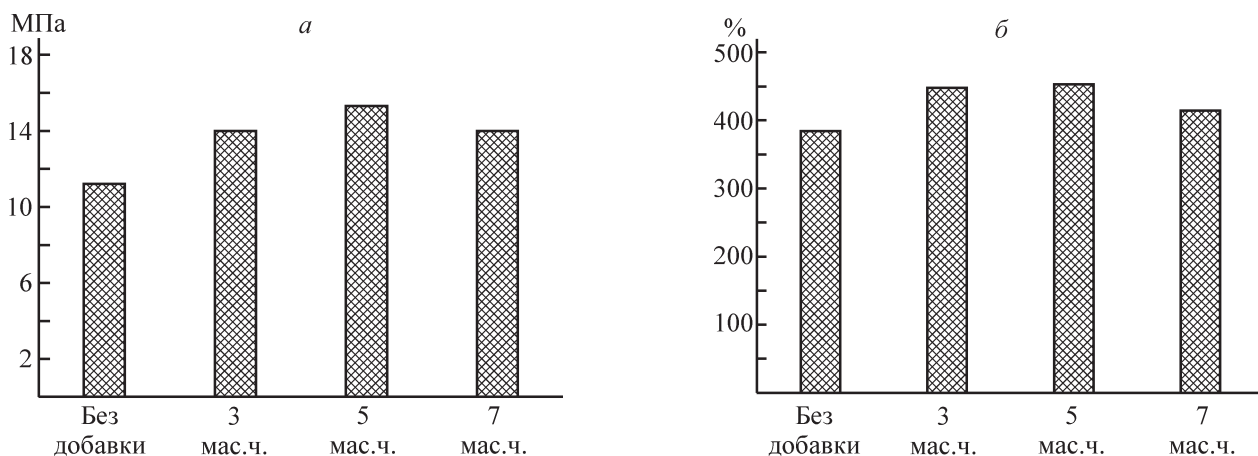


Рис. 3. Упругопрочностные свойства динамических термоэластопластов: предел прочности при разрыве (а) и относительное удлинение при разрыве (б).

Наполнитель — органомодифицированный цинк-алюминиевый слоистый двойной гидроксид.

Таблица 1

Коэффициенты старения динамических термоэластопластов при введении органомодифицированных Zn–Al слоистых двойных гидроксидов

Температура, °С	Содержание наполнителя, мас. ч.	Коэффициент прочности при разрыве	Коэффициент относительного удлинения при разрыве
125	0	1.08	1.1
	3	1.2	1.1
	5	1.1	1.0
	7	1	0.98

Таблица 2

Температура начала деструкции и потери массы органомодифицированного динамического термоэластопласта

Образец	Содержание слоистых двойных гидроксидов, мас.ч.	Температура, °С			
		начала деструкции	потери массы 10%	потери массы 20%	потери массы 50%
Этилен-пропиленовый каучук + полипропилен	0	309	351	378	401
(Этилен-пропиленовый каучук + слоистый двойной гидроксид) + полипропилен	3	346	367	388	420
	5	347	368	392	422
	7	349	370	394	425

сидные формы, что увеличивает термостабильность композита в интервале 300–400°С.

В работе провели качественную оценку общей огнестойкости полученных образцов (табл. 3). Суть эксперимента заключалась в нахождении зависимости времени сквозного прогорания образцов от количества слоистых двойных гидроксидов в динамически вулканизованных термоэластопластах. Введение слоистых двойных гидроксидов в динамически вулканизованные термоэластопласты повышает время сквозного прогорания в 1.5 раза (табл. 3). Это является следствием того, что слоистые двойные гидроксиды при контакте с пламенем образуют плотный обугленный слой с более низкой теплопроводностью, что замедляет последующий перегрев слоев

полимера и их сгорание. Кроме того, обугленный слой слоистых двойных гидроксидов предотвращает проникновение кислорода в объем образца, а также препятствует выделению горючих газов из полимера.

### Выводы

В результате работы синтезирован модифицированный стеарат-анионами слоистый двойной гидроксид на основе солей цинка и алюминия и использован в качестве нанонаполнителя для динамически вулканизованного термоэластопласта на основе этилен-пропиленового каучука и полипропилена. Введение 3–5 мас. ч. синтезированного органомодифицированного слоистого двойного гидроксида в динамически вулканизованный термоэластопласт на основе этилен-пропиленового каучука и полипропилена в соотношении 70:30 по массе позволяет получить нанокомпозит с улучшенными упругоэластическими и термо-огнестойкими свойствами. Полученные композиты можно использовать в качестве интумесцентных покрытий.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Таблица 3

Время сквозного прогорания образцов динамически вулканизованных термоэластопластов, наполненных слоистыми двойными гидроксидами

Содержание слоистых двойных гидроксидов, мас. ч.	Среднее время сквозного прогорания образцов, с
0	13.07
3	16.07
5	19.17
7	20.93

### Информация об авторах

Вольфсон Светослав Исаакович, д.т.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1465-4633>

Никифоров Антон Андреевич, к.т.н., ORCID:  
<https://orcid.org/0000-0001-5783-0521>

### Список литературы

- [1] Вольфсон С. И. Динамически вулканизированные термоэластопласты: получение, переработка, свойства. М.: Наука, 2004. С. 7–15.
- [2] Вольфсон С. И., Нигматуллина А. И., Сабиров Р. К., Лыгина Т. З., Наумкина Н. И., Губайдуллина А. М. Изучение влияния органоглины на свойства динамических термоэластопластов // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 1. С. 126–137 [Volfson S. I., Nigmatullina A. I., Sabirov R. K., Lyzina T. Z., Naumkina N. I., Gubaidullina A. M. Effect of organoclay on properties of dynamic thermoelastoplastics // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 1. P. 123–126. <https://doi.org/10.1134/S1070427210010234>].
- [3] Вольфсон С. И., Нигматуллина А. И., Охотина Н. А., Сабиров Р. К. Расчет термодинамических и адгезионных характеристик компонентов динамических термоэластопластов // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 6. С. 925–931 [Volfson S. I., Nigmatullina A. I., Okhotina N. A., Sabirov R. K. Calculation of the thermodynamic and adhesive properties of components of dynamically vulcanized thermoplastic elastomers // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 6. P. 907–913. <https://doi.org/10.1134/S1070427212050122>].
- [4] Вольфсон С. И., Охотина Н. А., Нигматуллина А. И., Сабиров Р. К., Кузнецова О. А., Ахмерова Л. З. Упруго-гистерезисные свойства динамических термоэластопластов, модифицированных нанонаполнителем // Пласт. массы. 2012. № 4. С. 42–45 [Volfson S. I., Okhotina N. A., Nigmatullina A. I., Sabirov R. K., Kuznetsova O. A., Akhmerova L. Z. The elastic hysteresis properties of dynamic thermoplastic elastomers modified with a nanofiller // Int. Polym. Sci. Technol. 2013. V. 40. N 8. P. 57–60. <https://doi.org/10.1177/0307174X1304000811>].
- [5] Alipour A., Naderi G., Bakhshandeh G. R., Vali H., Shokoohi S. Elastomer nanocomposites based on NR/EPDM/organoclay: Morphology and properties // Int. Polym. Process. 2011. V. 26. N 1. P. 48–55. <https://doi.org/10.3139/217.2381>
- [6] Wu J. H., Li C. H., Chiu H. T., Shong Z. J., Tsai P. A. Reinforcement of dynamically vulcanized EPDM/PP elastomers using organoclay fillers: Dynamic properties of rubber vibration isolators and antivibration performance // J. Thermoplast. Compos. Mater. 2009. V. 22. N 5. P. 503–517. <https://doi.org/10.1177/0892705709105966>
- [7] Нвабунма Д. Композиты на основе полиолефинов / Пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнёва. СПб: Науч. основы и технологии, 2014. С. 280–307.