ячейки, видимо, можно объяснить тем, что в результате электрокинетической обработки глины происходит частичная деформация кристаллической решетки минералов в части глины, принадлежащей околоанодной области. В результате рекомбинации ОН-групп в процессе разрушения структуры минерала при электроосмосе и электрофорезе в образцах глины появляется молекулярно-связанная вода.

На основании проведенных исследований сделаны следующие выводы:

1. В процессе электрокинетического воздействия происходит перераспределение компонентного состава в пробах. В образце «проба с анода» отмечена концентрация монтмориллонита и агрегирование глинистых частиц. Карбонатная составляющая концентрируется в сырье, находящемся в области катода («проба с катода»), что также подтверждено увеличением содержания катионов кальция и значения потери при прокаливании. Увеличение содержания монтмориллонита на электродах («проба с катода» и «проба с анода») происходит преимущественно за счет его уменьшения в серединном слое шликерной массы («проба с середины ячейки»).

2. Методом ИК-спектроскопии установлено, что электрокинетическая обработка глинистого сырья приводит к появлению химических связей, относящихся к тетраэдрам $AlO_3(0H)$ - (четверная координация катиона AI) и к октаэдрам $AlO_5(OH)$ - (шестерная координация катиона AI).

3. Структура и морфология каолинита и гидрослюды после обработки сырья не изменяется. Однозначная оценка влияния электрокинетического воздействия на структуру монтмориллонита затруднительна из-за невозможности выделить фракцию монтмориллонитового компонента для рентгеноструктурного анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Корнилов А. В., Лузин В.П.* Эффективные способы переработки глинистого сырья для получения изделий строительной керамики // Стекло и керамика. 2004. № 1. С. 24-26.

2. *Уоррел У.* Глины и керамическое сырье. М.: Мир, 1978. 198 с.

3. *Лазарев А.Н.* Колебательные спектры и строение силикатов. Л.: Наука, 1968. 123 с.

4. *Круглицкий Н.Н., Лобанов Б.В., Кузьмович В.В.* Роль механической активации глин в формировании структуры керамических материалов // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1986. вып. 22. № 11. С. 1886- 1889.

ТЕХНОЛОГИЯ АКТИВАЦИИ БЕНТОНИТОВЫХ ГЛИН, ИХ МОДИФИКАЦИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ОРГАНОБЕНТОНИТОВ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРОВ ЭЛАСТОМЕРОВ

Трофимова Ф.А., Демидова М.И., Лыгина Т.З., Губайдуллина А.М., Трофимов Л.В.

ФГУП «ЦНИИгеолнеруд», г Казань

Органофильные бентониты находят все более широкое применение в различных областях народного хозяйства, они легко набухают в органических средах, образуя тиксотропные гели, в виде активных наполнителей связываются с полимерными материалами, которые затем легко перерабатываются в изделия. В настоящее время минеральные наполнители нашли широкое применение для получения эластомерных композиций – пластмасс и резин, изменяя в заданном направлении важные технологические свойства. Так, например, проблема увеличения термостойкости силоксановых каучуков и резин на их основе является в настоящее время очень актуальной [1]. Термостойкость полиорганосилоксанов в значительной мере зависит от присутствия в них остатков катализаторов полимеризации, наличия силанольных групп на концах полимерных молекул. Наиболее эффективно повышение термостойкости силоксановых каучуков за счет введения различных стабилизаторов [2]. Однако эффективность действия стабилизаторов снижается в присутствии аэросила (кремнеземного наполнителя), являющегося одним из основных компонентов силиконовых резин. Мы рассматриваем возможность применения органобентонитов в качестве наполнителей, которая позволит повысить термостойкость и прочностные характеристики силиконовых резин [3].

Органобентонит (бентон) представляет собой продукт взаимодействия естественных монтмориллонитовых глин с олеофилизаторами, в частности с четвертичными аммониевыми солями (ЧАС). Замещение неорганических катионов на органические катионы проходит более полно и интенсивно у щелочных бентонитов с высокой обменной емкостью (не менее 100 мг·экв), и содержанием монтмориллонитового компонента более 60% [4]. Это связано со строением микрочастиц кристаллитов – у Na-формы глины они представлены первичными микрочастицами-кристаллитами, в идеальном случае – единичными силикатными слоями с большой площадью активной базальной поверхности.

В качестве сырья для получения органобентонита была использована бентонитовая глина, содержащая в своем составе ~ 65% монтмориллонитового компонента, обменный комплекс которого представлен в основном щелочноземельными катионами. Глинистые частицы представлены многослойными кристаллитами с невысокой активной поверхностью и низкой обменной емкостью ~

60 мг·экв. Для внедрения органических катионов в структуру монтмориллонита щелочноземельный бентонит предварительно переводят в активную Na-форму.

Одним из способов активации бентонитов является технология механоактивации глиняного теста в пластическом состоянии вблизи нижнего предела пластичности в присутствии химических реагентов. Мы предлагаем производить переработку пластической глиномассы не традиционным способом на ленточно-шнековом прессе, а на оригинальной установке, позволяющей провести в едином цикле многократное активирующее воздействие на глину. Проведена сравнительная оценка качества исследованного глинистого сырья, подвергнутого различным способам модифицирования. Так, при пластическом модифицировании глиномассы в присутствии 4% Na_2CO_3 на стандартном ленточно-шнековом прессе коллоидальность повысилась с 55 до 72%, вязкость – с 2,9 до 21,7 мПа/с. При пластическом модифицировании глины на предлагаемой нами установке многократного воздействия на глину аналогичные показатели возросли соответственно до 94% и 37,4 мПа/с.

На лазерном дифракционном анализаторе размеров частиц «Анализетте-22» изучен дисперсный состав исходного сырья и прошедшего многократную пластическую переработку (рис. 1). При этом зафиксировано увеличение доли тонкодисперсной фракции механоактивированной глины по сравнению с исходной примерно в шесть раз, что свидетельствует об увеличении активной поверхности и улучшении ионообменной способности.

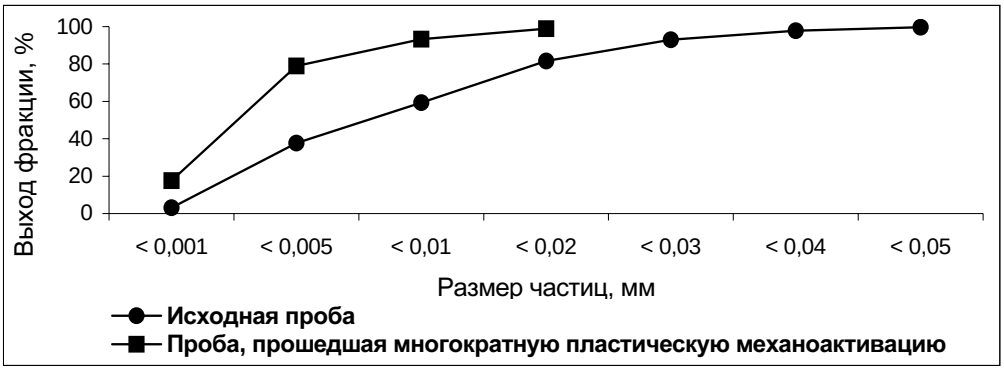

Рис. 1. Дисперсный состав образцов глин

Способ многократной пластической механоактивации глины имеет ряд преимуществ: 1) отпадает необходимость предварительной обработки сырья – подсушивание и удаление крупных включений; 2) достигается высокая степень гомогенизации продукта; 3) происходит эффективная активация глин и полное использование активатора. Таким образом, получается глинопорошок, значительно превосходящий по качеству продукцию, получаемую при стандартном способе механоактивации.

После механоактивации щелочноземельного бентонита следующим этапом является насыщение активированного глинистого сырья четвертичной аммониевой солью (ЧАС) алкилбензилдиметиламмоний хлоридом с $R=C_{10}$-C_{17} (торговое название КАТАМИН—АБ). В ходе синтеза органобентонитов варьировались соотношение глинопорошок/ЧАС и концентрация аммонийной соли. В результате проведенных работ были выбраны оптимальные соотношения компонентов для получения органобентонита. При этом оценка качества полученного органобентонита проводилась по показателю седиментационной устойчивости в толуоле. Бентонит, модифицированный четвертичной аммониевой солью, изменил гидрофильные свойства на гидрофобные, степень набухания органобентонита в органическом растворителе (в толуоле) возросла в пять раз.

Для изучения структурных изменений, прошедших в результате аминирования в глине были использованы данные Фурье - ИК спектроскопии и методов термического анализа (ТГ, ДСК).

На рис. 2 представлены ИК-спектры исходной, модифицированной бентонитовой глины и органобентонита. Анализ спектров показывает, что в модифицированной глине произошло увеличение интенсивности пиков пропускания при частоте 3700 и 3621 $см^{-1}$, связанных с наличием гидроксильных групп в образцах. Такое изменение интенсивности пиков, вероятнее всего, означает увеличение обменной емкости модифицированной глины по сравнению с исходной, что подтверждает эффективность процесса механоактивации глины способом многократной пластической обработки. Зафиксированная в ИК-спектре частота пропускания с максимумом при 2926 $см^{-1}$соответствует CH_2 группам, связанным с бензольным радикалом, а частота 2854 $см^{-1}$ – соответствует симметричным валентным колебаниям CH_2 групп углеводородной цепи молекулы алкилбензилдиметиламмоний хлорида, что подтверждает наличие в структуре монтмориллонита молекул модификатора.

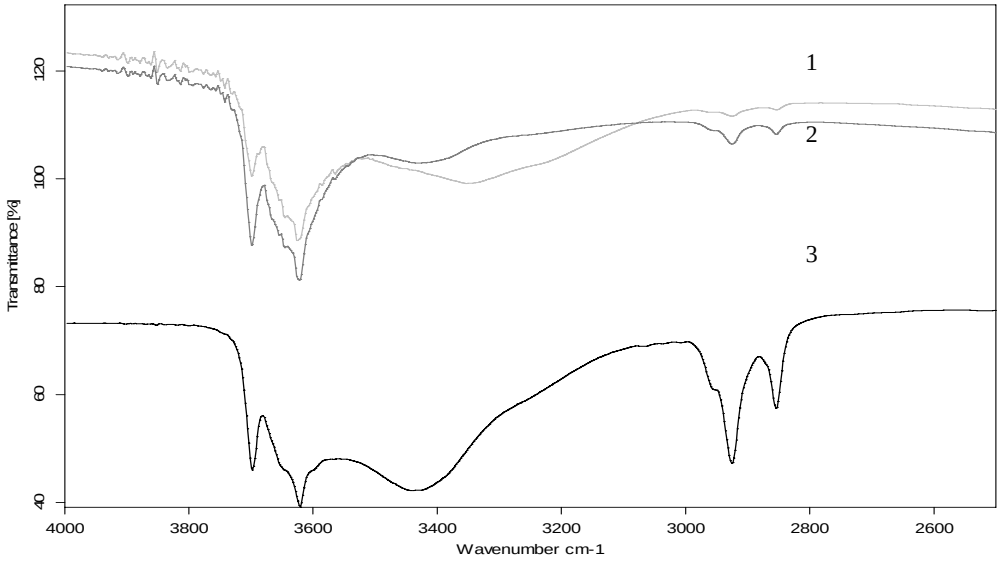

Рис. 2. ИК-спектры бентонитовых глин (1-исходная; 2-активированная; 3-органобентонитовая)

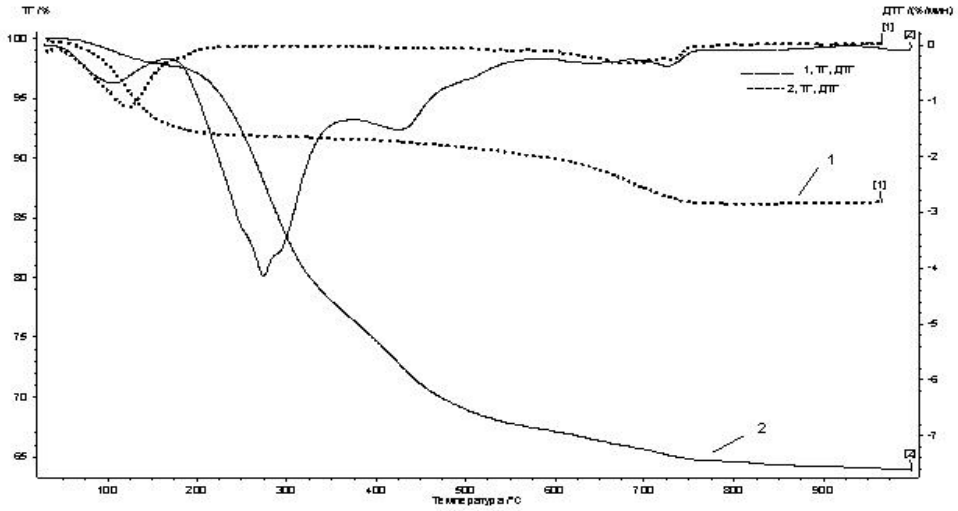

Рис. 3. Термические (ТГ-ДТГ) кривые исходного бентонита (1) и органобентонита (2)

Изменение степени гидратации органомонтмориллонитового комплекса в сравнении с исходной глиной регистрируется методом термического анализа (рис. 3).

У органобентонита в интервале температур 20-200 C^0 зафиксировано минимальное количество адсорбированной воды - 1-2% по сравнению с исходной глиной - 7-9%. Наличие достаточно большого эндотермического эффекта в интервале 200-350^{0}C с потерей массы 15-20% для органобентонита связано с деструкцией органического вещества. Результаты термического метода демонстрируют резкое повышение адсорбционной способности модифицированных образцов и подтверждают предположение, что при модифицировании происходит вытеснение из межслоевого промежутка гидратно-ионных слоев воды органическими катионами.

Полученный нами органобентонит был введен в композицию для получения силиконовых резин. Для сравнения были использованы контрольные образцы, содержащие только аэросил и образец, с аэросилом и природным бентонитом, не прошедшим стадию химического модифицирования.

Для исследования термической стабильности и фазовых превращений в полученных композитах (силиконовый эластомер + наполнитель) в условиях повышенных температур были применены методы – термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

На рис. 4 и 5 представлены термические кривые трех образцов силиконовых резин различного композиционного состава: 1) силиконовая резина, модифицированная аэросилом (контрольный образец) 2) силиконовая резина, модифицированная природной глиной; 3) силиконовая резина, модифицированная органобентонитом.

Исследование проводилось на синхронном термоанализаторе STA 409 Luxx (фирма Netzsch, Германия). Скорость нагрева образцов составляла 5 К/мин, нагрев проводился в среде воздуха.

По кривым ДТГ (рис. 4) начало деструкции для исходной резины, не содержащей бентонита, составляет 345,9^{o}C. Для образца, содержащего природный бентонит, этот процесс незначительно смещен в сторону увеличения температур и составляет 349,5^{o}C. Наиболее сильное смещение в этом направлении наблюдается у образца резины, содержащей органобентонит - этот показатель возрастает до 378,5^{o}C.

Наличие процессов деструкции подтверждается экзотермическими эффектами на кривых диференциальной сканирующей колориметрии, регистрирующей фазовые и структурные превращения. Повышение термостабильности наиболее заметно для образца силиконовой резины содержащей органобентонит.

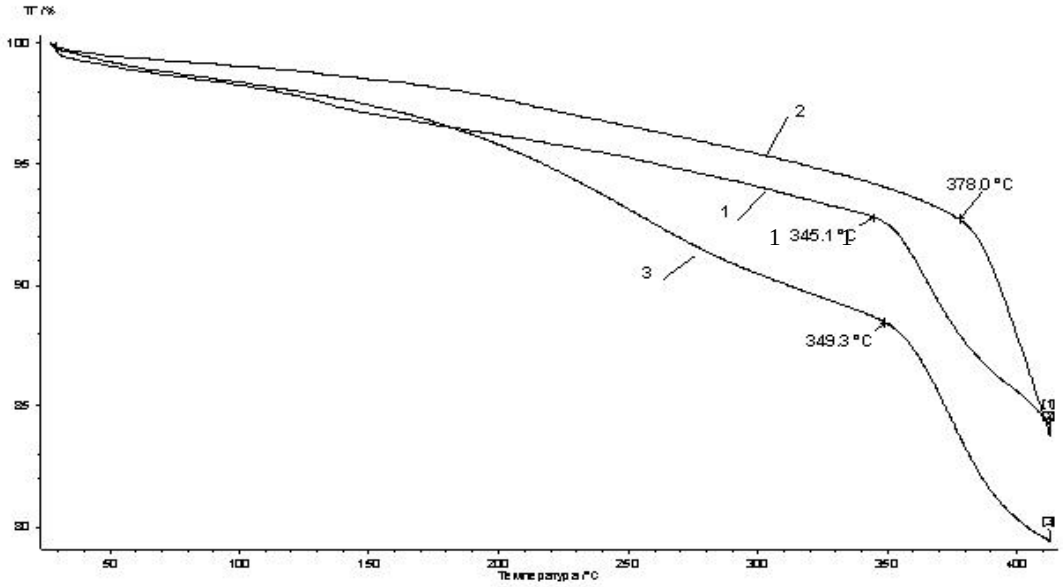

Рис. 4. Термические кривые (ТГ) образцов силиконовой резины: 1)контрольный образец с аэросилом , 2) образец, содержащий органобентонит, 3) образец, содержащий природный бентонит

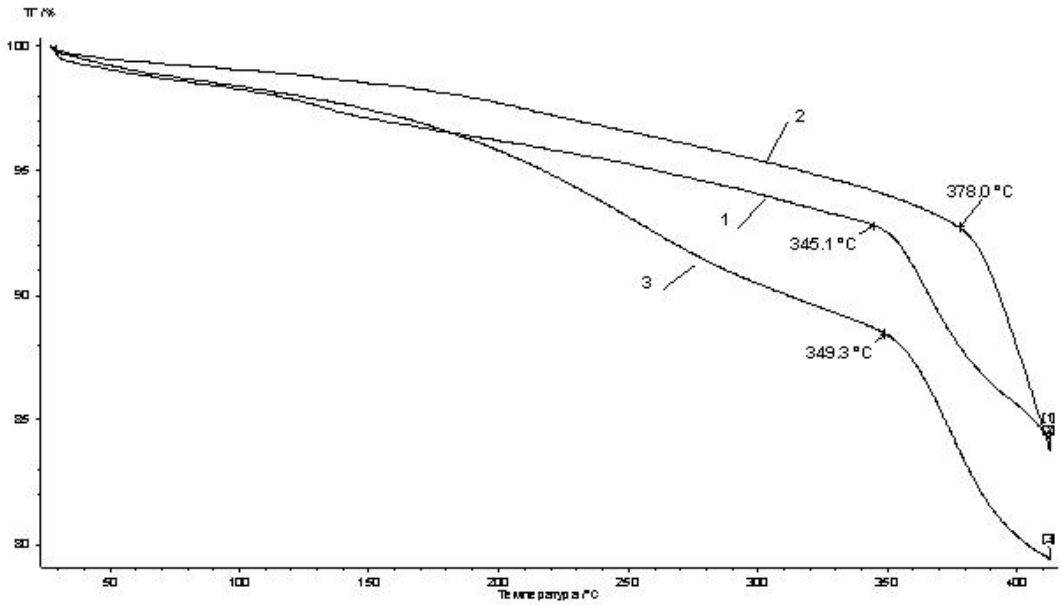

Рис. 5. Термические кривые (ДСК) образцов силиконовой резины: 1) образец, содержащей исходный бентонит; 2) контрольный образец с аэросилом; 3) образец, содержащей органобентонит

У полученных композиций изучались физико-механические показатели: твердость, относительное и остаточное удлинение, стойкость к термостатированию при 200°С, стойкость к термическому старению в течение 1, 2, 3 суток при 300°С. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Изменение физико-механических показателей силиконовых резин в зависимости от состава композиции

Физико-механические показатели	Наполнитель		
	Контрольный образец (с аэросилом)	Аэросил + природный бентонит	Аэросил + органобентонит
После пресса:			
Прочность σ, МПа	5,5	5,1	7,2
Отн. удл., %	650	530	670
Ост.удл. ,%	4	0	8
Твердость, ед.	41	50	42
Термостатирование 200°С			
Прочность σ, МПа	3,2	4,5	7,8
Отн. удл., %	316	362	630
Ост.удл. ,%	2	2	6
Твердость, ед.	45	57	46
Старение (сутки 300°С)			
Прочность σ, МПа	Треснул при вырубке образца	2,18	4,3
Отн. удл., %		125	313
Ост.удл. ,%		1-2	6
Твердость, ед.		61	57
Старение (2 суток 300°С)			
Прочность σ, МПа	Треснул при вырубке образца	Треснул при вырубке образца	3,9
Отн. удл., %			165
Ост.удл. ,%			2
Твердость, ед.			67
Старение (3 суток 300°С)			
Прочность σ, МПа	Треснул в термостате	Треснул при вырубке образца	3,6
Отн. удл., %			145
Ост.удл. ,%			2
Твердость, ед.			70

Из результатов, представленных в таблице видно, что образец силиконовой резины, содержащий органобентонит, после прессования по прочности превышает контрольный образец с аэросилом, а также образец, содержащий природный бентонит. Образец с органобентонитом имеет относительное и остаточное удлинение в два раза выше, чем два других образца. Более эластичные свойства этого образца, вероятнее всего, связаны с присутствием длинных алкильных цепей в составе четвертичной аммониевой соли. За счет присутствия длинных алкильных цепей раздвигается как межплоскостное расстояние в структуре бентонита, так и увеличивается расстояние между сшивающимися сегментами макромолекул мономера. Высокие прочностные свойства образца, содержащего органобентонит, по-видимому, также объясняются присутствием аминогруппы и длинных алкильных цепей, которые могут входить, как в структуру монтмориллонита, так и закрепляться на его внешних базальных поверхностях. За счет этого в процессе вулканизации сшивка может происходить по нескольким местам, а сшивающие мосты могут иметь разную длину.

Показатель твердости выше у образца, содержащего в качестве наполнителя природный бентонит. Это позволяет предположить, что при вулканизации из кристаллической решетки монтмориллонита, входящего в состав бентонита выделяется межслоевая вода, межслоевые связи становятся более короткие и жесткие, что приводит к жесткой структуризации эластомера, придавая материалу твердость.

После термостатирования, по физико-механическим свойствам можно выделить образец с органобентонитом. Во-первых, он не потерял свои прочностные свойства, в то время как два других образца снизили прочностные показатели. Во-вторых, относительное удлинение образца с органобентонитом осталось практически на прежнем уровне, в то время, как у контрольных образцов, снизилось почти вдвое.

Показательны результаты старения образцов в течение 1, 2, 3 суток при 300^{0}С. Контрольный образец с аэросилом через сутки выдержки при температуре 300^{0}С треснул при вырубке образца, а через трое суток треснул в термостате. Значительно снизил физико-механические свойства и образец с природным бентонитом. Образцы, содержащие органобентонит, при выдержке в течение одних, двух и даже трех суток проявили достаточно высокие прочностные показатели и относительное удлинение. Высокие показатели относительного удлинения даже после выдержки в течение трех суток при 300^{0}С характеризуют потенциальную способность сохранять эластичность при

более высоких температурах. К тому же у образцов, подвергнутых старению, твердость меняется незначительно, то есть не происходит дальнейшего структурирования эластомера.

Таким образом, установлены наиболее оптимальные способы активации и модифицирования щелочноземельных бентонитовых глин, которые позволяют получить из российского бентонитового сырья органобентониты хорошего качества. Показана принципиальная возможность использования полученных органобентонитов в качестве наполнителей в силиконовых резинах. На экспериментальных образцах резиновой продукции продемонстрировано, что органобентонит, как наполнитель, является хорошим сшивающим агентом эластомера, повышая при этом его прочностные и эластичные свойства. Кроме того, показано, что присутствие органобентонита в составе силиконовых резин повышает их термостойкость и термостабильность, что является решением важной, актуальной задачи.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Туторский, И.А*. Эластомерные нанокомпозиты со слоистыми силикатами. 1. Структура слоистых силикатов, строение и получение нанокомпозитов [Текст] / Туторский, И.А., Покидько, Б.В. // Каучук и резина. 2004. № 5. С. 23-29.

2. *Островский, В.В.* Термостабилизация полиорганосилоксанов силикатами и оксидами в инертной и окислительной средах [Текст] / Островский, В.В., Глебова, И.Б, Харитонов, Н.П.; под ред. В.О. Рейхсфельда.// Кремнийорганические соединения и материалы на их основе - Л.: Наука, 1984. 296 с.

3. *Куколев, Г.В.* Химия кремния и физическая химия силикатов [Текст] / Куколев, Г.В. М.: Издательство «Высшая школа», 1966. 463 с.

4. *Hauser E.A., Leggett M.B.* Color reactions between clay and amines// J. Am. Chtm. Soc. 1940. V.62. P.1811.

ЗНАЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МИНЕРАЛОГИИ В ВЫБОРЕ НАПРАВЛЕНИЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГЛИНИСТЫХ ПОРОД ВСКРЫШИ СОФРОНОВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ФОСФОРИТОВ

Лузин В.П.[1], Межуев С.В.[1], Лузина Л.П.[1], Пермяков Е.Н.[1], Лукин А.А.[2]

[1]ФГУП «ЦНИИгеолнеруд», г. Казань, [2]ОАО «ПУГГП”, г. Лабытнанги

Софроновское месторождение фосфоритов расположено в Приуральском районе Ямало-Ненецкого автономного округа, входящего в состав Тюменской области Уральского федерального округа. В процессе разведки месторождения встал вопрос о возможной целенаправленной переработке вскрышных пород, представленных желтыми (буровато-желтыми, желтовато-коричневыми) песчано-алеврито-глинистыми продуктами коры выветривания ожелезненных кварц-серицитовых сланцев малопайпудынской свиты.

Исследования проводились на двух пробах. Масса пробы № 1 составляла 0.920 кг, масса пробы № 2 - 1.070 кг. Каждая проба являлась групповой, сформированной из дубликатов керновых проб, отобранных ОАО «Полярно-Уральское горно-геологическое предприятие» в ходе геолгоразведочных работ на месторождении. Интервалы опробования по профилю выветрелых сланцев находились в пределах от 16.5 до 95 м.

Вещественный состав вскрышных пород

Вещественный состав пород изучался на материале лабораторно-технологических проб комплексом методов, в том числе под бинокуляром и микроскопом, рентгенографическим количественным фазовым анализом (РКФА), химическим количественным анализом и другими, а также с применением ситового и седиментационного выделения минеральных фаз.

Минеральный состав вскрышных пород представлен кварцем, гетитом, гидрогетитом, гематитом, слюдой (гидрослюдой), каолинитом, полевым шпатом, рентгеноаморфной фазой и другими минеральными образованиями. Таким образом, в составе пород вскрыши находятся как собственно глинистые минералы (гидрослюда и каолинит), так и примесные для глин минералы (кварц, минералы группы железа, полевой шпат, рентгеноаморфная фаза).

Кварц встречается в виде отдельных изометричных или несколько вытянутых агрегатов с неровной поверхностью. Форма агрегатов неправильная, угловатая, иногда с острыми углами и ребрами пересекающихся граней. Представлен кварц прозрачными или полупрозрачными (замутненными), бесцветными или слегка буроватыми за счет гидроксидов железа агрегатами. Блеск агрегатов кварца стеклянный, матовый, реже алмазный. Содержание в породе от 12 до 21%. Прослеживается во всех фракциях крупности пород.

Гетит находится в плотных, пористых, ноздреватых, реже в натечных почкообразных агрегатах черного цвета или агрегатах, окрашенных одновременно в черные и бурые цвета. В одних случаях бурая окраска является окаймляющей по отношению к черной окраске минерала, в других - эти окраски переслаиваются (перемежаются) в теле агрегата. Окрашенные в бурые цвета участки (очевидно представленные *гидрогетитом*, или иначе *лимонитом*) характеризуются плотным или ноздреватым (сухаревидным) сложением. Кроме того, встречаются отдельные черные агрегаты гетита с располагающимися в них вкраплениями вишневого цвета, предположительно