

## ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ МОНТМОРИЛЛОНИТА ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АЛКИЛАММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ СИНТЕЗА *in situ* ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

© В. А. Герасин<sup>1,2,\*\*</sup>, И. М. Погодин<sup>1,2</sup>, В. В. Куренков<sup>1,\*</sup>, Д. И. Менделеев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,  
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

<sup>2</sup> Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,  
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

E-mail: \* viktorkur@yandex.ru, \*\* gerasin@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 12 августа 2021 г.

После доработки 7 декабря 2021 г.

Принята к публикации 24 декабря 2021 г.

*Предложен способ повышения прочностных характеристик полимеров, получаемых радикальной полимеризацией виниловых мономеров, путем прививки мономеров к поверхности наноразмерного наполнителя. При получении высокопрочных полимер-алюмосиликатных нанокompозитов радикальной полимеризацией *in situ* целесообразно обеспечить как прививку полимерных цепей к алюмосиликатной поверхности наполнителя (монтмориллонита), так и гидрофобизацию поверхности наполнителя. Для решения этой задачи проведены исследования процесса последовательной модификации монтмориллонита двумя четвертичными аммониевыми солями с разными свойствами. Получены наполнители установленной структуры со смешевыми модификаторами, исследованиями композитов с такими наполнителями подтверждена целесообразность применения смеси модификаторов для получения наполнителя: нанокompозит на основе бутилметакрилата, содержащий органоглину со смешевым модификатором, превосходит по модулю Юнга как ненаполненный полибутилметакрилат, так и композиты, содержащие органоглины с индивидуальными модификаторами.*

Ключевые слова: радикальная полимеризация; монтмориллонит; адсорбция; нанокompозит

DOI: 10.31857/S0044461822010078

В качестве наполнителей для полимерных композитов применяются различные наночастицы [1–3], в том числе частицы глинистого минерала монтмориллонита (ММТ), состоящего из пластин неправильной формы толщиной около 1 нм при длине и ширине порядка 50–100 нм. Однако применение монтмориллонита (и других глин) в качестве наполнителей эффективно в первую очередь для упрочнения полярных полимеров [4]. Слабополярные и неполярные полиме-

ры упрочняются незначительно в связи с плохой диспергируемостью монтмориллонита и недостаточной адгезией таких полимерных матриц к наполнителю.

Для обеспечения совместимости монтмориллонита с неполярными полимерами, улучшения межфазной адгезии и распределения наноразмерного наполнителя в композите проводится органомодификация поверхности монтмориллонита катионными поверхностно-активными веществами, преимущественно

четвертичными аммониевыми солями, которые адсорбируются на алюмосиликатной поверхности по различным механизмам (по механизму ионного обмена и за счет сил Ван-дер-Ваальса). Таким образом получают органофильные глины (органоглины), набухающие в органических растворителях [5] и эффективные для упрочнения полиолефинов, полистирола и других неполярных полимеров [6–8]. Однако даже в этом случае межфазная адгезия в композитах остается невысокой, поэтому и обеспечиваемая степень упрочнения неполярных полимеров сравнительно небольшая.

Значительное повышение межфазной адгезии обеспечивается в случае «прививки» полимерных цепей к поверхности монтмориллонита. Так, при обработке монтмориллонита винилалкоксисиланами с последующей радикальной полимеризацией мономера в присутствии полученной органоглины обеспечивается эксфолиация исходных частиц-агрегатов глины с образованием наноразмерных пластин наполнителя, в результате могут быть получены эксфолиированные нанокompозиты с высокими механическими характеристиками [9]. Получению *in situ* подобных нанокompозитов посвящено достаточно большое число работ, например [10, 11], при этом важной задачей является обеспечение равномерного распределения органоглины в формируемом материале при полимеризации мономера.

Очевидно, что улучшению распределения наполнителя в мономере и проникновению мономера в межслоевые пространства тактоидов глины будет способствовать гидрофобизация глины адсорбцией модификаторов, обеспечивающая высокую степень набухания органоглины в органических жидких средах.

Таким образом, для эффективного получения нанокompозитов полимеризацией *in situ* слабополярных виниловых мономеров (таких как бутилметакрилат) необходимо применение двух модификаторов: 1) модификатора, содержащего реакционноспособные двойные связи, — для прививки растущей полимерной цепи к наполнителю; 2) длинноцепного модификатора — для гидрофобизации поверхности алюмосиликата и обеспечения качественного диспергирования наполнителя (органомодифицированного монтмориллонита) в жидком мономере.

Однако контролируемая модификация глины даже одним модификатором — это сложный процесс, зависящий от множества факторов (дефектов кристаллической структуры глинистого минерала, гетерогенности поверхностного заряда алюмосиликатных пластин, неравномерности состава обменных катионов природного монтмориллонита и т. д.) [12–14].

При использовании двух модификаторов процесс усложняется, при этом учет влияющих факторов особенно важен для получения наполнителя с необходимыми свойствами.

Цель работы — исследование процессов получения органоглины путем последовательной адсорбции на монтмориллоните двух модификаторов: четвертичной аммониевой соли с двумя длинными алифатическими цепями (Arquad 2HT-75) — для гидрофобизации поверхности глины; диаллилдиметиламмоний хлорида (ДАДМАХ) — для прививки растущей полимерной цепи к поверхности глины. Такие органоглины могут быть эффективны как наноразмерные наполнители для получения полимерных композитов высокой прочности методом полимеризации *in situ* виниловых мономеров.

### Экспериментальная часть

В работе использовался натриевый монтмориллонит ( $\text{Na}^+$ -ММТ) марки Cloisite  $\text{Na}^+$  (Southern Clay Products, Inc.), емкость катионного обмена (ЕКО) — 95 мэкв/100 г глины, средний диаметр частиц сухого порошка — 10 мкм. Состав Cloisite  $\text{Na}^+$  характеризуется формулой  $(\text{Na}_{0.42}\text{Ca}_{0.04})(\text{Al}_{1.55}\text{Fe}_{0.23}\text{Mg}_{0.22}\text{Ti}_{0.01}) \times (\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

При получении органоглин в качестве модификаторов использовали следующие реагенты: Arquad 2HT-75 (далее для краткости Arquad): четвертичная аммониевая соль общей формулы  $\text{R}_2\text{—N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$ , где R — прямоцепочные радикалы (~65%  $\text{C}_{18}$ ; ~30%  $\text{C}_{16}$ ; ~5%  $\text{C}_{14}$ ), х.ч., Akzo Nobel, поставляется в виде 75%-ного раствора в смеси воды и 2-пропанола, молекулярная масса  $531.6 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ; диаллилдиметиламмоний хлорид х.ч., поставляется в виде 65%-ного раствора в воде (Sigma-Aldrich, кат. № 348279), молекулярная масса  $161.7 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Дистиллированную воду для экспериментов получали с применением напольного аквадистиллятора ДЭ-4-2М.

Ранее было показано, что различные двухцепные модификаторы — четвертичные аммониевые соли с длиной алифатической цепи более  $\text{C}_{14}$  адсорбируются на монтмориллоните примерно одинаково. Так, органоглины, содержащие Arquad и чистый модификатор диоктадецилдиметиламмоний бромид ( $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ ) $_2\text{—N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Br}^-$ ), образуют тактоиды с одинаковыми межслоевыми расстояниями; кривые термодеструкции органоглин, содержащих эквивалентные количества Arquad и диоктадецилдиметиламмоний бромид, практически совпадают; по литературным данным [15], подобные органоглины

практически одинаково набухают в полярных и неполярных растворителях. Поэтому можно считать, что модификатор Arquad 2НТ-75, хоть и содержащий углеводородные цепи различной длины C<sub>14</sub>–C<sub>18</sub>, адсорбируется на монтмориллоните как индивидуальное вещество.

Для получения нанокомпозитов методом радикальной полимеризации в качестве мономера применен бутилметакрилат (х.ч., Merck), инициатор — пероксид бензоила (х.ч., Merck).

Дифрактограммы порошков органоглин получали с применением дифрактометра Rigaku RU-200 Rotaflex (генератор мощностью 12 кВт с вращающимся медным анодом, напряжение 40 кВ, сила тока 140 мА), температура 20–25°C, гониометр Rigaku D/Max-RC).

Элементный анализ образцов органоглин проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе ARL PERFORM' X" (Thermo Fischer Scientific) с использованием родиевой рентгеновской трубки.

Состав органической фазы органоглин (содержание элементов С, N, P, H) определяли методом хроматографии продуктов пиролиза образцов на анализаторе Thermo Fischer Scientific CHNS, температура 2000°C, газ-носитель — гелий, масса образца 1–4 мг.

Термогравиметрический анализ образцов органоглин проводили с применением прибора синхронного термического анализа Netzsch STA 2500 Regulus. Условия анализа: регистрация в инертной атмосфере (99.996% азот, расход 70 мл·мин<sup>-1</sup>), скорость сканирования 10 град·мин<sup>-1</sup>, температурный интервал 45–980°C, открытые корундовые тигли. Предварительно установку продували чистым азотом при 30°C в течение 20 мин, чтобы удалить следы веществ от предыдущих экспериментов.

Для механических испытаний синтезированных нанокомпозитов прессовали пленки толщиной 0.2 мм (температура прессования 120°C). Из пленок вырубали двухсторонние лопатки (не менее 7 образцов) с рабочей частью 10 × 2 × 0.2 мм, которые испытывались методом одноосного растяжения с применением разрывной машины TIRAtest-2200, скорость растяжения 20 мм·мин<sup>-1</sup>.

Органомодификацию монтмориллонита проводили по следующей методике. Все компоненты высушивали при температуре 105°C и измельчали в шаровой мельнице. Для модификации готовили суспензию монтмориллонита в дистиллированной воде концентрацией 2 мас%, модификацию проводили при естественном рН суспензии при комнатной температуре. Рассчитанные количества модификато-

ров вводили в суспензию глины порциями (не менее четырех) один раз в 30 мин. При получении глин с двумя модификаторами сначала вводили в суспензию Arquad, затем — ДАДМАХ. После ввода модификатора суспензию перемешивали еще в течение 2 ч, оставляли без перемешивания минимум на 12 ч, далее центрифугировали при 4000 об·мин<sup>-1</sup>, осадок органоглины отделяли от маточного раствора, сушили на лиофильной сушилке и помещали в закрытые контейнеры (для предотвращения поглощения воды из атмосферы).

По описанной процедуре были получены органоглины, модифицированные смесями модификаторов (двумя четвертичными аммониевыми солями) и, для сравнения, индивидуальными модификаторами (табл. 1).

Композиты получали по следующей методике. Мономер бутилметакрилат предварительно подвергали вакуумной перегонке. В реакционную массу вводили наполнитель (органоглину) в количестве 0.5 мас% и инициатор — пероксид бензоила в количестве 2 мас%. Полимеризацию проводили после продувки азотом в закрытых ампулах без использования растворителей при температуре 70°C, которая поддерживалась с применением водяного термостата. Во избежание седиментации наполнителя ампулы фиксировались в зажимах вибрационного стола и встряхивались на протяжении процесса полимеризации. Полимеризацию проводили в течение 4 ч, затем ампулы охлаждали, полимерный композит извлекали из ампул и прессовали на термопрессе.

## Обсуждение результатов

Свойства органоглины определяются не только количеством адсорбированного модификатора, но также и механизмом адсорбции [14]: в результате ионного обмена формируются слои модификатора, более прочно связанные с поверхностью монтмориллонита, чем при физической адсорбции модификатора, за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий (аминный модификатор при этом адсорбируется в солевой форме вместе с противоионом или реже — как третичный амин). В связи с этим состав полученных органоглин (со смесевыми модификаторами и, для сравнения, с индивидуальными модификаторами) был охарактеризован несколькими методами — для определения количества адсорбированного модификатора, так и количества замещенных обменных катионов исходного монтмориллонита.

Содержание органической фазы в органоглинах (т. е. количество адсорбированного модификатора) определяли термогравиметрическим методом.

**Таблица 1**  
Составы полученных органоглин  
(по загрузке компонентов исходной реакционной смеси для модификации монтмориллонита)

Образец органоглины	Содержание модификатора в органоглине (по загрузке)			
	Arquad 2HT-75		диаллилдиметиламмоний хлорид	
	г·г <sup>-1</sup> ММТ	ЕКО	г·г <sup>-1</sup> ММТ	ЕКО
ММТ	0	0	0	0
ММТ-А0.25	0.140	0.25	0	0
ММТ-А0.5	0.281	0.50	0	0
ММТ-А0.75	0.422	0.75	0	0
ММТ-А1.0	0.563	1.0	0	0
ММТ-Д0.25	0	0	0.038	0.25
ММТ-Д0.5	0	0	0.077	0.50
ММТ-Д0.75	0	0	0.115	0.75
ММТ-Д1.0	0	0	0.154	1.0
ММТ-А0.25-Д0.75	0.140	0.25	0.115	0.75
ММТ-А0.5-Д0.5	0.281	0.50	0.077	0.50
ММТ-А0.75-Д0.25	0.422	0.75	0.038	0.25

Примечание. г·г<sup>-1</sup> ММТ — масса модификатора, добавляемого к суспензии монтмориллонита при модификации, из расчета на 1 г исходного монтмориллонита; ЕКО — расчетное количество модификатора в долях от емкости катионного обмена монтмориллонита, принятой по данным производителя 95 мэкв/100 г глины.

Предварительно по термограммам была определена температура, при которой из образцов полностью удаляется адсорбированная вода (около 110°C). Наибольшее количество адсорбированной воды наблюдается в образце немодифицированного монтмориллонита (3.8 мас%) и в органоглине, модифицированной полярным модификатором ДАДМАХ (3.0 мас%), в других образцах содержание воды меньше (1.5–2.0%).

Количество модификаторов на глине определяли по изменению массы предварительно высушенных образцов органоглины в интервале температур 160–950°C с учетом потери массы (5.5%) на дегидроксилирование монтмориллонита в интервале температур 550–700°C (термограммы представлены в приложении к статье — см. Дополнительные материалы).

По данным термогравиметрии рассчитано фактическое содержание адсорбированных модификаторов в полученных образцах органоглин в массовых долях и в долях от емкости катионного обмена монтмориллонита (рис. 1). Два участка штриховых линий на рис. 1, а, соответствующие идеальному ионному обмену двух модификаторов разной молекулярной массы, построены с учетом того, что в реакционную смесь вводится модификатор в солевой форме с противоионом Cl<sup>-</sup>, а адсорбируется на монтмориллоните катион модификатора без противоиона.

Полученные органоглины существенно обогащены модификаторами по сравнению с составом исходной реакционной смеси (табл. 1): экспериментальные кривые — выше штриховых линий. По-видимому, это связано с кооперативным характером адсорбции модификаторов: можно предположить, что адсорбция более интенсивно происходит в тех межслоевых пространствах монтмориллонита, где уже произошла интеркаляция части модификатора с раздвижением алюмосиликатных пластин, так как при этом увеличивается доступность активных центров алюмосиликатной поверхности.

Значение критической концентрации мицеллообразования Arquad (10<sup>-6.8</sup> моль·л<sup>-1</sup>) [16] ниже концентрации Arquad в исходном растворе (до 10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup>), поэтому возможно также, что кооперативная адсорбция Arquad обусловлена взаимодействием мицелл (а не индивидуальных молекул) с поверхностью алюмосиликатных пластин: часть молекул мицеллы участвует в катионном обмене, а другие молекулы формируют слой модификатора, адсорбированный за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Еще одним фактором, способствующим неравномерной адсорбции модификаторов на монтмориллоните, является неоднородность распределения заряда

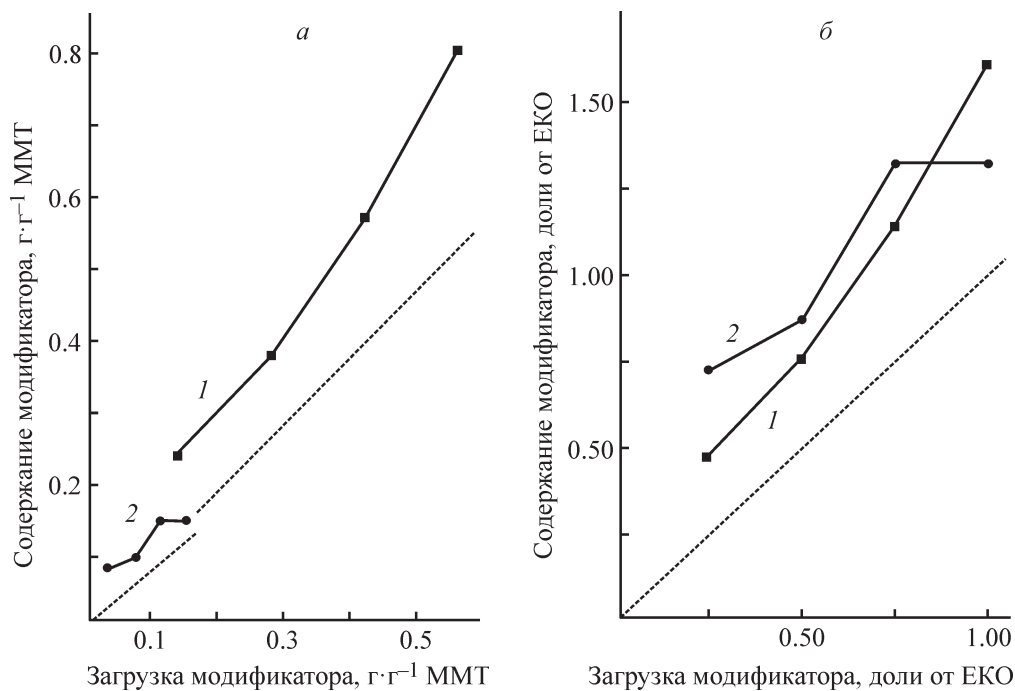


Рис. 1. Фактическое содержание модификаторов Arquad 2НТ-75 (1) и диаллилдиметиламмоний хлорида (2) в органоглинах (по данным термогравиметрии) в зависимости от количества модификатора (а — в единицах массы, б — в долях от ЕКО монтмориллонита) в реакционной смеси при органоимодификации монтмориллонита.

Штриховые линии — расчет для идеального случая ионного обмена (т. е. в допущении количественного замещения обменных катионов модификатором без побочных процессов).

по частицам природных слоистых силикатов, в том числе монтмориллонита [12].

При адсорбции различных аминов монтмориллонит в той или иной степени гидрофобизируется и поэтому образует в водной суспензии агрегаты частиц больших размеров по сравнению с сильно набухающими исходным (немодифицированным) или частично модифицированным монтмориллонитом, и эти крупные частицы в первую очередь отделяются от раствора при центрифугировании. Эксперимент показал, что высушенный надосадочный раствор после центрифугирования содержал практически немодифицированный монтмориллонит в количестве до 40 мас% от количества исходной глины, взятой для модификации.

Из изложенного очевидно, что при органоимодификации монтмориллонита необходимо учитывать неравномерность процесса модификации и, как следствие, количественное отклонение состава продукта от исходного соотношения компонентов в реакционной смеси. Это может быть важным в тех областях практического применения органоглин, где необходимо однородное распределение модификатора в наполнителе, в том числе для получения нанокмозитов полимеризацией *in situ* с прививкой

полимерных цепей к алюмосиликатной поверхности, так как неоднородность распределения модификатора по поверхности наполнителя может приводить к увеличению внутренних напряжений в композите и образованию дефектов при его деформировании. Эффективным методом разделения неоднородных продуктов модификации монтмориллонита может быть центрифугирование суспензии органоглины при относительно невысоких ускорениях ( $10^2$ – $10^{4.5}$ g). Так, в работе [17] центрифугированием суспензии после органоимодификации глины при ускорении 100g обеспечено получение равномерно модифицированной органоглины с выходом ~80%.

Для контроля глубины протекания ионного обмена при органоимодификации монтмориллонита проведен элементный анализ образцов органоглин методом рентгенофлуоресцентного анализа. Содержание кремния и алюминия в алюмосиликатах, как правило, не изменяется при ионообменной адсорбции, поэтому изменение отношения массы обменных катионов в образце к массе кремния или алюминия характеризует относительное изменение содержания обменных катионов монтмориллонита (рис. 2).

При адсорбции ДАДМАХ ионы натрия и кальция замещаются примерно на 40–60%, и увеличение

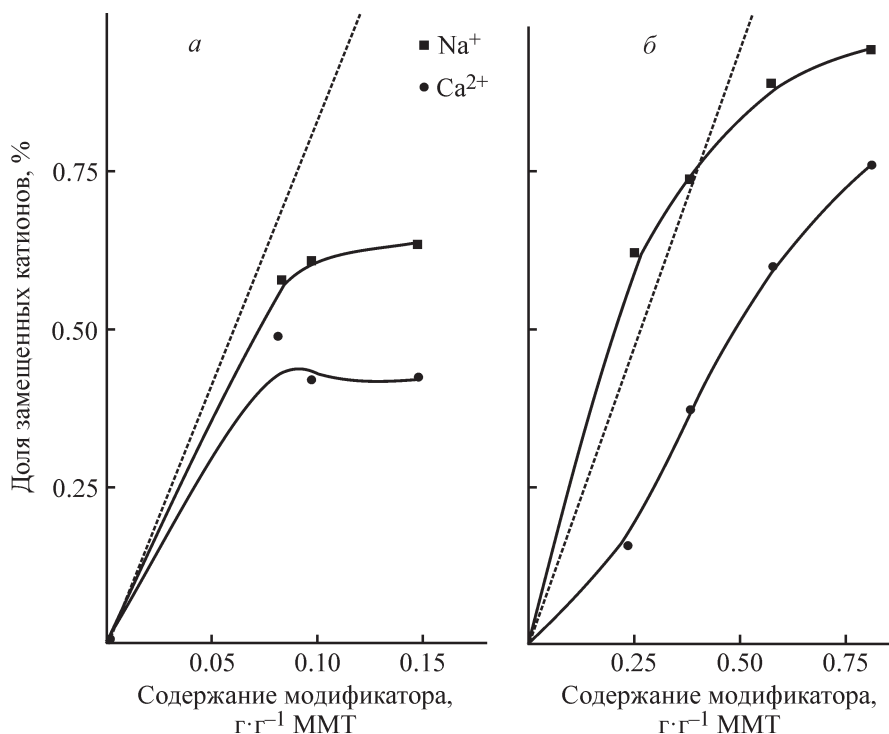


Рис. 2. Зависимости доли замещенных обменных катионов (Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) в образцах органоглин от количества адсорбированных индивидуальных модификаторов диаллилдиметиламмоний хлорида (а), Arquad 2HT-75 (б) по данным термогравиметрии.

Штриховые линии — расчет для идеального случая ионного обмена.

количества адсорбированного на глине ДАДМАХ незначительно влияет на долю замещенных катионов, т. е. только часть ДАДМАХ адсорбируется по катионообменному механизму. Увеличение содержания ДАДМАХ в органоглинах свыше ~0.07 г·г<sup>-1</sup> ММТ обеспечивается преимущественно в результате физической адсорбции.

При адсорбции Arquad в количестве до ~0.75 ЕКО (~0.4 г·г<sup>-1</sup> ММТ) доля замещенных ионов натрия и кальция в монтмориллоните возрастает пропорционально количеству адсорбированного модификатора. При адсорбции большого избытка Arquad (~1.7 ЕКО монтмориллонита) происходит практически полное замещение катионов натрия (на ~95%) и кальция (на ~80%).

Таким образом, во всех образцах органоглин с индивидуальными модификаторами часть модификатора адсорбирована по ионообменному механизму, другая часть — в результате ван-дер-ваальсовых взаимодействий с поверхностью монтмориллонита и с другими молекулами модификатора. При этом активность модификатора Arquad в реакции ионного обмена выше активности ДАДМАХ. Следует отметить, что доля замещенных катионов кальция всегда меньше, чем доля замещенных катионов натрия.

Последовательной адсорбцией Arquad и ДАДМАХ на монтмориллоните получены органоглины со смешевыми модификаторами (табл. 1), характеристики которых были сопоставлены с характеристиками органоглин с индивидуальными модификаторами. Суммарное (по загрузке) количество двух модификаторов в исходных суспензиях при органоимодификации глин соответствовало 1 ЕКО монтмориллонита.

При последовательной обработке глины несколькими аминными модификаторами может происходить замещение одного модификатора другим (даже если суммарное количество модификаторов не превышает емкость катионного обмена глины); кроме того, стерические затруднения и межмолекулярные взаимодействия в реакционной системе могут приводить к тому, что состав адсорбционных слоев на поверхности монтмориллонита будет отличаться от состава исходной реакционной смеси не только по общему содержанию модификаторов, но и по их количественному соотношению. При этом адсорбция Arquad, с одной стороны, способствует раздвижению алюмосиликатных пластин и увеличению доступности обменных позиций глины, а с другой — приводит к экранированию части алюмосиликатной поверхности иммобилизованными около поверхности углеводо-

родными цепями, которые при адсорбции Arquad в небольших количествах ориентируются параллельно поверхности алюмосиликатных пластин [18].

Для оценки количественного соотношения двух модификаторов в полученных органоглинах было определено содержание углерода и азота в образцах органоглин. Для ДАДМАХ отношение C/N составляет 6,8, для Arquad — 32,4, при этом других источников углерода и азота в органоглинах нет, соответственно по значениям соотношения C/N несложно рассчитать количественное соотношение модификаторов в органоглинах. Результаты этого расчета и данные термогравиметрического анализа образцов органоглин приведены в табл. 2 (термограммы органоглин представлены в приложении к статье — см. Дополнительные материалы).

Получаемая при последовательной модификации органоглина обогащена ДАДМАХ по сравнению с составом исходной реакционной смеси, что может быть связано с частичным замещением молекул Arquad (адсорбированных на первом этапе органоимодификации монтмориллонита) молекулами ДАДМАХ.

При адсорбции модификаторов на поверхности монтмориллонита возможно формирование адсорбционных слоев различной структуры. Структура адсорбционного слоя существенно влияет на свойства органоглин (в том числе на характеристики нанокомпозитов с органоглинами) и на возможность интеркаляции молекул жидкой среды в межслоевое пространство органоглины, что необходимо для эффективного получения нанокомпозитов полимеризацией *in situ*.

На дифрактограмме исходного монтмориллонита наблюдается пик при  $7.1^\circ$  (межплоскостное расстояние 1,2 нм), характерный для воздушно-сухой натриевой глины (с одним слоем связанной воды в межслоевом пространстве). При адсорбции Arquad в различных количествах (рис. 3) формируется глина смешаннослойной структуры (рефлексы 1,3, 2,2,

3,5 нм). Так как межслоевое расстояние безводного монтмориллонита составляет 0,96 нм, то широкий рефлекс с максимумом около 1,3 нм может быть обусловлен формированием тактоидов с интеркаляцией планарно ориентированных алифатических цепей (диаметром 0,4 нм) в часть галерей глины при вытеснении межслоевой воды. При повышении содержания Arquad в органоглине закономерно увеличивается интенсивность рефлексов с межплоскостными расстояниями 2,2 (вертикальный «парафиновый» монослой Arquad) и 3,5 нм (вертикальный «парафиновый» бислой Arquad), т. е. при повышении содержания модификатора формируются адсорбционные слои большей толщины. В опубликованных работах, например [18], для органоглин с подобными модификаторами получены аналогичные дифрактограммы, но без определения доли модификатора, адсорбированного по ионообменному механизму.

При адсорбции ДАДМАХ смешаннослойная структура не формируется: образуются слои с межплоскостным расстоянием около 1,4 нм независимо от содержания ДАДМАХ в образце. Учитывая практически постоянное количество замещенных катионов натрия в глине при адсорбции ДАДМАХ, можно предположить, что адсорбированные по катионообменному механизму молекулы ДАДМАХ экранируют поверхность алюмосиликатных пластин, и в дальнейшем молекулы ДАДМАХ (как и молекулы Arquad) адсорбируются в результате ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Однако молекулы ДАДМАХ (в отличие от Arquad) не образуют упорядоченные структуры, поэтому при физической адсорбции ДАДМАХ межплоскостное расстояние органоглины не увеличивается. При адсорбции полимера ДАДМАХ также формируются слои с межплоскостным расстоянием около 1,4 нм [19].

Во всех образцах органоглин со смесевыми модификаторами (рис. 4) сохраняется рефлекс 1,4 нм,

**Таблица 2**  
Состав органоглин со смесевыми модификаторами

Образец органоглины	C/N	Доля диаллилдиметиламмоний хлорида, мас%		Содержание модификаторов, г·г <sup>-1</sup> ММТ		
		в реакционной смеси	в органоглине	всего	Arquad 2HT-75	диаллилдиметиламмоний хлорид
ММТ-А1.0	32.4	0	0	0.807	0.807	0
ММТ-А0.75-Д0.25	25.9	7.4	25.4	0.557	0.418	0.139
ММТ-А0.5-Д0.5	20.3	19.3	47.3	0.432	0.229	0.203
ММТ-А0.25-Д0.75	15.7	41.8	65.2	0.275	0.096	0.179
ММТ-Д1.0	6.8	100	100	0.148	0	0.148

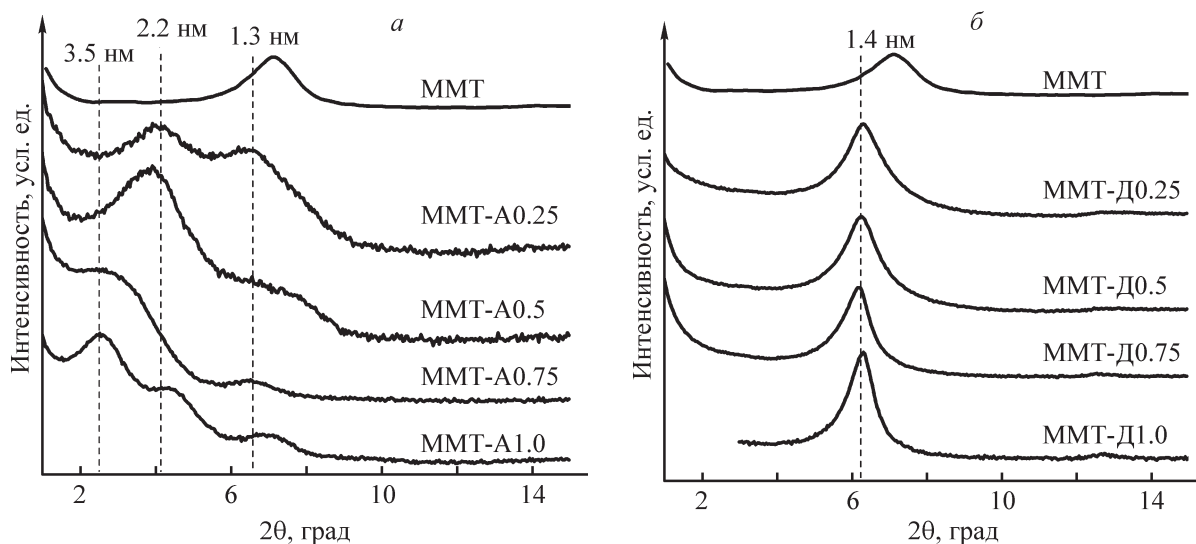


Рис. 3. Дифрактограммы органоглин с различными модификаторами.

Модификатор: *a* — Arquad 2HT-75, *б* — диаллилдиметиламмоний хлорид.

Кривые приведены сверху вниз по возрастанию количества модификатора. Штриховыми линиями отмечены базальные рефлексы органоглин с указанием соответствующих межплоскостных расстояний.

вероятно соответствующий адсорбционным слоям, образованным молекулами ДАДМАХ. Рефлексы в области углов дифракции до  $6^\circ$ , предположительно соответствующие адсорбционным слоям Arquad или смешанным слоям, смещены в малоугловую область (по сравнению с органоглинами только с Arquad), т. е. межслоевые расстояния в органоглинах со смесевыми модификаторами больше (до 4.2 нм), чем в органоглинах с индивидуальными модификаторами. Это может быть связано с тем, что при формировании слоев смешанного состава стерические ограничения приводят к увеличению свободного объема адсорбционного слоя (затруднительно компактное упорядочивание молекул разной структуры).

Для проверки возможности применения полученных органоглин со смесевыми модификаторами как усиливающих наполнителей проведен синтез полимерных композитов на основе бутилметакрилата методом радикальной полимеризации в присутствии органоглин со смесевыми модификаторами и (для сравнения) с индивидуальными модификаторами в количестве 1 ЕКО.

В интервале дифракционных углов  $2\theta = 2-8^\circ$ , соответствующем характерному диапазону базальных рефлексов органоглины, на дифрактограммах композитов (рис. 5) не наблюдается выраженных пиков, характерных для порошков органоглин. Следовательно, в процессе радикальной полимеризации пластины органоглины в значительной степени разориентируются и раздвигаются, что связано с проникновением полимеризующегося бутилметакрилата в межслоевое

пространство органоглины. Структуру композитов можно охарактеризовать как смешанную интеркалированную—экслоирированную.

Основным ожидаемым эффектом от применения смесового модификатора является улучшение межфазной адгезии в нанокompозите, что наиболее существенно отражается на модуле упругости материала. Поэтому были определены механические характеристики полученных нанокompозитов и ненаполненного

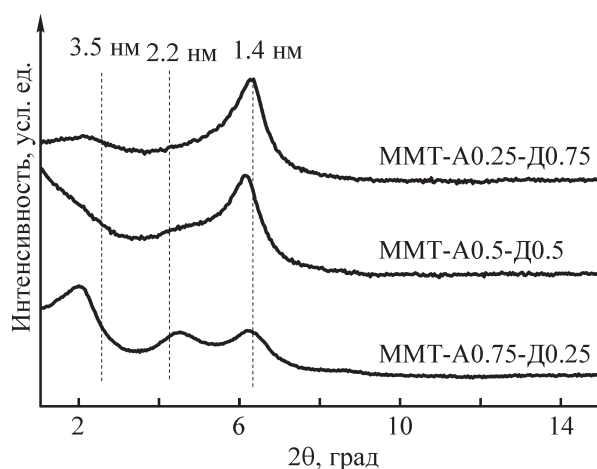


Рис. 4. Дифрактограммы органоглин со смесевыми модификаторами (верхняя кривая — с преобладанием диаллилдиметиламмоний хлорида, нижняя — с преобладанием Arquad 2HT-75).

Штриховыми линиями показаны базальные рефлексы, характерные для органоглин с индивидуальными модификаторами (рис. 3).



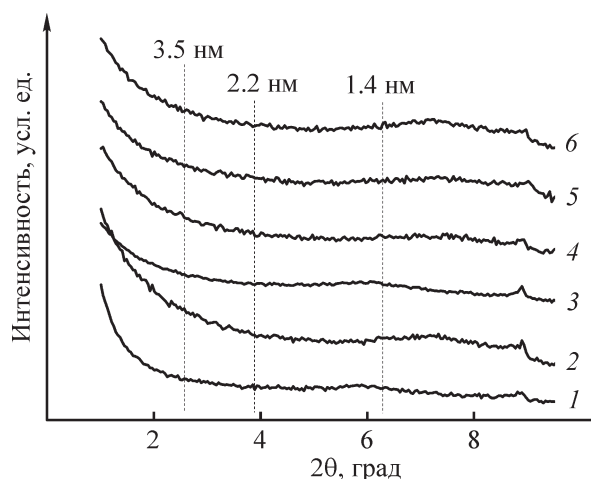


Рис. 5. Дифрактограммы полибутилметакрилата (1) и композитов полибутилметакрилата с органоглинами, содержащими индивидуальные модификаторы диаллилдиметиламмоний хлорид (2), Arquad 2HT-75 (6) и смесевые модификаторы (3–5).

Кривые 2–6 приведены снизу вверх по увеличению доли Arquad 2HT-75 в органоглине: 2 — ММТ-Д1.0, 3 — ММТ-А0.25-Д0.75, 4 — ММТ-А0.5-Д0.5, 5 — ММТ-А0.75-Д0.25, 6 — ММТ-А1.0.

Штриховыми линиями отмечено положение характерных базальных рефлексов порошков «свободных» органоглин.

полибутилметакрилата при одноосном растяжении образцов (табл. 3).

Два образца композитов с органоглинами, содержащими смесевые модификаторы (образцы ММТ-А0.75-Д0.25 и ММТ-А0.5-Д0.5, табл. 1), превосходят ненаполненный полимер по модулю упругости, различия в прочности композитов — в основном в пределах погрешности измерения. Композиты с наполнителями, содержащими индивидуальные модификаторы, имеют модуль упругости меньше, чем у полибутилметакрилата, что подтверждает целесо-

образность использования смеси двух модификаторов с различными свойствами для улучшения прочности адгезионной связи между полимером и наполнителем.

Наилучшими свойствами (наибольшим значением модуля упругости без существенного снижения прочности и удлинения при разрыве) отличается образец композита с наполнителем ММТ-А0.75-Д0.25 (с наибольшим содержанием Arquad среди органоглин со смесевыми модификаторами); этот результат можно объяснить следующим образом. Логично предположить, что для эффективной прививки синтезируемых полимерных цепей к поверхности наполнителя модификатор, содержащий реакционноспособные двойные связи (в нашем случае ДАДМАХ), должен быть как можно более устойчиво адсорбирован на алюмосиликатной поверхности (по механизму ионного обмена или с образованием ковалентных связей, как при использовании силанов [9]). По данным элементного анализа (рис. 2), количество ДАДМАХ, адсорбированного по механизму ионного обмена, во всех образцах примерно одинаково (остальная часть ДАДМАХ адсорбируется за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий). С учетом изложенного закономерно, что среди органоглин со смесевыми модификаторами наилучшие механические свойства характерны для образца, содержащего (кроме неизменного количества устойчиво адсорбированного ДАДМАХ) наибольшее количество модификатора Arquad, способствующего гидрофобизации поверхности наполнителя и раздвижению пластин, т. е. увеличению доступности поверхности наполнителя для взаимодействия с синтезируемым полимером.

Таким образом, результаты механических испытаний подтверждают перспективность применения органоглин со смесевыми модификаторами в качестве наполнителей полимеров: при оптимальном соотно-

Таблица 3

Физико-механические свойства композитов на основе полибутилметакрилата

Образец	Модуль упругости, МПа	Предел текучести, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %
Полибутилметакрилат без наполнителя	93 ± 24	8.7 ± 0.5	9.7 ± 0.7	246 ± 15
Полибутилметакрилат с наполнителем:				
ММТ-А1.0	52 ± 8	8.1 ± 0.9	9.9 ± 1.0	260 ± 25
ММТ-А0.75-Д0.25	158 ± 23	7.8 ± 1.8	9.6 ± 1.6	192 ± 47
ММТ-А0.5-Д0.5	116 ± 32	9.7 ± 0.7	9.1 ± 1.4	129 ± 57
ММТ-А0.25-Д0.75	62 ± 6	9.4 ± 0.6	10.4 ± 0.3	225 ± 26
ММТ-Д1.0	64 ± 8	8.0 ± 0.6	9.0 ± 0.7	254 ± 39

Примечание. Наполнители-органоглины приведены по возрастанию содержания диаллилдиметиламмоний хлорида (и соответственно по убыванию содержания Arquad 2HT-75).

шении модификаторов обеспечивается существенное упрочнение композита по сравнению с исходным полимером, которое не достигается при использовании индивидуальных модификаторов.

### Выводы

При создании полимер-алюмосиликатных нанокompозитов, в том числе методом полимеризации *in situ*, важной задачей является обеспечение межфазной адгезии в композите. Для достижения этой цели предлагается подход, основанный на применении смесевых модификаторов монтмориллонита, а именно комбинации двух четвертичных аммониевых солей: модификатора Arquad с двумя длинными алифатическими цепями (для гидрофобизации поверхности монтмориллонита) и модификатора ДАДМАХ с реакционноспособной двойной связью (для прививки полимера к поверхности монтмориллонита в процессе радикальной полимеризации виниловых мономеров).

При получении и использовании в качестве наполнителей органоглин со смесевыми модификаторами необходимо учитывать, что ДАДМАХ и Arquad адсорбируются на монтмориллоните незначительно: вследствие неравномерного протекания процессов кооперативной адсорбции одна часть глины обогащена модификатором, а другая часть, наоборот, содержит лишь небольшое количество модификатора. При этом ДАДМАХ менее активно вступает в реакцию ионного обмена (по сравнению с Arquad): даже при адсорбции значительного количества ДАДМАХ замещается только 40–60% обменных катионов исходного монтмориллонита.

При последовательной адсорбции двух модификаторов предварительно адсорбированный на монтмориллоните Arquad частично замещается ДАДМАХ, поэтому полученные органоглины обогащаются ДАДМАХ по сравнению с составом исходной реакционной смеси. Это может быть связано с различной величиной заряда на атоме азота модификаторов или с особенностями кооперативной адсорбции модификаторов разной химической структуры. При этом в межплоскостных пространствах глины формируется смешаннослойная структура модификаторов.

Полученные органоглины со смесевыми модификаторами эффективны в качестве упрочняющих наполнителей при синтезе нанокompозитов *in situ* методом радикальной полимеризации бутилметакрилата. При использовании органоглин рационально выбранного состава обеспечивается получение нанокompозитов интеркалированной–экслоирированной структуры, превосходящих по модулю упругости как

ненаполненный полибутилметакрилат, так и нанокompозиты с адсорбированными на глине индивидуальными модификаторами. Данный результат является подтверждением увеличения межфазной адгезии в нанокompозите и, следовательно, перспективности применения органоглин со смесевыми модификаторами для упрочнения полимеров.

### Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

### Конфликт интересов

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

### Информация об авторах

Герасин Виктор Анатольевич, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2970-1121>  
Погодин Иван Михайлович,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2039-9349>  
Куренков Виктор Владиславович,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3499-1503>  
Менделеев Дмитрий Иванович,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5230-0641>

### Список литературы

- [1] Alexander M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials // Mater. Sci. Eng. 2020. V. 28. P. 1–63.  
[https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7)
- [2] Omanović-Miklićanin E., Badnjević A., Kazlagic A., Hajlovac M. Nanocomposites: A brief review // Health Technol. 2019. V. 10. P. 51–59.  
<https://doi.org/10.1007/s12553-019-00380-x>
- [3] Sanusi O.M., Benelfellah A., Ait Hocine N. Clays and carbon nanotubes as hybrid nanofillers in thermoplastic-based nanocomposites — A review // Appl. Clay Sci. 2020. V. 185. ID 105408.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105408>

- [4] Mukhopadhyay R., Bhaduri D., Sarkar B., Rusmin R., Hou D., Khanam R., Ok Y. S. Clay-polymer nanocomposites: Progress and challenges for use in sustainable water treatment // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 383. ID 121125. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121125>
- [5] Burgentzle D., Duchet J., Gerard J. F., Jupin A., Fillon B. Solvent-based nanocomposite coatings: I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 278. N 1. P. 26–39. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.05.015>
- [6] Wang W., Zhao Y., Yi H., Chen T., Kang S., Li H., Song S. Preparation and characterization of self-assembly hydrogels with exfoliated montmorillonite nanosheets and chitosan // *Nanotechnology.* 2018. V. 29. ID 025605. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa9ba4>
- [7] Dhatarwal P., Sengwa R. J., Choudhary S. Effect of intercalated and exfoliated montmorillonite clay on the structural, dielectric and electrical properties of plasticized nanocomposite solid polymer electrolytes // *Compos. Commun.* 2017. V. 5. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2017.05.001>
- [8] Ji J., Ke Y., Pei Y., Zhang G. Effects of highly exfoliated montmorillonite layers on the properties of clay reinforced terpolymer nanocomposite plugging microspheres // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134. ID 44894. <https://doi.org/10.1002/app.44894>
- [9] Харькова Е. М., Менделеев Д. И., Королев Ю. М., Шклярук Б. Ф., Герасин В. А., Антупов Е. М. Нанокompозиты на основе слоистых силикатов и сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученные полимеризацией in situ // *Высокомолекуляр. соединения.* 2013. Т. 55А. С. 1061–1070. <https://doi.org/10.7868/S0507547513070064> [Khar'kova E. M., Mendeleev D. I., Korolev Yu. M., Shklyaruk B. F., Gerasin V. A., Antipov E. M. Nanocomposites based on layered silicates and ultrahigh-molecular-mass polyethylene prepared via in situ polymerization // *Polym. Sci. Ser. A.* 2013. V. 55. P. 493–502. <https://doi.org/10.1134/S0965545X1307002X>].
- [10] Akelah A., Moet A. Polymer-clay nanocomposites: Free-radical grafting of polystyrene on to organophilic montmorillonite interlayers // *J. Mater. Sci.* 1996. V. 31. P. 3589–3596. <https://doi.org/10.1007/BF00360767>
- [11] Viville P., Lazzaroni R., Pollet E., Alexandre M., Dubois P. Controlled polymer grafting on single clay nanoplatelets // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 9007–9012. <https://doi.org/10.1021/ja048657y>
- [12] Goulding K. W. T., Talibudeen O. Heterogeneity of cation-exchange sites for K-Ca exchange in aluminosilicates // *J. Colloid Interface Sci.* 1980. V. 78. P. 15–24. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(80\)90490-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90490-7)
- [13] Verburg K. Hysteresis in the binary exchange of cations on 2:1 clay minerals: A critical review // *Clays and Clay Minerals.* 1994. V. 42. P. 207–220. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1994.0420211>
- [14] Lee S. Y., Cho W. J., Kim K. J., Ahn J. H., Lee M. Interaction between cationic surfactants and montmorillonites under nonequilibrium condition // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 284. P. 667–673. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.10.070>
- [15] Connolly J., Van Duijneveldt J. S., Klein S., Pizzey C., Richardson R. M. Effect of surfactant and solvent properties on the stacking behavior of non-aqueous suspensions of organically modified clays // *Langmuir.* 2006. V. 22. P. 6531–6538. <https://doi.org/10.1021/la0609219>
- [16] Patlewicz G. Y., Rodford R. A., Ellis G., Barratt M. D. A QSAR model for the eye irritation of cationic surfactants // *Toxicol. Vitr.* 2000. V. 14. P. 79–84. [https://doi.org/10.1016/S0887-2333\(99\)00086-7](https://doi.org/10.1016/S0887-2333(99)00086-7)
- [17] Yeşilyurt Z., Boylu F., Çinku K., Esenli F., Çelik M. S. Simultaneous purification and modification process for organobentonite production // *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 95. P. 176–181. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.04.008>
- [18] Герасин В. А., Бахов Ф. Н., Мерекалова Н. Д., Королев Ю. М., Fischer H. R., Антупов Е. М. Структура формирующихся на Na<sup>+</sup>-монтмориллоните слоев поверхностно-активных веществ и совместимость модифицированной глины с полиолефинами // *Высокомолекуляр. соединения.* 2005. Т. 47А. № 9. С. 1635–1651 [Gerasin V. A., Bakhov F. N., Merekalova N. D., Korolev Y. M., Fischer H. R., Antipov E. M. Structure of surfactant layers formed on Na<sup>+</sup>-montmorillonite and compatibility of the modified clay with polyolefins // *Polym. Sci. Ser. A.* 2005. V. 47. N 9. P. 954–967].
- [19] Assem Y., Khalaf A. I., Rabia A. M., Yehia A. A., Zidan T. A. Poly(diallyldimethylammonium chloride)/clay nanocomposites: Effect of molecular weight and concentration of polymer on the structural, thermal, and dielectric properties // *Polym. Bull.* 2017. V. 74. P. 3015–3026. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1873-2>