

УДК 541.64:546(28+62)

## ОДНОСТАДИЙНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕР-АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

© 2022 г. В. В. Куренков<sup>а</sup>, М. А. Гусева<sup>а</sup>, И. С. Левин<sup>а</sup>, В. А. Герасин<sup>а,\*</sup>

<sup>а</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук  
119991 Москва, Ленинский пр., 29, Россия

\*e-mail: gerasin@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 09.03.2022 г.

После доработки 29.03.2022 г.

Принята к публикации 12.04.2022 г.

Исследована возможность применения метода одностадийного смешения в расплаве для получения полимер-алюмосиликатных нанокомпозиов на основе гетерогенных полимерных смесей. В качестве полимерной матрицы использована композиция полиолефинов, включающая рециклированный полиэтилен и предназначенная для антикоррозийной защиты трубопроводов. Обоснована целесообразность одностадийного метода смешения для синтеза композиов из полимеров, перерабатываемых методом экструзии. Экспериментально подтверждено формирование в рассматриваемой системе структуры нанокомпозиов интеркалированного типа. Наноструктура органоглины в композивах, полученных традиционным методом (смешением полимера и органоглины) и одностадийным методом (смешением полимера, природной глины и органоимодификатора) практически одинаковая. Физико-механические характеристики нанокомпозиов, изготовленных разными методами, также близки. Методом рентгеноструктурного анализа оценена стойкость структуры органоглины, формируемой в полимерном композиве, к воздействию водного раствора хлорида натрия. Выявлено, что структура нанокомпозиов, полученных разными методами, практически не изменяется при их набухании в воде и последующем высушивании, что свидетельствует о полной модификации глины при смешении с полимерной матрицей и отсутствии в композиве набухающей в воде немодифицированной глины.

DOI: 10.31857/S2308112022700079

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из эффективных методов упрочнения полимерных материалов можно назвать введение различных наночастиц сферической или пластинчатой формы [1, 2]. Среди разнообразных наноразмерных наполнителей востребованы пластинчатые частицы глинистого минерала монтмориллонита [3, 4], обеспечивающие увеличение прочности и модуля упругости полимерного композива, снижение проницаемости по отношению к газам и парам, а также улучшение других характеристик материала (в частности, защитных свойств полимерных и лакокрасочных покрытий по металлу [5, 6]). Для достижения высоких характеристик композива необходимы максимальное диспергирование агрегатов монтмориллонита, интеркалирование полимера в межплоскостное пространство монтмориллонита и равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице, что особенно актуально для наноразмерных

наполнителей в связи с их большой удельной поверхностью.

Природный монтмориллонит (как и другие набухающие в воде глинистые минералы) является полярным гидрофильным наполнителем и эффективно диспергируется в полярных полимерах, таких как поливинилацетат [7]. В неполярных полимерах, в том числе полиолефинах, монтмориллонит агрегирует с образованием крупных частиц микронного размера. Как следствие, механические свойства композиов с такими матрицами в основном невысокие, в связи с чем необходима органоимодификация монтмориллонита (создание на его поверхности адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ) [8].

Алюмосиликатные пластины монтмориллонита несут небольшой отрицательный заряд (обусловленный изоморфным замещением в кристаллической решетке преимущественно ионов  $Al^{3+}$  ионами  $Fe^{2+}$ ), который компенсируется адсорби-

рованными на поверхности пластин обменными катионами  $\text{Na}^+$  или  $\text{Ca}^{2+}$ . Поэтому чаще всего органоимодификацию монтмориллонита проводят по механизму ионного обмена — замещением катионов натрия или кальция катионными поверхностно-активными веществами, среди которых наиболее востребованы четвертичные аммониевые соли, содержащие один или два длинных углеводородных радикала. Получаемые таким образом органоминеральные комплексы (органоглины) являются гидрофобными, не набухают в воде и эффективно диспергируются в неполярных полимерах с образованием интеркалированных или эксфолиированных нанокомпозитов [9]. Варьированием типа и количества используемого модификатора можно регулировать поверхностные свойства органоглины для различных областей применения.

Органоглины различного состава применяют для упрочнения композитов из полиолефинов, полистирола, эпоксидных смол [10–12] и многих других полимеров, а также полимерных смесей. Так, введение рационально выбранной органоглины в полимерную композицию на основе рециклированного полиэтилена, предназначенную для антикоррозионной защиты трубопроводов, позволяет обеспечить улучшение комплекса свойств материала: увеличение модуля упругости (без снижения эластичности), снижение проницаемости и переходного сопротивления, увеличение адгезии к подложке (в том числе после выдержки в коррозионно-активной среде) [13]. Необходимым условием эффективной реализации данного подхода на практике выступает применение высококачественных органоглин без значительного повышения стоимости материала.

Традиционно органоимодификация монтмориллонита для получения органоглин проводится в водной фазе (совмещением суспензии глины и раствора катионных ПАВ) [14]. Только это сложный многостадийный процесс, включающий диспергирование и набухание природного монтмориллонита в воде, приготовление водного раствора катионных ПАВ, проведение адсорбции (при перемешивании), выделение образующейся органоглины из суспензии, сушку органоглины в распылительной или лиофильной (сублимационной) сушилке, ее дальнейшее измельчение и классификацию. При обеспечении рациональных параметров процесса может быть синтезирована органоглина высокой чистоты, однако имеются очевидные недостатки данной технологии — большой расход чистой воды (что связано с экологическими проблемами) и высокие энергозатраты на высушивание органоглины (что обуславливает повышенную стоимость органоглин высокой степени очистки и однородности, необ-

ходимых для получения высокопрочных нанокомпозитов). При лиофильной сушке получается более тонкодисперсный порошок, но здесь необходимо холодильное оборудование и создание вакуума в системе; кроме того, такая сушка — весьма длительный процесс.

Если органоглина предназначена для применения в водных системах, таких как акрилатные латексы [15], то частичным разрешением проблемы мог бы быть отказ от операции сушки. В таком случае органоглину можно вводить в водную систему в виде пасты (которая может быть получена отстаиванием или непродолжительным центрифугированием суспензии органоглины после проведения органоимодификации). Однако для полимерных систем на основе полиолефинов и других неполярных полимеров данный подход в большинстве случаев неприменим. Имеются литературные данные о возможности введения высококонцентрированных водных паст органоглин непосредственно в перерабатываемый экструзией полимер [16], когда диспергирование органоглины в расплаве полимера обеспечивается в том числе за счет быстрого вскипания воды в нанопорах между пластинами органоглины. Такой подход представляет определенный интерес, но он не универсален и связан с некоторыми сложностями технологической проработки (в частности, с повышенными требованиями к дегазации расплава).

Для получения порошковых органоимодифицированных глин перспективен безрастворный метод твердофазного синтеза, сущность которого заключается в совместной механохимической обработке порошковой природной глины и модификатора [17]. При проведении механоактивации в присутствии малого количества воды или этанола твердофазным синтезом обеспечиваются не только интеркаляция модификатора в межслоевое пространство монтмориллонита, но и большая глубина протекания ионного обмена (что подтверждается, в частности, образованием кристаллической фазы галогенидов обменных катионов глины, установленным по данным рентгеноструктурного анализа) [18]. Безрастворный метод органоимодификации может способствовать существенной экономии воды и энергии, представляет большой практический интерес в случаях, где необходимы органоглины в порошковой форме, например в процессах получения композитов с использованием неполярных растворителей (например, органорастворимых лакокрасочных материалов). Следует отметить, что условия проведения твердофазного синтеза существенно влияют на структуру формирующейся органоглины [18], и для обеспечения максимального эф-

фекта актуальны дальнейшие исследования в этой области.

Однако даже при твердофазном синтезе сохраняется необходимость отдельной операции получения органоглины для дальнейшего ее введения в полимер (например, на этапе экструзии полимерного материала). Еще больше упростить получение нанокомпозитов на основе полимеров, перерабатываемых экструзией, можно с помощью одностадийного метода смешения в расплаве (в зарубежной литературе называемого “one-pot method” [19]). Сущность метода заключается в подаче в экструдер полимера, немодифицированной глины и модификатора (четвертичной аммониевой соли). Органомодификация в данном секторе протекает непосредственно в объеме расплава полимера при перемешивании шнеками экструдера компонентов полимерной системы. При этом исключается необходимость предварительного получения органоглины: нанокомпозит формируется в одну стадию при совмещении всех компонентов в рабочем объеме смесительного оборудования (требуется только кратковременное предварительное перемешивание модификатора и глины для увеличения равномерности их распределения в полимере).

Проведение смешения монтмориллонита с расплавом полимера при температуре выше 120°C приводит к десорбции воды в межпакетных пространствах органоглины, что теоретически может снижать глубину протекания катионного обмена. Тем не менее возможность реализации одностадийного метода получения нанокомпозитов подтверждена экспериментально для материалов на основе таких термопластичных полимеров, как полипропилен и полиэтилен [20, 21]. В частности, на примере полиэтилена средней плотности показано, что изготовленные одностадийным смешением нанокомпозиты (с различными модификаторами органоглины) не уступают по механическим свойствам традиционным композитам, полученным смешением полимера с предварительно приготовленной органоглиной. Кроме того, в одностадийном методе в качестве органомодификаторов можно применять не только традиционные катионные ПАВ, но и нерастворимые в воде аминные соединения [22].

В опубликованных работах по одностадийному синтезу нанокомпозитов полимерными матрицами служили чистые гомогенные полимеры, хотя многие практические задачи были связаны со смесями полимеров. Особенно актуальным было использование вторичных (рециклированных) полимеров, так как разделение полимерных смесей является весьма сложной задачей, а полимеры с разной, даже похожей структурой (например, полиэтилены различной разветвленности и

молекулярной массы), склонны к фазовому разделению [23] и часто не кристаллизуются совместно. В связи с этим представляет интерес оценка эффективности одностадийного изготовления нанокомпозитов на основе гетерогенных полимерных систем, потому что наличие развитой поверхности раздела фаз в материале может негативно влиять на распределение наполнителя и ПАВ в объеме композита, на диффузию ПАВ к поверхности наполнителя и т.д. Поскольку выделение органоглины из полиолефиновой матрицы композита затруднительно, качество органомодификации (влияющее на совместимость матрицы с наполнителем и на уровень межфазной адгезии) оценивают по косвенным признакам, прежде всего по механическим характеристикам композита, не позволяя тем самым судить о равномерности органомодификации глины при смешении в расплаве (учитывая низкую скорость диффузии молекул органомодификатора в высоковязком расплаве полимера, равномерную модификацию трудно ожидать).

В настоящей работе проведена оценка возможности применения метода одностадийного смешения для получения полимер-алюмосиликатного нанокомпозита на основе гетерогенной композиции рециклированного полиэтилена, предназначенной для антикоррозионной защиты трубопроводов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве полимерной матрицы для нанокомпозитов использовали композицию полиолефинов марки “Руполен 53-01” производства компании “Русский полимер” (ТУ 2211-003-63549431). Эта композиция предназначена для наружного антикоррозионного покрытия труб при строительстве и капитальном ремонте нефте-, газо- и трубопроводов системы жилищно-коммунального хозяйства, включает ~90% полиэтилена высокого давления (в том числе до 50% рециклированного полиэтилена), а также технологические и функциональные добавки. Покрытия такого типа наносят на трубу методом экструзии через кольцевую или щелевую фильеру. Показатель текучести расплава материала, определенный на приборе ИИРТ по ГОСТ 11645–73 (ISO 1133), составляет 0.46 г/10 мин (температура 190°C, масса груза 2.16 кг) [13].

Для сравнения композиты одинакового состава получали одностадийным методом (смешением полимера, монтмориллонита и модификатора) и традиционным методом (смешением полимера с порошком органоглины).

При изготовлении композитов традиционным методом использовали коммерческие органогли-

ны (“Southern Clay Products”, США) с разным содержанием одного и того же модификатора: “Cloisite 15A” (содержание ПАВ 125 мэкв/100 г, потеря массы при сжигании 43%), “Cloisite 20A” (содержание ПАВ 95 мэкв/100 г, потеря массы при сжигании 38%). Модификатор коммерческих органоглин – четвертичная аммониевая соль с двумя длинными алифатическими цепями – характеризуется общей формулой  $(\text{HT})_2(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{Cl}^-$ , где HT – прямоцепочные радикалы ( $\text{C}_{18} \sim 65\%$ ,  $\text{C}_{16} \sim 30\%$ ,  $\text{C}_{14} \sim 5\%$ ).

При одностадийном получении композитов применяли немодифицированный природный монтмориллонит Вайомингского месторождения марки “Cloisite Na<sup>+</sup>” компании “Southern Clay Products” с емкостью катионного обмена 95 мг·экв/100 г глины:  $(\text{Na}_{0.42}\text{Ca}_{0.04})(\text{Al}_{1.55}\text{Fe}_{0.23}\text{Mg}_{0.22}\text{Ti}_{0.01})(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Модификатором служила четвертичная аммониевая соль “Arquad 2HT-75” производства компании “Akzo Nobel”, идентичная по химической структуре модификатору органоглин “Cloisite 15A” и “Cloisite 20A”. Количество модификатора рассчитывали так, чтобы состав композитов был аналогичен составу традиционных композитов с органоглинами “Cloisite”. Содержание органоглин во всех композитах принято равным 5 мас.% (оптимальное значение с точки зрения прочности и проницаемости композита по данным работы [13]).

Смешение компонентов композитов проводили на лабораторном двухшнековом экструдере “Naake MiniLab II”. Условия смешения (продолжительность 15 мин, температура 160°C, частота вращения шнеков 100 мин<sup>-1</sup>) выбирали с учетом результатов работы [22] как обеспечивающие эффективное смешение компонентов полимерного материала.

Пленки композитов (толщиной 0.20–0.22 мм) для испытаний получали прессованием на термопрессе при температуре 160°C с использованием ограничительного кольца и последующим охлаждением на воздухе.

Теплофизические свойства образцов определяли методом ДСК на калориметре “DTAS-1300” (Самара, Россия) при скорости нагревания 8 град/мин; образцы массой 0.01–0.02 г помещали в алюминиевые кюветы.

Дифрактограммы образцов получали на дифрактометре “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”.

Механические испытания проводили методом одноосного растяжения на разрывной машине “TIRAtest-2200” при скорости растяжения 20 мм/мин. Испытывали двусторонние лопатки

(не менее шести образцов) с рабочей частью 10.0 × 2.0 × 0.2 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для сравнительных исследований представлены пять экструдатов: исходная композиция “Руполен 53-01”; “традиционные” композиты, содержащие органоглины марок “Cloisite 15A”, “Cloisite 20A”; композиты аналогичного состава, полученные одностадийным смешением (формирующиеся в них органоглины обозначены соответственно “ОММТ-15А”, “ОММТ-20А”).

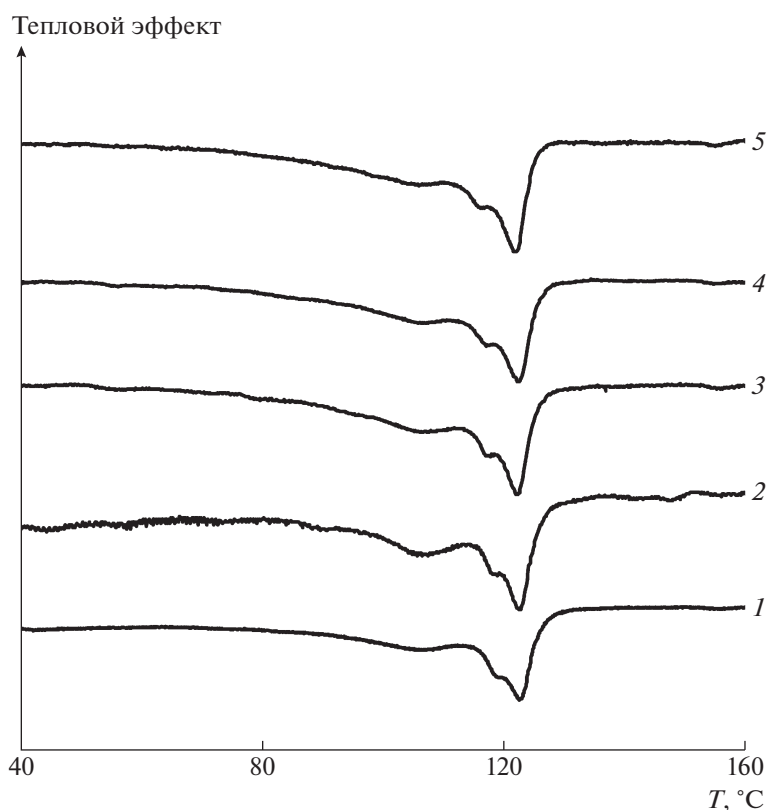
Для оценки кристаллической структуры полимерной фазы в композитах применен метод ДСК, термограмма приведена на рис. 1.

Температура фазовых переходов и форма пиков плавления практически одинаковы для исходной композиции и для композитов, полученных разными способами. Термограмма полимерной композиции “Руполен 53-01” представляет собой суперпозицию нескольких пиков плавления в диапазоне 105–120°C. Следовательно, композиция является гетерогенной смесью нескольких полимерных фаз, не кристаллизующихся совместно. В связи со сложностью картины плавления точное значение теплоты плавления полимерных фаз определить затруднительно, однако для всех образцов оно находится в диапазоне 50–70 Дж/г полимера, что соответствует довольно низким степеням кристалличности материала (не более 25%), ожидаемым для гетерогенной смеси полиолефинов низкой плотности с добавками.

Наноструктура пяти полученных полимерных материалов исследована методом РСА, дифрактограммы композитов, а также дифрактограммы порошковых органоглин представлены на рис. 2.

В качестве внутреннего стандарта интенсивности и положения рефлексов на дифрактограммах принята интенсивность рефлекса орторомбической фазы полиэтилена при угле дифракции  $2\theta = 21.52^\circ$ , так как по данным термического анализа (см. рис. 1) структура кристаллической фазы в пяти образцах полимерных материалов существенно не различается.

Наличие на дифрактограммах композитов нескольких порядков отражения свидетельствует о равномерном заполнении межплоскостных пространств модификатором при получении композитов одностадийным методом. Следует отметить, что межплоскостное расстояние немодифицированного натриевого монтмориллонита существенно зависит от количества адсорбированной влаги и составляет при нормальных условиях ~1.1–1.3 нм, а для осушенного глинистого минерала – 0.96 нм. При переработке расплава композита при температуре 160°C адсорбирован-



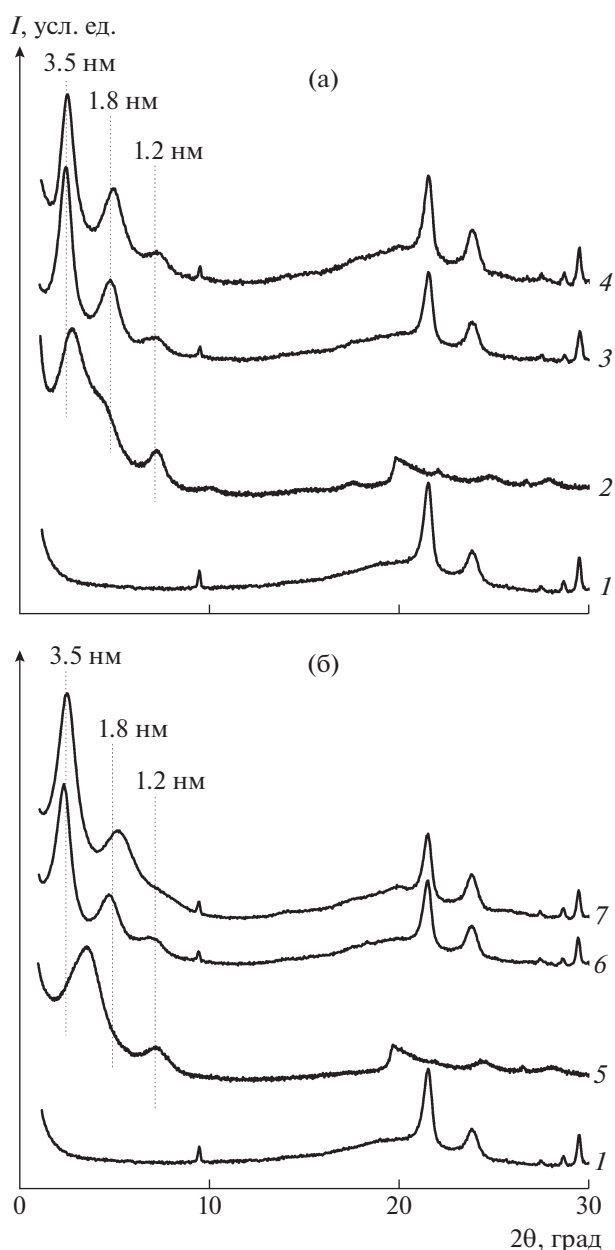
**Рис. 1.** Термограмма исходной полимерной композиции (1) и композитов, полученных традиционным (2, 4) и одностадийным (3, 5) методами, содержащих органоглину “Cloisite 15A” (2), “OMMT-15A” (3), “Cloisite 20A” (4) и “OMMT-20A” (5).

ная межслоевая вода удаляется из алюмосиликата, поэтому наблюдаемый для композитов базальных рефлекс при межслоевом расстоянии 1.2 нм не может быть отнесен к наличию в материале немодифицированного монтмориллонита.

Структура частиц органоглины в композитах, полученных разными методами, практически совпадает: органоглина в композите имеет смешаннослойную структуру, межплоскостные расстояния составляют  $\sim 3.5$ ,  $\sim 1.8$  и  $\sim 1.2$  нм, что соответствует литературным данным для таких композитов. По данным производителя (подтвержденным экспериментами) межплоскостное расстояние у исходной органоглины “Cloisite 15A” составляет  $\sim 3.1$  нм, а у органоглины “Cloisite 20A” – 2.4 нм. Таким образом, из дифрактограмм можно сделать вывод о формировании структуры интеркалированного нанокомпозита (о проникновении полимерных цепей в межслоевое пространство). Интенсивность и ширина рефлексов на дифрактограммах композитов, полученных разными методами, также мало различаются (особенно с органоглинами “Cloisite 15A” и “OMMT-15A”, содержащими сверхэквивалентное количество модификатора); следует отметить, что структура такто-

идов органоглины в композите не зависит от наличия в органоглине сверхэквивалентного количества модификатора. Рефлексы органоглины в композитах, полученных одностадийным методом, незначительно (на  $0.1^\circ$ – $0.2^\circ$ ) смещены в область больших углов по сравнению с композитами, изготовленными двухстадийным методом. Это может быть обусловлено погрешностями дозирования компонентов или особенностями интеркаляции органоглин в межслоевое пространство при разных способах формирования композита.

Наибольший интерес представляют механические характеристики материалов. Принципиальная возможность получения одностадийным методом нанокомпозитов полиэтилена с хорошими механическими свойствами экспериментально доказана, однако наличие в гетерогенной полимерной смеси развитой межфазной поверхности может нарушить процесс органоимодификации и, как следствие, негативно повлиять на распределение наполнителя в композите и степень межфазной адгезии. Результаты механических испытаний композитов на основе материала “Руполен



**Рис. 2.** Дифрактограммы исходной полимерной композиции “Руполон 53-01” (1), органоглины “Cloisite 15A” (2) и “Cloisite 20A” (5), а также композита с органоглиной Cloisite 15A (3), “OMMT-15A” (4), “Cloisite 20A” (6) и “OMMT-20A” (7). 3, 6 – композиты, полученные методом одностадийного смешения; 4, 7 – композиты, изготовленные традиционным методом.

53-01”, полученных традиционным и одностадийным методами, сведены в табл. 1.

Из представленных результатов испытаний очевидно, что в одностадийном методе получают композиты, не уступающие по прочности и модулю упругости композитам, изготовленным традиционным методом. При введении оптимально выбранной органоглины в композицию

обеспечивается увеличение модуля упругости от 150 до 210 МПа без значимого снижения прочности и эластичности (изменение параметров не превышает погрешность измерения). Композиты с органоглинами “Cloisite 15A” и “OMMT-15A” (содержащими большее количество модификатора) несколько превосходят по механическим характеристикам композиты с органоглинами “Cloisite 20A” и “OMMT-20A”. С учетом данных РСА и результатов работы [13] в рассматриваемом случае применение органоглин “Cloisite 15A” и “OMMT-15A” является наиболее рациональным, в связи с чем в дальнейших экспериментах использовались только композиты с данными органоглинами.

Отметим, что в зависимости от природы матричного полимера, функционального назначения материала, нестабильности свойств сырья и т.д. оптимальное соотношение монтмориллонита и модификатора в органоглине может изменяться. Одностадийное смешение открывает дополнительные технические возможности для регулирования и оптимизации процесса получения нанокompозитов – очевидно, что варьировать соотношение подаваемых в экструдер компонентов значительно проще, чем предварительно получать органоглину другого состава и характеризовать ее физико-химическими методами анализа.

Таким образом, при одностадийном смешении в расплаве компонентов полимер-алюмосиликатного композита (рациональном с точки зрения ресурсо- и энергосбережения) обеспечивается получение интеркалированного нанокompозита на основе гетерогенной композиции рециклированного полиэтилена. Изготовленный одностадийным методом композит аналогичен по структуре традиционному композиту (с добавкой предварительно синтезированной органоглины) и не уступает ему по физико-механическим характеристикам.

Вследствие сравнительно малой продолжительности процесса органомодификации органоглины в расплаве (при одностадийном получении композита) и высокой вязкости расплава, ограничивающей скорость диффузии катионных ПАВ к алюмосиликатной поверхности, потенциальной проблемой может быть неравномерность модификации монтмориллонита. Наличие в материале остатков немодифицированного монтмориллонита может негативно влиять на водостойкость наполнителя, так как природный монтмориллонит весьма гигроскопичен. В связи с этим была исследована наноструктура композитов до и после экспозиции в 3%-ном растворе хлорида натрия в течение 60 суток. Набухание в воде немодифицированного (или частично модифицированного) монтмориллонита и (или) де-

**Таблица 1.** Механические характеристики исходной полимерной композиции “Руполен 53-01” и полимер-алюмосиликатных композитов, полученных различными методами

Образец	$E$ , МПа	$\sigma_T$ , МПа	$\epsilon_T$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %
“Руполен 53-01”	155 ( $\pm 28$ )	11.0 ( $\pm 0.4$ )	58 ( $\pm 4$ )	18.3 ( $\pm 1.8$ )	740 ( $\pm 101$ )
Традиционный метод					
“Cloisite 20A”	180 ( $\pm 38$ )	11.4 ( $\pm 0.3$ )	22 ( $\pm 2$ )	17.6 ( $\pm 1.2$ )	700 ( $\pm 67$ )
“Cloisite 15A”	195 ( $\pm 16$ )	10.9 ( $\pm 0.9$ )	21 ( $\pm 1$ )	16.7 ( $\pm 1.5$ )	705 ( $\pm 65$ )
Одностадийный метод					
“ОММТ-20А”	175 ( $\pm 45$ )	11.0 ( $\pm 0.4$ )	21 ( $\pm 1$ )	17.6 ( $\pm 0.4$ )	715 ( $\pm 23$ )
“ОММТ-15А”	210 ( $\pm 43$ )	11.9 ( $\pm 0.6$ )	22 ( $\pm 2$ )	18.2 ( $\pm 1.2$ )	705 ( $\pm 77$ )

Примечание.  $E$  – модуль упругости,  $\sigma_T$  – предел текучести,  $\epsilon_T$  – удлинение в пределе текучести,  $\sigma_p$  – напряжение при разрыве (прочность),  $\epsilon_p$  – удлинение при разрыве.

сорбция с поверхности монтмориллонита части модификатора (с замещением катионов модификатора ионами натрия из раствора) должны проявиться на дифрактограммах как изменение положения базальных рефлексов органоглины и (или) появление новых рефлексов при набухании и при высушивании композита.

На рис. 3 представлены дифрактограммы композитов, полученных разными методами, для трех вариантов образцов: исходные пленки (до экспозиции в растворе); набухшие пленки сразу после экспозиции в растворе (быстро просушенные на поверхности фильтровальной бумагой); пленки после экспозиции в растворе, высушенные в течение 3 суток при комнатной температуре в присутствии осушителя – силикагеля. Видно, что структура органоглины во всех композитах сохраняется при выдержке материала в водном растворе NaCl: наблюдается несколько порядков отражения, межплоскостное расстояние органоглины составляет  $\sim 3.5$  нм. Рефлексы органоглины несколько уширяются при выдержке в растворе, что может быть связано с частичной разориентацией тактоидов в пленке при сохранении неизменного межпакетного расстояния. Существенных изменений структуры органоглины не наблюдается как для композитов, полученных традиционным методом, так и для композитов, полученных одностадийным методом. Можно отметить исчезновение слабого рефлекса при 1.2 нм в традиционном композите (в “one-pot”-композите данный рефлекс сохраняется, но смещается в направлении меньших углов дифракции). Указанное изменение структуры сохраняется при высушивании набухшего в воде композита и, следовательно, не связано с поглощением воды гидро-

фильным монтмориллонитом. Дифрактограммы, зарегистрированные после повторного погружения образцов в раствор на 15 суток и повторного высушивания, полностью совпали с полученными в первом опыте, что позволяет ожидать сохранения свойств материала в течение достаточно продолжительного времени.

Таким образом, согласно данным РСА органоглина в композите, изготовленном одностадийным методом, не уступает по водостойкости органоглине в традиционном композите (или несколько превосходит ее). Так как согласно результатам проведенных ранее исследований [13] после продолжительной выдержки композита в растворе хлористого натрия преимущества нанокompозита перед исходной композицией сохраняются, то можно сделать вывод о перспективности применения метода одностадийного смешения в расплаве для получения полимер-алюмосиликатных нанокompозитов, в том числе композитов на основе гетерогенных полимерных систем с высоким содержанием рециклированных полиолефинов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам сравнительных исследований структуры и свойств полимер-алюмосиликатных композитов с матрицей из гетерогенной композиции полиолефинов установлено, что при одностадийном смешении обеспечивается формирование композита такой же структуры, как и при введении в полимер предварительно приготовленной органоглины, без ухудшения физико-механических характеристик. Тем самым подтверждена эффективность метода одностадийного

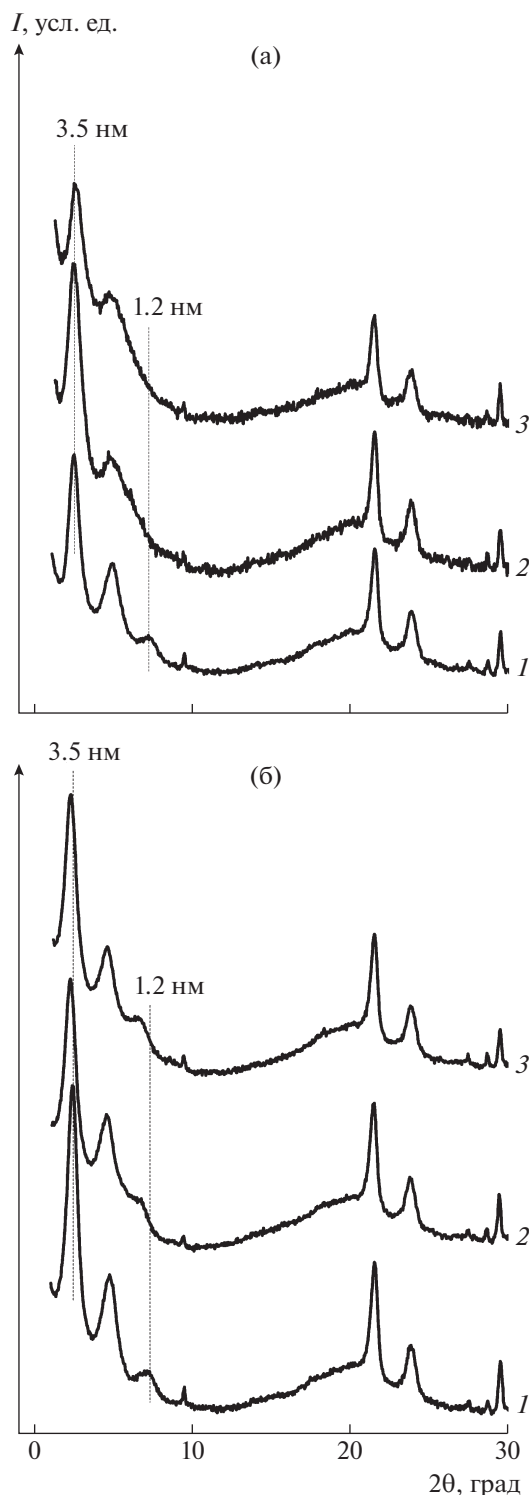


Рис. 3. Дифрактограммы пленок на основе композиции “Руполен 53-01”, полученных традиционным (а) и одностадийным (б) методами: 1 – исходные пленки, 2 – пленки, выдержанные в водном растворе NaCl, 3 – высушенные пленки.

смешения для получения нанокompозитов не только из индивидуальных полимеров, но и из гетерогенных полимерных систем. При изготовле-

нии нанокompозитов одностадийным методом обеспечивается стойкость структуры формирующейся органоглины к воздействию воды и водных растворов, а значит нанокompозит не содержит значимых примесей немодифицированной глины.

Применение одностадийного метода получения нанокompозитов позволит обеспечить значительную экономию энергии и чистой воды (расходуемых для предварительной органомодификации глины в суспензии), а также увеличить технологические возможности регулирования состава органоглины в нанокompозитном полимерном материале.

Работа выполнена в рамках Госзадания Института нефтехимического синтеза РАН с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН.

Авторы выражают благодарность С.В. Дьячку (Общество с ограниченной ответственностью “Русский полимер”) за предоставленный для исследований материал и полезные обсуждения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fu S., Sun Z., Huang P., Li Y., Hu N. // Nano Mater. Sci. 2019. V. 1. № 1. P. 2.
2. Clifton S., Thimmappa B.H.S., Selvam R., Shivamurthy B. // Compos. Commun. 2020. V. 17. P. 72.
3. Salam H., Dong Y., Davies I. // Fillers and Reinforcements for Advanced Nanocomposites. 2015. P. 101.
4. Ali F., Ullah H., Ali Z., Rahim F., Khan F., Rehman Z.U. // Curr. Nanomater. 2016. V. 1. № 2. P. 83.
5. Dai C.F., Li P.R., Yeh J.M. // Eur. Polym. J. 2008. V. 44. № 8. P. 2439.
6. Malin F., Znoj B., Šegedin U., Skale S., Golob J., Venturini P. // Prog. Org. Coat. 2013. V. 76. № 10. P. 1471.
7. Moya R., Rodríguez-Zúñiga A., Vega-Baudrit J., Álvarez V. // Int. J. Adhes. Adhes. 2015. V. 59. P. 62.
8. Guo Y.X., Liu J.H., Gates W.P., Zhou C.H. // Clays Clay Miner. 2020. V. 68. № 6. P. 601.
9. Chen B., Evans J.R., Greenwell H.C., Boulet P., Covey P.V., Bowden A.A., Whiting A. // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. № 3. P. 568.
10. Panupakorn P., Chaichana E., Prasertdam P., Jongsomjit B. // J. Nanomater. 2013. V. 2013. Art. ID 154874.
11. Yang F., Manitiu M., Kriegel R., Kannan R.M. // Polymer. 2014. V. 55. № 16. P. 3915.
12. Zabihi O., Ahmadi M., Nikafshar S., Preyeswary K.C., Naebe M. // Composites. B. 2018. V. 135. P. 1.
13. Куренков В.В., Герасин В.А., Королев Ю.М., Пуряев А.А., Менделеев Д.И., Дьячук С.В. // Пластические массы. 2015. № 7–8. P. 53.



14. Wu L., Wang Y., Yang L., Wang Q., Xu C. // Adv. Mater. Sci. Eng. 2019. V. 2019. Art. ID 2989254.
15. Gholinezhad F., Moghbeli M.R., Aghaei A., Allahverdi A. // J. Dispersion Sci. Technol. 2021. V. 42. № 3. P. 416.
16. Shahabadi S.I.S., Garmabi H. // eXPRESS Polym. Lett. 2012. V. 6. № 8. P. 657.
17. Intasa-Ard S., Imwiset K., Bureekaew S., Ogawa M. // Dalton Trans. 2018. V. 47. P. 2896.
18. Khar'kova E.M., Mendeleev D.I., Levin I.S., Sorokin S.E., Gerasin V.A. // Appl. Clay Sci. 2020. V. 195. Art. ID 105734.
19. Alexandre M., Beyer G., Henrist C., Cloots R., Rulmont A., Jérôme R., Dubois P. // Macromol. Rapid Commun. 2001. V. 22. № 8. P. 643.
20. Tang Y., Hu Y., Li B., Liu L., Wang Z., Chen Z., Fan W. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. 2004. V. 42. № 23. P. 6163.
21. Ports B.F., Weiss R.A. // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. № 23. P. 11896.
22. Gerasin V.A., Guseva M.A., Komarov P.D., Kurenkov V.V., Minyaev M.E., Nifant'ev I.E. // Polymer Science A. 2020. V. 62. № 6. P. 691.
23. Niu Y.H., Wang Z.G. // Macromolecules. 2006. V. 39. № 12. P. 4175.