

УДК 666.12; 66.025.5; 678.5.046

**А.Н. Хатькова, О.Н. Дабижа, Т.В. Дербенева,  
Н.Н. Бурнашова**

**РАЗРАБОТКА ПРОГРЕССИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ  
ПОЛУЧЕНИЯ ГИБРИДНЫХ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ  
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНОГО  
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ  
ВОСТОЧНОГО ЗАБАЙКАЛЬЯ**

*Исследован процесс совместной механической активации цеолитсодержащей породы Шивыртуйского месторождения и полидиэтиленгликоль себацината. Найденно, что механоактивация приводит к образованию органоминеральных комплексов. Полученные композиты можно использовать в качестве мембранного материала.*

*Ключевые слова: механоактивация, клиноптилолит, полидиэтилен-гликольсебацинат, фильтрация, композиционный материал.*

---

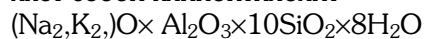
**Н**а современном этапе исследований весьма актуальной является проблема получения гибридных органо-неорганических композиционных материалов с улучшенными термическими, механическими и барьерными свойствами. В качестве матрицы целесообразно использовать слоистые алюмосиликаты, обладающие способностью к раздвижению элементарных слоев при внедрении в их структуру органического полимера. Однако, несмотря на интенсивные исследования, проводимые в этой области, возможность использования цеолитов для получения органоминеральных композитов изучена недостаточно.

Интерес к цеолитам обусловлен их достаточной прочностью, устойчивостью к действию высоких температур, агрессивных сред и ионизирующих излучений, селективностью к крупным катионам щелочных, щелочно-земельных, редких и некоторых тяжелых ме-

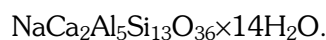
таллов, поглощающей способностью и ситовым эффектом [1]. Пластинчатые цеолиты, такие как гейландит, стильбит и клиноптилолит, характеризуются слабыми связями между алюмокремнекислородными слоями. Это обуславливает возможность образования прочных адгезионных связей при использовании их в качестве неорганической матрицы, а органического полимера с функциональными группами, несущими отрицательный заряд – в качестве наполнителя. В этой связи особую значимость приобретают механодеформационные воздействия [2], направленные на преобразование поверхности цеолита, накопление дефектов в его структуре и образование прочных адгезионных связей между органическим полимером и минералом.

В настоящей работе в качестве неорганической составляющей композита исследованы цеолитсодержащие породы Восточного Забайкалья Шивыр-

туйского месторождения. Содержание  $\text{SiO}_2$  и отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , установленное с помощью атомно-эмиссионного метода, позволяет отнести исследуемую цеолитсодержащую породу к высококремнистым ~67 %. Наибольший удельный вес среди элементов, составляющих породу, принадлежит кремнию, железу, магнию, алюминию, марганцу. Результаты рентгенофазового анализа указывают, что порода Шивыртуйского месторождения представляет собой клиноптилолит



с примесью стильбита



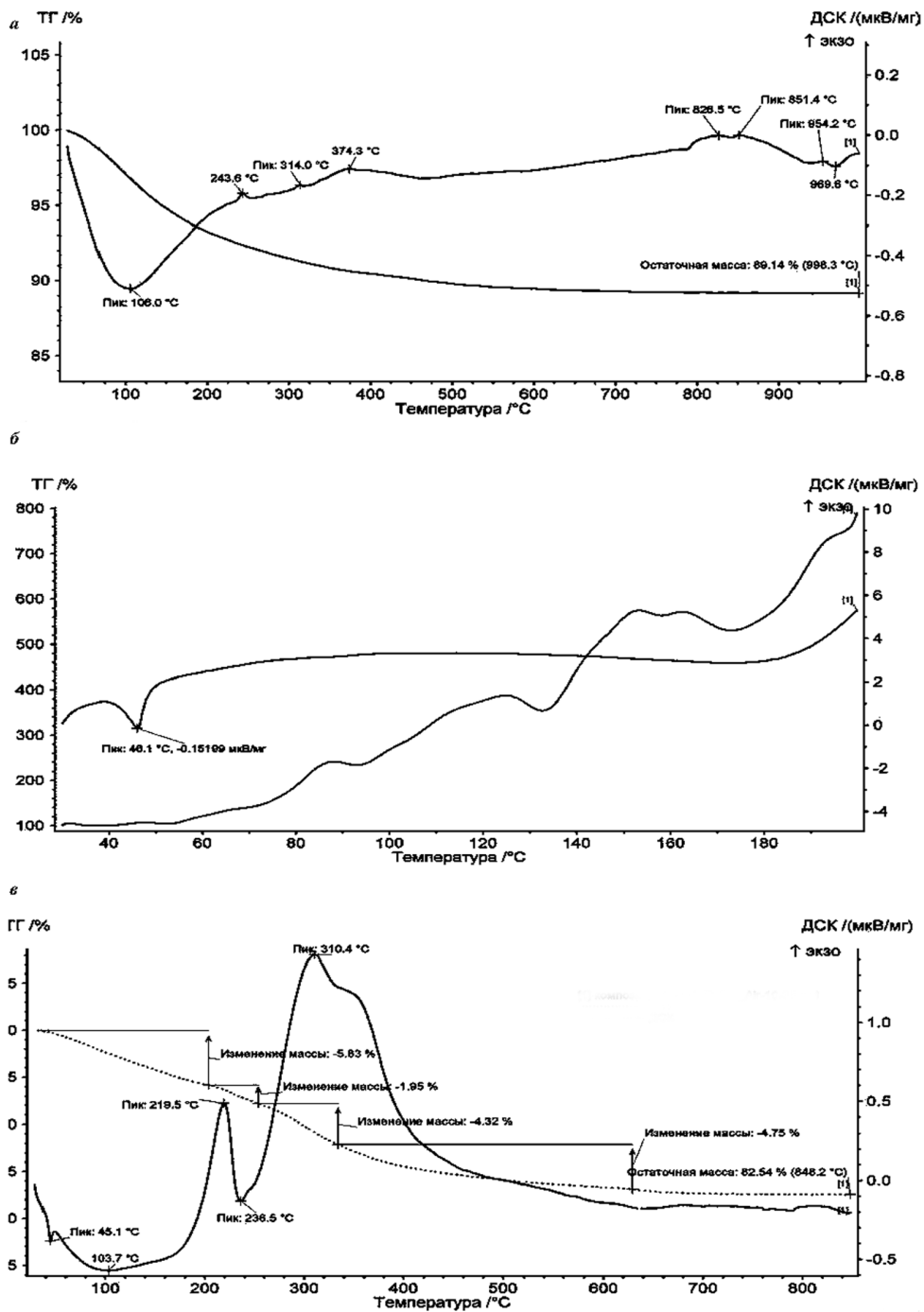
Данные рентгенограмм свидетельствуют о высокой степени кристалличности структуры цеолитсодержащей матрицы, сложенной в основном клиноптилолитовой фазой, которой принадлежат отражения d, E (Å): 8,83 (8); 7,78 (7); 6,66 (6); 5,27 (1); 5,05 (7); 4,62 (6); 3,92 (10); 3,73 (2); 3,53 (2); 3,38 (7); 3,19(5); 2,95 (9); 2,78 (7). Дебаграмма, снятая по методу Дебая-Шеррера на аппарате УРС-55, позволила рассчитать параметры элементарной ячейки: a = 7,44 Å, b = 17,77 Å, c = 15,84 Å.

Органическим компонентом гибридного материала выбран полидиэтиленгликолевый эфир себаценовой кислоты (ПДЭГС) из-за наличия в его структуре карбоксильных групп и способности легко деформироваться при механическом воздействии.

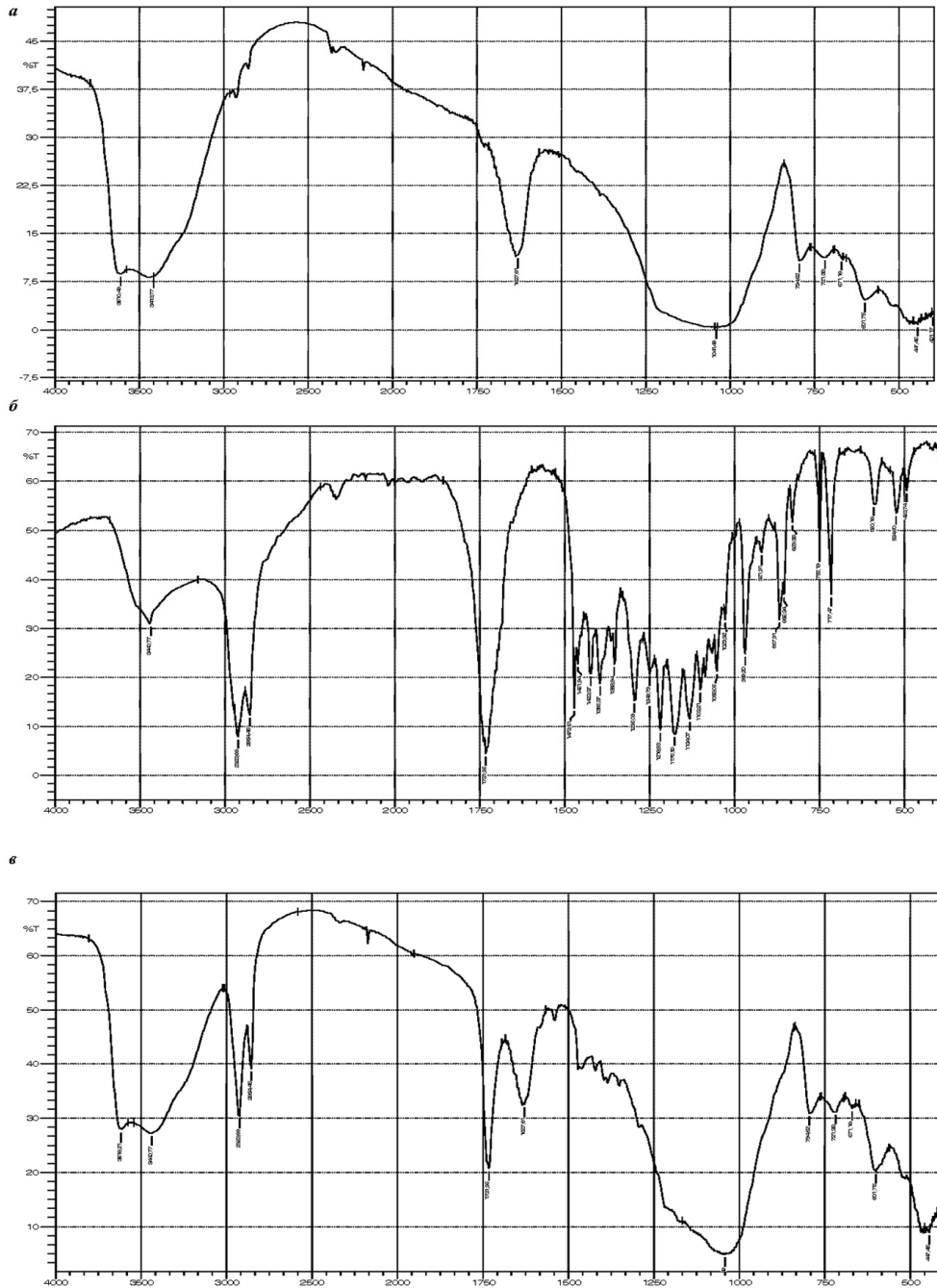
Полимер-силикатные композиты получали механосинтезом воздушно-сухой смеси измельченной цеолитсодержащей породы и полидиэтиленгликоль себаценовата в соотношении (4:1) при комнатной температуре. Гибридный органо-неорганический материал гомогенизировали только механическим воздействием в течение 20 мин.

Исследования термического поведения образцов проводили методами ДСК и ТГА. Термолиз цеолитсодержащей породы Шивыртуйского месторождения характеризуется эндотермическими эффектами при температуре 106 °С, объясняющийся процессом дегидратации и при 969 °С связанным со структурной трансформацией неорганического каркаса (рис. 1, а). Общая потеря массы по данным термической гравиметрии составляет 10,86 %. Наблюдается характерная плавная непрерывная дегидратация в широком интервале температур (40-900 °С). Отсутствие небольшого эндотермического эффекта при температуре 500-550 °С свидетельствует о вулканогенно-осадочном происхождении породы. Эндотермический эффект при 46 °С на ДСК-кривой ПДЭГС вызван плавлением полимера (рис. 1, б). Образование силикат-ПДЭГС композита сопровождается изменением структуры материала, что можно заключить по результатам его термолиза (рис. 1, в). На термограмме четко видны четыре этапа потери массы, первый из которых связан с испарением цеолитовой воды, а второй обусловлен разложением органического вещества. Наличие эндотермического эффекта в области 180-240 °С характерно для плавления слабосвязанных полимерных макромолекул и разложения органических соединений, связанных в органо-минеральные комплексы (ОМК). Следует отметить, что часть ПДЭГС осталась в несвязанном в ОМК виде, так как наблюдается характерный для процесса его плавления эндотермический эффект при 45 °С.

ИК-спектры (KBr) регистрировали на приборе FTIR-8400S в области частот от 400 до 4000  $\text{cm}^{-1}$  при комнатной температуре. Из полученных данных следует, что механическая



**Рис. 1.** ДСК и ТГ цеолитсодержащей породы Шивыртуйского месторождения (а), ПДЭГС (б), силикат-ПДЭГС (7 масс. %) композита (в) с примесью стибьита



**Рис. 2. ИК-спектры цеолитсодержащей породы Шивыртуйского месторождения (а), ПДЭС (б), силикат-ПДЭС композита ( $\omega_{\text{пол}}=20\%$ ) (в)**

**Экспериментальные данные по определению скорости фильтрации воды**

Материал для фильтра	Цеолитсодержащая порода Шивыртуйского месторождения	Силикат-ПДЭГС композит ( $\omega$ полимера 5 %)
$t, ^\circ\text{C}$	18	19
$V(\text{H}_2\text{O}), \text{см}^3$	10	10
$\rho(\text{H}_2\text{O}), \text{г/см}^3$	0,99862	0,99843
$\eta(\text{H}_2\text{O}), \text{мПа}\cdot\text{с}$	1,0692	1,0020
$P, \text{Па}$	87867	89417
$t, \text{с (среднее)}$	386	363
$d, \text{см}$	5,6	5,6
$\delta, \text{см}$	0,0975	0,086
$m_1, \text{г}$	4,14	4,22
$m_2, \text{г}$	2,93	2,90
$D \times 10^8, \text{см/с}\cdot\text{Па}$	1,1	1,2
$W \times 10^2, \text{см}$	4,92	5,37
$r, \text{нм}$	74	63

активация в воздушной среде не приводит к аморфизации цеолита, разрушению кристаллической структуры и потере его активности, о чем свидетельствует полоса поглощения в области  $602 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащая колебаниям сдвоенных колец Al(Si)-O (рис. 1, а). Полосы поглощения при  $2924$  и  $2854 \text{ см}^{-1}$  принадлежат валентным колебаниям метиленовых групп (рис. 2, б), а  $1732 \text{ см}^{-1}$  – валентным колебаниям карбонильной группы в сложных эфирах. На ИК-спектрах полимер-силикатного композиционного материала наблюдается смещение полосы поглощения от  $3414 \text{ см}^{-1}$  до  $3440 \text{ см}^{-1}$ , относящейся к колебаниям гидроксильных групп молекул цеолитовой воды (рис. 2, в). Сдвиг полосы поглощения при  $3610 \text{ см}^{-1}$  в длинноволновую область подтверждает образование органоминерального комплекса.

Методом вакуумной фильтрации воды по стандартной методике [4], с использованием уравнение Гагена-Пуазейля определен средний эффективный радиус сквозных пор цеолитовых и композитных микрофильтров.

Значения средних эффективных радиусов сквозных пор микрофильтров приведены в табл. 1, где  $d$  – диаметр фильтра,  $\delta$  – его толщина,  $m_1$  и  $m_0$  – масса влажного и сухого фильтра,  $D$  – водопроницаемость,  $W$  – объем воды, приходящийся на  $1 \text{ см}^2$ ,  $r$  – радиус сквозных пор,  $V$  – объем воды, взятой для фильтрации. Обнаружено уменьшение размеров пор, связанное с внедрением полидиэтиленгликоль себаината в каркасную структуру цеолитсодержащей породы Шивыртуйского месторождения и образованием органо-силикатного комплекса. Из проведенных исследований можно заключить, что механическая активация воздушно-сухой смеси ПДЭГС и цеолитсодержащей породы Шивыртуйского месторождения при  $25 ^\circ\text{C}$  способствует образованию органоминеральных комплексов и не сопровождается потерей кристалличности и уникальности свойств цеолита. Полученные результаты подтверждают целесообразность применения механоактивации, как эффективного способа направленного изменения свойств цеолитсодержащих пород, в процессе получения органосиликатных композиционных материалов расширенного спектра действия.

1. Хатькова А.Н. Минералого-технологическая оценка цеолитсодержащих пород Восточного Забайкалья / А.Н. Хатькова. – Чита: ЧитГУ, 2006. – 243 с.
2. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – № 3 (75). – С. 203–216.
3. Хатькова А.Н. Цеолитсодержащие породы Шивыртуйского месторождения как неорганическая матрица для полимер-силикатных композиционных материалов / А.Н. Хатькова, О.Н. Дабижа, Т.В. Дербенева, А.Ю. Писарева // Материалы международного совещания «Плаксинские чтения 2010», Казань, 2010. – С. 522–524.
4. Дабижа О.Н. Определение размеров пор микрофильтров на основе глинистых минералов Харанорского и Арбагарского месторождений и поли-1,3-дибромпропан-2-тиона / О.Н. Дабижа, В.В. Лимберова // Труды VII международного симпозиума по геологической и минералогической корреляции в сопредельных районах России, Китая и Монголии. – Чита, 2007. – С. 153–156. **ИЗБ**

#### КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Хатькова Алиса Николаевна – доктор технических наук, профессор, проректор,  
 Дабижа О.Н., Дербенева, Т.В., Бурнашова Н.Н. – dabiga75@mail.ru  
 Читинский государственный университет, root@techuniv.chita.ru



#### ГОРНЯЦКОЕ АРГО

- БАНКА (ТЕРМОС) — самоспасатель типа ШСС-1М(У).
- БАПТИСТ — МБУ БП-100.
- БАРБОС — лестничное отделение ствола. Подниматься по барбосу очень утомительное занятие, надо сказать.
- БАРАН — ручное электросверло для бурения шпуров, ручки, которого напоминают изогнутые рога барана, также иногда называют и пневмосверло.
- БАРРАКУДА — самодельное приспособление для облегчения погрузки крепежных материалов (затяжки, леса) на плечо с целью их подноса к проходческому забою. Изготавливается сварщиками на поверхности из различных подручных средств. Во время каждого демонтажа всегда таинственным образом исчезает. Впрочем, при ее отсутствии, с аналогичной целью используют борта двух сцепленных вагонов.
- БАСИТЬ — рычагом приподнимать одну сторону чего-либо. Происхождение может быть от казахского «басу» — давить.
- БЕЙ СИГНАЛ! — команда стволочному отправлять клеть.
- БЕЛКА — домкрат для клиновых стоек.
- БЕЛЫЕ КАСКИ — начальство (у рабочих каски оранжевые).
- БЕЛЫЕ РУБАХИ — начальство уровня замдиректора и выше (каждый раз при спуске им выдают новую рубашку).

