

ХИМИЯ

Научная статья
УДК 541.64:542.952

Разработка органоглинистых модификаторов для полимерных нанокомпозитов с заданными свойствами

Зера Лионовна Бесланеева¹, Алим Мухарбиевич Хутов², Лиана Олеговна Иругова³, Алина Мухамедовна Иругова⁴, Эльмира Жебировна Хасмегова⁵, Дисана Артуровна Кярова⁶, Танзиля Ахматовна Тюбеева⁷

^{1,2,3,4,5,6} Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

⁷ МКОУ «Гимназия № 1» г. о. Нальчик, Нальчик, Россия

¹ zera-beslaneeva@mail.ru

² alimkah@mail.ru

³ liana077077@icloud.com

⁴ fffffuuti@gmail.com

⁵ madinaalieva01010@gmail.com

⁶ disanakyarova2005@icloud.com

⁷ t-tanzi2014@ya.ru

Аннотация. Рассмотрены методы органоимодификации базальных поверхностей кальций- и натрий-монтмориллонитов путем обработки акрилатом и метакрилатом гуанидина. Проведено исследование влияния химической структуры выбранного органоимодификатора на физико-химические и эксплуатационные свойства полиолефинового нанокомпозита на основе полиэтилена низкого давления. Установлено, что изменение молекулярной структуры органоимодифицированного слоя монтмориллонита существенно влияет на показатели прочности, жесткости и эластичности конечного материала. Полученные результаты открывают перспективы целенаправленного управления свойствами полимерных композитов, позволяя создавать материалы с заданными характеристиками для специализированных применений.

Ключевые слова: полимерный нанокомпозит, акрилат гуанидина, метакрилат гуанидина, полиэтилен, органоимодификатор

Для цитирования: Бесланеева З.Л., Хутов А.М., Иругова Л.О., Иругова А.М., Хасмегова Э.Ж., Кярова Д.А., Тюбеева Т.А. Разработка органоглинистых модификаторов для полимерных нанокомпозитов с заданными свойствами // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. 2026. Т. 16, № 1. С. 53–56.

CHEMISTRY

Original article

Development of organic clay modifiers for polymer nanocomposites with specified properties

Zera L. Beslaneeva¹, Alim M. Khutov², Liana O. Irugova³, Alina M. Irugova⁴, Elmira Zh. Khasmegova⁵, Disana A. Kyarova⁶, Tanzilya A. Tyubeeva⁷

^{1,2,3,4,5,6} Kabardino-Balkarian State University, Nal'chik, Russia

⁷ MEI "Gymnasium No. 1" of the Nalchik Urban District, Nal'chik, Russia

¹ zera-beslaneeva@mail.ru

² alimkah@mail.ru

³ liana077077@icloud.com

⁴ fffffuuti@gmail.com

⁵ madinaalieva01010@gmail.com

⁶ disanakyarova2005@icloud.com

⁷ t-tanzi2014@ya.ru

Abstract. The methods of organomodification of the basal surfaces of calcium and sodium montmorillonites by treatment with acrylate and guanidine methacrylate are considered. The influence of the chemical structure of the selected organomodifier on the physical, chemical, and operational properties of a polyolefin nanocomposite based on low-pressure polyethylene is investigated. It is established that changes in the molecular structure of the organomodified montmorillonite layer significantly affect the strength, rigidity, and elasticity of the final material. The results obtained open up prospects for the purposeful control of the properties of polymer composites, allowing the creation of materials with specified characteristics for specialized applications.

Keywords: polymer nanocomposite, guanidine acrylate, guanidine methacrylate, polyethylene, organomodifier

For citation: Beslaneeva Z.L., Khutov A.M., Irugova L.O., Irugova A.M., Khasmegova E.Zh., Kyarova D.A., Tyubeeva T.A. Development of Organoglass Modifiers for Polymer Nanocomposites with Predetermined Properties // Proceedings Kabardino-Balkarian State University. 2026;16(1):53–56.

Введение

Современные требования к полимерным материалам, используемым в промышленности, медицине, производстве упаковки и строительстве, диктуют необходимость баланса между прочностью, жёсткостью и термостойкостью при одновременном снижении массы и стоимости изделий [1–5]. Одним из наиболее эффективных подходов к решению этой задачи является создание полимерных нанокompозитов, в которых наноразмерные неорганические наполнители служат для усиления матрицы и придания ей новых функциональных свойств.

Особое место среди наполнителей занимают слоистые алюмосиликаты, в первую очередь монтмориллониты, благодаря их высокой удельной поверхности, ионообменной ёмкости и способности к интеркаляции органических молекул. Однако природные формы монтмориллонита (например, Са- и Na-формы) являются гидрофильными и плохо совместимы с гидрофобными полимерными матрицами, такими как полиолефины. Для преодоления этого ограничения применяется органомодификация – замена обменных катионов в межслоевом пространстве глины на органические катионы, что приводит к формированию органоглинистых систем с повышенной совместимостью с полимером и увеличенным межслоевым расстоянием.

Выбор структуры органомодификатора играет ключевую роль в определении конечных свойств нанокompозита. В последние годы активно исследуются модификаторы на основе функциональных соединений, таких как производные гуанидина, обладающие высокой реакционной способностью, термической стабильностью и способностью к дополнительным взаимодействиям с полимерной матрицей. В частности, акрилат и метакрилат гуанидина представляют интерес как бифункциональные реагенты, сочетающие ионную часть для обмена с глиной и полимеризуемую группу для потенциального химического связывания с матрицей [6, 7].

Экспериментальная часть

Настоящая работа посвящена разработке органоглинистых модификаторов на основе Са- и Na-форм монтмориллонита с использованием акрилата и метакрилата гуанидина, а также исследованию влияния различий в их молекулярной структуре на физико-механические свойства нанокompозитов на основе полиэтилена низкого давления (ПЭНД). Целью исследования является установление взаимосвязи между химическим строением органомодификатора, степенью интеркаляции/экспандирования глинистого наполнителя и эксплуатационными характеристиками конечного материала. Полученные результаты позволяют перейти от эмпирического подбора компонентов к целенаправленному проектированию полимерных нанокompозитов с заранее заданными и настраиваемыми свойствами.

В работе изучены особенности органомодификации базальных поверхностей Са- и Na-форм монтмориллонита акрилатом и метакрилатом гуанидина и влияние природы органомодификатора на свойства полимерного нанокompозита на основе полиэтилена низкого давления.

Для исследования были подготовлены натриевая (Na) и кальциевая (Ca) формы монтмориллонита. Исходным сырьем послужила природная глина из месторождения Герпетез (Россия, Кабардино-Балкарская республика), а методика подготовки описана в работе [8]. Акрилат и метакрилат гуанидина (АГ и МАГ) были синтезированы согласно процедурам, изложенным в публикациях [9, 10].

Процесс получения органоглины включал добавление органических солей в водную суспензию бентонита. Количество добавленных солей составляло 10 % от массы сухой глины. Смесь перемешивали в течение 4 часов. После этого осадок отделяли с помощью центрифугирования, тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре. В качестве полимерной матрицы для создания нанокompозитов был выбран промышленный полиэтилен низкого давления. Нанокompозиты были получены путем

смешения расплава полиолефина и органоглины в соотношении 3–7 % органоглины от общей массы полиэтилена. Этот процесс осуществлялся на двухшнековом экструдере при температуре 190 °С.

ИК-спектроскопия показала, что акрилат и метакрилат гуанидина, адсорбированные на монтмориллоните в натриевой и кальциевой формах, ведут себя по-разному. Разница объясняется тем, что обменные катионы (Na^+ и Ca^{2+}) влияют на прочность и способ связывания молекул с поверхностью минерала. В случае натриевой формы монтмориллонита, молекулы не образуют связей с поверхностными атомами кислорода. Напротив, с кальциевой формой монтмориллонита, молекулы гуанидинсодержащих солей взаимодействуют как с обменными катионами, так и с поверхностными атомами кислорода (через водородные связи), а также с соседними адсорбированными молекулами. Ранее проведенные исследования методом сканирующей зондовой микроскопии показали, что плоская ориентация молекул в межслоевых пространствах способствует их одновременному взаимодействию с катионами и атомами кислорода [11].

В ходе исследования механических характеристик нанокomпозиционных материалов на основе полиэтилена, содержащих 3–7 % органо-модифицированного монтмориллонита, была установлена корреляционная зависимость между природой органо-модификатора монтмориллонита и свойствами полученных нанокomпозитов. Было установлено, что модуль упругости нанокomпозитов превосходит таковой для ненаполненного полиэтилена, причем данный эффект более выражен при использовании акрилата гуанидина в качестве органо-модификатора (см. рисунок 1). При этом наблюдается лишь незначительное снижение прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве.

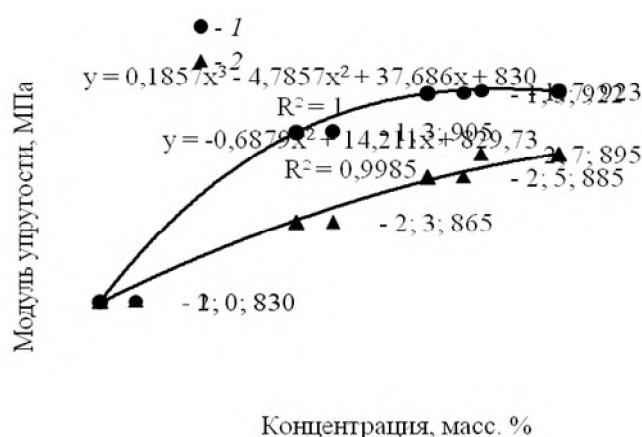


Рисунок 1 – Зависимость модуля упругости нанокomпозитов от состава содержания органоглины: 1 – органоглина с АГ; 2 – органоглина с МАГ

Различия в характере влияния монтмориллонита, модифицированного акрилатом и метакрилатом гуанидина, на механические свойства полиэтилена могут быть объяснены более высоким сродством этиленовых фрагментов акрилата гуанидина к макромолекуле полиэтилена, что приводит к формированию более высокого уровня адгезионного взаимодействия между компонентами.

Как видно из рисунка 2, прочностные свойства полиэтилена (ПЭ) демонстрируют экстремальную зависимость от типа и концентрации органоглины. Примечательно, что введение всего 3 масс. % органоглины, модифицированной акрилатом гуанидина (АГ), приводит к существенному увеличению ударной вязкости.



Рисунок 2 – Зависимость ударной вязкости нанокomпозитов от состава содержания органоглины: 1 – органоглина с АГ; 2 – органоглина с МАГ

В то же время аналогичное количество монтмориллонита, модифицированного метакрилатом гуанидина (МАГ), не оказывает заметного влияния на этот показатель. Этот феномен объясняется тем, что эффективное расслоение кристаллитов монтмориллонита до элементарных пакетов или монослоев значительно увеличивает их анизодиаметрию. Это, согласно литературным данным [12], способствует улучшению механических характеристик композита. Очевидно, что способность органомодифицированного слоистого силиката равномерно распределяться в полимерной матрице на наномерном уровне (пороговая концентрация) также определяется природой самого органомодификатора. Дальнейшее увеличение содержания органоглины приводит к снижению прочностных показателей, что связано с ограничением подвижности макромолекул полимера из-за их взаимодействия с обширной поверхностью наполнителя.

Таким образом, эффективность органомодификаторов монтмориллонита в модификации структуры и свойств полиэтилена напрямую зависит от их химического строения и сродства к полимеру. Наши экспериментальные данные опровергают устоявшееся представление о том, что для достижения наилучших механических свойств слоистосиликатных нанокомпозитов необходимы органомодификаторы с длинными алифатическими цепями. Напротив, акрилат и метакрилат гуанидина показали себя как весьма эффективные модификаторы базальных поверхностей монтмориллонита в проведенных исследованиях. Для успешного создания нанокомпозитов с высокими эксплуатационными характеристиками необходимо продолжать систематическое изучение всех факторов, влияющих на формирование их структуры.

Библиография

1. Polymer-Clay-Nanocomposites / Ed. Pinnavaia T.J., Beall G. New York: Wiley, 2000. 370 p.
2. Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization, and Modeling ACS Symp. Ser. 804 / Ed. By Krishnamoorti R., Vaia R.A. Washington. DC.: Am. Chem. Soc., 2001. 256 p.
3. Alexander M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials // Mater. Sci. Eng. 2000. V. 28. P. 1–63.
4. Ray S.S., Okamoto M. Polymer. Layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing // Prog. Polym. Sci. 2003. V. 28. P. 1539.
5. Ломакин С.М., Заиков Г.Е. Полимерные нанокомпозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47, № 1. С. 104–120.
6. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 351 с.
7. Lagaly G. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds // Solid State Ionics. 1986. V. 22. P. 43.
8. Patent USA № 6050509 Method of manufacturing polymer-grade clay for use in nanocomposites / M. Clarey, J. Edwards, S.J. Tsipursky, G.W. Beall, D.D. Eisenhour. 2001.
9. Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Попова Н.И., Хаширова С.Ю., Эсмурзиев А.М. Радикальная гомо(со)полимеризация акрилат- и метакрилатгуанидинов в водных средах // Нефтехимия. 2004. № 3. С. 74–75.
10. Лигидов М.Х., Малкандуев Ю.А. Мирзоев Р.С., Пахомов С.И., Хаширова С.Ю., Шетов Р.А. Ультрафильтрационное концентрирование молибдена (VI) с применением гуанидинсодержащего водорастворимого полимера // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2008. Т. 51, № 10. С. 108–112.
11. Хаширова С.Ю., Мусаев Ю.И., Малкандуев Ю.А., Лигидов М.Х., Мусаева Э.Б. Сивов Н. А. Микитев А.К. Новые гибридные нанокомпозиты на основе слоистых алюмосиликатов и ионогенных мономер/полимерных акрилат- и метакрилатгуанидинов // Нанотехника. 2009. № 3 (19). С. 58–66.
12. Герасин В.А., Бахов Ф.Н., Мерекалова Н.Д., Королев Ю.М., Fischer H.R., Антиппов Е.М. Структура формирующихся на Na⁺-монтмориллоните слоев поверхностно-активных веществ и совместимость модифицированной глины с полиолефинами // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47, № 9. С. 1635–1651.