

Динамические свойства бутадиен-стирольных резин со слоистыми силикатами

Азат Ф. Гильмутдинов	¹	azat@savrin.ru	 0009-0000-9220-4091
Ахмет А. Акмырадов	¹	akmyradow_2015@mail.ru	 0000-0002-0678-9626
Вадим А. Антонов	¹	ks90.90@bk.ru	 0009-0004-5965-0777
Марат А. Ибрагимов	¹	ibragimovmarat2008@ya.ru	 0000-0002-3970-1475
Елена Г. Зиновьева	²	zinelgen@mail.ru	 0000-0002-5591-4446

¹ Казанский национальный исследовательский технологический университет, Карла Маркса, 68, г. Казань, 420015, Россия

² Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова, пр-т Московский, 15, г. Чебоксары, 428015, Россия

Аннотация. В нашем исследовании мы провели модификацию бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРКМ-15, используя разнообразные варианты бентонитовой глины. Среди них были отечественный натриевый бентонит, отечественный бентонит, предварительно обработанный поверхностно-активными веществами (ПАВ), а также органоглины, созданные на основе зарубежных слоистых силикатов и также подвергнутые обработке ПАВ на этапе коагуляции с последующим выделением каучука. Далее, в рамках нашего исследования, мы провели подробное сравнительное изучение физико-механических свойств резин, произведенных с использованием модифицированных бутадиен-стирольных каучуков. Рассмотрели резины, содержащие разные варианты бентонита, включая как отечественное происхождение, так и импортный. Был проведен анализ динамических свойств этих резин, включая модуль упругости и тангенс угла механических потерь, с использованием метода динамического термомеханического анализа (ДТМА). В результате исследования было установлено, что образцы резин, содержащие глину РТ и Cloisite 30В, демонстрировали снижение тангенса механических потерь на 20% в пределах рабочих температур. Это свидетельствует о повышении механических свойств резины в разнообразных условиях эксплуатации. В дополнение, образцы резин, содержащие импортные слоистые силикаты и обработанные ПАВ, проявили повышенную прочность как до, так и после термоокислительного старения при 150°C. Эти результаты подчеркивают важность выбора состава силикатов и ПАВ при создании резин с улучшенными механическими свойствами и долговечностью. Выводы данного исследования имеют важное значение для индустрии и научного сообщества, подчеркивая роль правильного выбора бентонита и его обработки в создании резин с оптимальными характеристиками для различных приложений

Ключевые слова: бутадиен-стирольные эластомеры, слоистые силикаты, модификация, физико-механические свойства, динамические свойства.

Dynamic properties of butadiene styrene rubbers with layered silicates

Azat F. Gilmutdinov	¹	azat@savrin.ru	 0009-0000-9220-4091
Akhmet A. Akmyradow	¹	akmyradow_2015@mail.ru	 0000-0002-0678-9626
Vadim A. Antonov	¹	ks90.90@bk.ru	 0009-0004-5965-0777
Marat A. Ibragimov	¹	ibragimovmarat2008@ya.ru	 0000-0002-3970-1475
Elena G. Zinovjeva	²	zinelgen@mail.ru	 0000-0002-5591-4446

¹ Kazan National Research Technological University, 68, Karla Marksa St., Kazan, 420015, Russia

² Chuvash State University named I.N. Ulyanov, 15, Moskovsky Ave., Cheboksary, 428015, Russia

Abstract. In our study, modification of SBR-1705 butadiene styrene latex using a variety of bentonite clay variants was carried out. Among them were domestic sodium bentonite, domestic bentonite pretreated with surfactants (surfactants), as well as organoclays based on foreign layered silicates and also treated with surfactants at the coagulation stage with subsequent rubber release. Further, within the framework of our study, we carried out a detailed comparative study of physical and mechanical properties of rubbers produced using modified butadiene-styrene rubbers. We considered rubbers containing different variants of bentonite, including both domestic origin and imported bentonite. The dynamic properties of these rubbers, including elastic modulus and mechanical loss angle tangent, were analyzed using dynamic thermomechanical analysis (DTMA). The study found that the rubber samples containing PT clay and Cloisite 30B showed a 20% reduction in mechanical loss tangent within the operating temperature range. This indicates an improvement in the mechanical properties of the rubber under a variety of operating conditions. In addition, rubber samples containing imported layered silicates and treated with surfactants exhibited increased strength both before and after thermo-oxidative aging at 150°C. These results emphasize the importance of silicate and surfactant composition selection in developing rubbers with improved mechanical properties and durability. The findings of this study have important implications for industry and academia, emphasizing the role of proper bentonite selection and processing in creating rubbers with optimal performance for a variety of applications

Keywords: butadiene styrene elastomers, layered silicates, modification, physical and mechanical properties, dynamic properties.

Для цитирования

Гильмутдинов А.Ф., Акмырадов А.А., Антонов В.А., Ибрагимов М.А., Зиновьева Е.Г. Динамические свойства бутадиен-стирольных резин со слоистыми силикатами // Вестник ВГУИТ. 2023. Т. 85. № 3. С. 173–179. doi:10.20914/2310-1202-2023-3-173-179

For citation

Gilmutdinov A.F., Akmyradow A.A., Antonov V.A., Ibragimov M.A., Zinovjeva E.G. Dynamic properties of butadiene styrene rubbers with layered silicates. Vestnik VGUIT [Proceedings of VSUET]. 2023. vol. 85. no. 3. pp. 173–179. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2023-3-173-179

Введение

Для обеспечения прогресса в российской экономике необходимо расширить ассортимент полимерных материалов с уникальными свойствами, которые отсутствуют в существующих композитных материалах [1–5]. Для достижения этой цели недостаточно просто создавать новые полимеры; сегодня наука сосредотачивает внимание на модификации традиционных полимеров с целью придания им необходимых характеристик [6–9].

Модификация полимеров может включать в себя разнообразные добавки, которые выступают в качестве наполнителей или активных компонентов. Одним из интересных направлений в этой области является использование монтмориллонитовых глин, слоистых силикатов, которые могут улучшить свойства каучуков [10–12].

Крупные производители шин по всему миру активно внедряют модифицированные каучуки для улучшения сцепных характеристик и снижения потерь на качение. Бутадиен-стирольные каучуки (БСК) играют ключевую роль в создании протекторных резин, и поэтому их модификация и замена на немодифицированные БСК является актуальной для шинной промышленности.

Слоистые силикаты уже зарекомендовали себя в качестве наполнителей для полимеров [13–16], включая бутадиен-стирольные каучуки, полученные как методом растворной, так и эмульсионной полимеризации.

Для создания композиций на основе БСК и глины можно использовать процесс смешивания латекса каучука с водной суспензией глины, за которым следует коагуляция [17–20]. Исследования воздействия слоистых силикатов на механические и термические характеристики бутадиен-стирольных каучуков показали, что их добавление способствует сохранению физико-механических свойств после термоокислительной деструкции [21].

Основная цель данной работы заключается в проведении сравнительного анализа физико-механических и динамических свойств резин, в которых используются бутадиен-стирольные каучуки с добавками слоистых силикатов, как отечественного, так и зарубежного происхождения.

Материалы и методы

В дополнение к ранее изученным материалам [21] была применена отечественная бентонитовая глина: Республика Татарстан (РТ), Дрожжановский район, с. Городище: Внешний вид – порошок светло-серого цвета. Минеральный состав: ММТ менее 50%, гидрослюда – 20–30%, каолинит – 10–20%. ПАВ – Диметилбензил-аммоний хлорид.

Выделение каучука из латекса, приготовление композиций, вулканизация и испытания резин также проводилось по ранее описанным методикам [21].

Состав резиновых смесей представлен в таблице 1.

Таблица 1.

Состав резиновых смесей [21]

Table 1.

Composition of rubber compounds [21]

Компонент Component	Образец резины Rubber sample					
	Контроль Control	Бентонит НУГ 220 Bentonite НУГ 220	Cloisite 10A	Cloisite 15A	Cloisite 30B	Глина Татарстан Clay Tatarstan
Содержание, масс. ч. Content, wt. h.						
Каучук СКС-30 АРКМ-15 Rubber SBR-1705	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Технический углерод Technical carbon	50,0	45,0	45,0	45,0	45,0	45,0
Слоистый силикат Layered silicate	-	5	5	5	5	5
Оксид цинка Zinc oxide	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Стеариновая кислота Stearic acid	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Альтакс Altax	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Сера Sulphur	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Дифенилгуанидин Diphenylguanidine	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

Примечание: глину татарстанского месторождения применяли также в концентрациях 2,5 и 10% мас. на 100 м.ч. каучука.
 Note: clay from Tatarstan deposit was also used in concentrations of 2.5 and 10 wt% per 100 m.h. of rubber

Исследование резин методом динамического механического анализа проводили на приборе динамического механического анализа DMA 242 С фирмы NETZSCH. Режим испытания: интервал температур нагрева – от комнатной до 350 °С, скорость нагрева – 3 °С/мин, сила – 1 Н, частота – 1 Гц.

Результаты и обсуждения

Слоистый силикат в каучуке составлял 5% масс. весу резины. Глину татарстанского месторождения применяли также в концентрациях 2,5 и 10% масс. на 100 м.ч. каучука. При этом снизилось содержание основного наполнителя – технического углерода.

После проведения тестирования, как видно из представленных данных в таблице 2, можно заключить, что физико-механические свойства резиновых образцов, содержащих слоистые силикаты из зарубежных месторождений, остаются на уровне характеристик контрольного образца. Образец с добавкой Cloisite® 30B демонстрирует наивысшую прочность. Кроме того,

образцы, включающие в себя Cloisite и глину РТ, обладают более высокой твердостью, что может быть результатом воздействия поверхностно-активных веществ в процессе вулканизации резины [21]. Также стоит отметить, что образец с добавкой глины РТ в количестве 10% массы проявляет повышенное сопротивление разрыву.

Физико-механические показатели резин со слоистыми силикатами [21]

Таблица 2.

Table 2.

Physical and mechanical parameters of rubbers with layered silicates [21]

Показатель Indicator	Контроль Control	Бентонит HYG 220 Bentonite HYG 220	Cloisite 10A	Cloisite 15A	Cloisite 30B	Глина Татарстан 2,5% Clay Tatarstan 2,5%	Глина Татарстан 5% Clay Tatarstan 5%	Глина Татарстан 10% Clay Tatarstan 10%
Условная прочность при растяжении, Мпа Conditional tensile strength, MPa	19,9	20,1	20,2	19,9	20,5	10,9	12,7	14,1
Относительное удлинение при разрыве, % Relative elongation at break, %	306	403	373	293	303	183	90	300
Остаточное удлинение после разрыва, % Residual elongation after rupture, %	8	9	8	6	8	4	4	4
Твёрдость, ед. по Шору А Hardness, Shore A units	81	82	86	85	85	91	95	86
Эластичность по отскоку, % Bounce elasticity, %	32	34	24	28	30	34	24	39
Сопротивление раздиру, кН/м Tear resistance, kN/m	39,2	47,2	35,6	30,7	35,5	27,1	32,0	53,9

Несмотря на то, что результаты прочностных испытаний резин с глинами отечественных месторождений оказались гораздо ниже, чем у зарубежных (таблица 2), тем не менее, у резины с глиной РТ происходит повышение прочностного показателя с увеличением концентрации глины. показывает наибольшие результаты среди отечественных образцов.

Результаты испытаний, проведенных после выдержки при температуре 150 °С, представленные в таблице 3, свидетельствуют о том, что образцы, с Cloisite, выделяются более высокой прочностью. При этой температуре наблюдается низкое удлинение образцов, исключая образец с необработанным бентонитом. Это явление,

возможно, объясняется воздействием поверхностно-активных веществ слоистого силиката, которые создают ограничения в пространстве из-за присутствия объемных заместителей в молекуле поверхностно-активного вещества.

Похожие тесты, проведенные для отечественного образца (таблица 3), демонстрируют, что значения физических характеристик практически идентичны тем, что обнаружены в контрольном образце. Особенно стоит отметить, что образец с 10% массовой добавкой глины РТ выделяется более высоким относительным удлинением, превосходя даже образец с Cloisite по этому параметру.

Физико-механические показатели резин после термоокислительного старения при температуре 150 °С

Таблица 3.

Table 3.

Physical and mechanical parameters of rubbers after thermo-oxidative aging at 150 °С

Показатель Indicator	Контроль Control	Бентонит HYG 220 Bentonite HYG 220	Cloisite 10A	Cloisite 15A	Cloisite 30B	Глина Татарстан 2,5% Clay Tatarstan 2,5%	Глина Татарстан 5% Clay Tatarstan 5%	Глина Татарстан 10% Clay Tatarstan 10%
Условная прочность при растяжении, Мпа Conditional tensile strength, MPa	5,1	4,4	8,2	8,2	8,9	5,6	3,1	4,3
Относительное удлинение при разрыве, % Relative elongation at break, %	20	66	35	10	20	45	13	110
Остаточное удлинение после разрыва, % Residual elongation after rupture, %	4	2	0	0	0	0	0	0

При исследовании модуля упругости (рисунок 1, 2) образцов резин методом ДТМА для всех образцов характерна убывающая, даже экстремальная зависимость модуля упругости от температуры: понижение от нуля до 150 °С с последующим увеличением в интервале от 220–240 °С, связанное с изменением структуры резины (появление хрупкости и последующее разрушение) при увеличении температуры. В начале наиболее высокое значение модуля упругости у образца резины с глиной РТ. Причем с увеличением ее концентрации значение модуля упругости в интервале температур от нуля до 50 °С выше, чем у образцов с зарубежной глиной.

Возрастание этого показателя наблюдается в интервале температур от 200 до 350 °С.

В начальный момент времени образцы резины со слоистыми силикатами зарубежного производства имеют наиболее низкие значения модуля упругости (рисунок 1, 2). Следует отметить более плавный характер изменения их кривых ДТМА. Это может быть связано с влиянием большей концентрации основного минерала – монтмориллонита, а также с меньшим количеством примесей. В свою очередь это объясняет большую стабильность свойств при воздействии температуры.

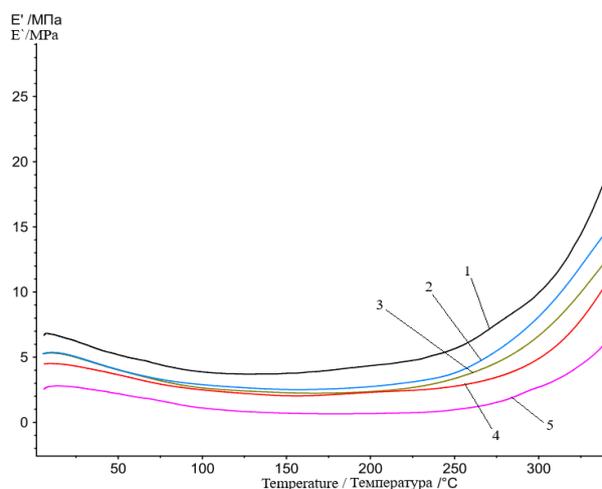


Рисунок 1. Кривые ДТМА образцов резин зависимости модуля упругости от температуры при частоте: 1 – образец без наполнителя, 2 – образец с MAX GEL, 3 – образец с Cloisite® 10A, 4 – образец с Cloisite® 15A, 5 – образец с Cloisite® 30B

Figure 1. DTMA curves of rubber samples of elastic modulus dependence on temperature at frequency: 1 – sample without filler, 2 – sample with MAX GEL, 3 – sample with Cloisite® 10A, 4 – sample with Cloisite® 15A, 5 – sample with Cloisite® 30B

Изучение тангенса угла механических потерь у образцов резин со слоистыми силикатами (рисунок 3, 4) показало, что все кривые имеют монотонно убывающий характер. При этом у резин с зарубежными слоистыми силикатами он более резкий. Наибольшее значение этого показателя в начальный момент времени наблюдается у образца с бентонитом MAX GEL, а наименьшее – с глинами РТ, в частности при концентрации 2,5% масс. Образцы с глиной РТ имеют более низкое значение

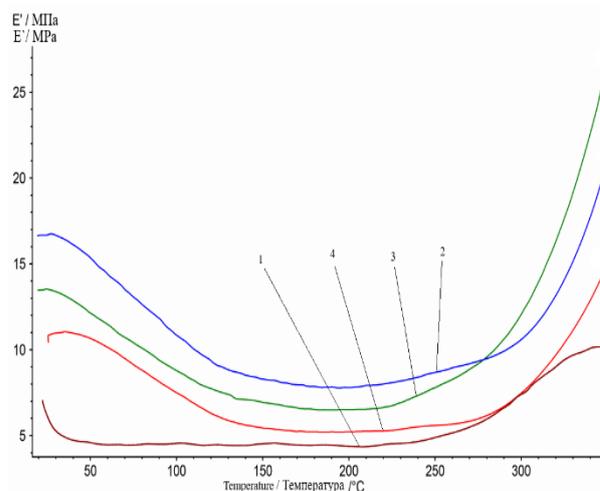


Рисунок 2. Кривые ДТМА образцов резин зависимости модуля упругости от температуры при частоте: 1 – образец без наполнителя, 2 – образец с глиной Татарстан 2,5%, 3 – образец с глиной Татарстан 5%, 4 – образец с глиной Татарстан 10%

Figure 2. DTMA curves of rubber samples of elastic modulus dependence on temperature at frequency: 1 – sample without filler, 2 – sample with Tatarstan clay 2.5%, 3 – sample with Tatarstan clay 5%, 4 – sample with Tatarstan clay 10%

механических потерь, вплоть до температур 100–150 °С. Далее значения сравнимы.

При сравнении образцов с одинаковой концентрацией слоистого силиката у глины РТ значение тангенса механических потерь ниже вплоть до 50 °С. В интервале температур 75–100 °С по этому показателю сопоставимы значения образцов глиной РТ 5% масс. и Cloisite® 30B. Это можно объяснить более равномерным их распределением и не следует исключать и влияние ПАВ.

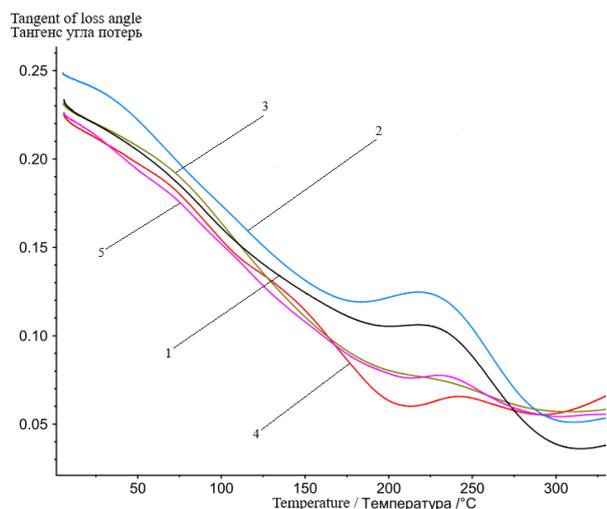


Рисунок 3. Кривые ДТМА образцов резин зависимости тангенса угла потерь от температуры при частоте 1 Гц: 1 – образец без слоистого силиката, 2 – образец с MAX GEL, 3 – образец с Cloisite® 10A, 4 – образец с Cloisite® 15A, 5 – образец с Cloisite® 30B.

Figure 3. DTMA curves of rubber samples of loss angle dependence on temperature at a frequency of 1 Hz: 1 – sample without layered silicate, 2 – sample with MAX GEL, 3 – sample with Cloisite® 10A, 4 – sample with Cloisite® 15A, 5 – sample with Cloisite® 30B

Заклучение

Проведена модификация в процессе коагуляции латекса каучука СКС-30 АРКМ-15 слоистыми силикатами монтмориллонитового типа отечественных и импортных месторождений, необработанными и обработанными различными ПАВ. Изготовлены и испытаны резины на основе модифицированных каучуков.

Проведено сравнение физико-механических и динамических характеристик резин, модифицированных отечественным и импортными слоистыми силикатами. Образцы резин изучены методом ДТМА. Обнаружено, что образцы зарубежных резин со слоистыми силикатами имеет более высокие прочностные свойства до

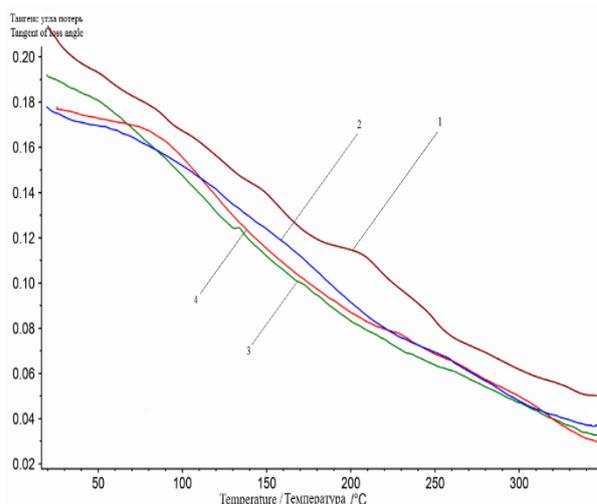


Рисунок 4. Кривые ДТМА образцов резин зависимости тангенса угла потерь от температуры при частоте 1 Гц: 1 – образец без наполнителя, 2 – образец с глиной Татарстан 2,5%, 3 – образец с глиной Татарстан 5%, 4 – образец с глиной Татарстан 10%.

Figure 4. DTMA curves of rubber samples of loss tangent angle dependence on temperature at a frequency of 1 Hz: 1 – sample without filler, 2 – sample with Tatarstan clay 2.5%, 3 – sample with Tatarstan clay 5%, 4 – sample with Tatarstan clay 10%

и после термоокислительного старения. Наиболее высокие значения условной прочности при растяжении имеет образец, содержащий Cloisite 30B. Улучшение показателя связано с составом слоистых силикатов. Тем не менее, резина с глиной РТ при концентрации 10% по каучуку имеет наиболее высокие значения сопротивления раздиру и более высокую относительное удлинение.

С помощью динамического механического анализа установлено, что образцы резин, содержащие глину РТ и Cloisite 30B, имеют ниже на 20% значения тангенса механических потерь в интервале температур эксплуатации.

Литература

- 1 Uddin F. Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals // Metallurgical and Materials Transactions A. 2008. V. 39. №. 12. P. 2804-2814.
- 2 Caccamo M.T., Mavilia G., Mavilia L., Lombardo D. et al. Self-assembly processes in hydrated montmorillonite by FTIR investigations // Materials. 2020. V. 13. №. 5. P. 1100. doi: 10.3390/ma13051100
- 3 Li B., Mao H., Li X., Ma W. et al. Synthesis of mesoporous silica-pillared clay by intragallery ammonia-catalyzed hydrolysis of tetraethoxysilane using quaternary ammonium surfactants as gallery templates // Journal of Colloid and Interface Science. 2009. V. 336. №. 1. P. 244-249. doi: 10.1016/j.jcis.2009.03.039
- 4 De Paiva L.B., Morales A.R., Díaz F.R.V. Organoclays: Properties, preparation and applications // Applied Clay Science. 2008. V. 42. №. 1-2. P. 8-24. doi: 10.1016/j.clay.2008.02.006
- 5 De Stefanis A., Tomlinson A.A.G. Towards designing pillared clays for catalysis // Catalysis Today. 2006. V. 114. №. 2-3. P. 126-141. doi: 10.1016/j.cattod.2006.01.019
- 6 Guggenheim S., Martin R.T. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees // Clays and clay minerals. 1995. V. 43. P. 255-256.
- 7 Chen J., Liu X., Li G., Nie X. et al. Synthesis and characterization of novel SiO₂ and TiO₂ co-pillared montmorillonite composite for adsorption and photocatalytic degradation of hydrophobic organic pollutants in water // Catalysis Today. 2011. V. 164. №. 1. P. 364-369. doi: 10.1016/j.cattod.2010.11.014

- 8 Mishra T., Parida K. Transition metal pillared clay 4. A comparative study of textural, acidic and catalytic properties of chromia pillared montmorillonite and acid activated montmorillonite // *Applied Catalysis A: General*. 1998. V. 166. №. 1. P. 123-133. doi: 10.1016/S0926-860X(97)00247-0
- 9 Qin Z., Yuan P., Zhu J., He H. et al. Influences of thermal pretreatment temperature and solvent on the organosilane modification of Al13-intercalated/Al-pillared montmorillonite // *Applied Clay Science*. 2010. V. 50. №. 4. P. 546-553. doi: 10.1016/j.clay.2010.10.011
- 10 Aouad A., Mandalia T., Bergaya F. A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potential industrial up-scaling // *Applied Clay Science*. 2005. V. 28. №. 1-4. P. 175-182. doi: 10.1016/j.clay.2004.02.003
- 11 Manoratne C.H., Rajapakse R.M.G., Dissanayake M. Ionic conductivity of poly (ethylene oxide)(PEO)-montmorillonite (MMT) nanocomposites prepared by intercalation from aqueous medium // *Int. J. Electrochem. Sci*. 2006. V. 1. P. 32-46.
- 12 Coiai S., Cicogna F., de Santi A., Pérez Amaro L. et al. MMT and LDH organo-modification with surfactants tailored for PLA nanocomposites // *Express Polymer Letters*. 2017. V. 11. №. 3. doi: 10.3144/expresspolymlett.2017.18
- 13 Cumkur E.A., Baouz T., Yilmazer U. Poly(lactic acid) – layered silicate nanocomposites: The effects of modifier and compatibilizer on the morphology and mechanical properties // *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. V. 132. №. 38. doi: 10.1002/app.42553
- 14 Goswamee R.L., Ayril A., Bhattacharyya K.G., Dutta D.K. Novel synthesis of active metal oxide surface from a self-organizing system of inorganic solids, Mater // *Lett*. 2000. V. 46. №. 2-3. P. 105-108. doi: 10.1016/S0167-577X(00)00150-6
- 15 Lagaly G., Ziesmer S. Colloid chemistry of clay minerals: The coagulation of montmorillonite dispersions // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2003. V. 100. P. 105-128. doi: 10.1016/S0001-8686(02)00064-7
- 16 Ibragimov M.A., Shishkina N.N., Zinovjeva E.G. Reinforcement of elastomers based on butadiene rubbers and their mixtures with layered silicates // *Key Engineering Materials*. 2020. V. 869. №. 4. P. 158–162. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.869.158
- 17 Пат. № 2569791, RU, В41М 5/00. Способ получения вещества защитной метки, содержащего микрокристаллы алмаза с активными nv-центрами, обладающими свойствами, модифицированными радиационным воздействием, способ защиты от подделок и проверки подлинности изделий с помощью указанной метки / Елисеева И.В., Туренко С.В., Лемпорт П., Рахматуллин А., Киселев И., Багряшов С.В. № 2014143418/12; Заявл. 28.10.2014; Опубл. 27.11.2015, Бюл. № 33.
- 18 Zhang L.Q., Wang Y.Z., Wang Y.Q., Sui Y. et al. Morphology and mechanical properties of clay/styrene-butadiene rubber nanocomposites // *J. Appl. Polym. Sci*. 2000. V. 78. P. 1873–1878.
- 19 Пат. № 98101496, CN. Process for preparing clay-rubber nm-class composite material / Zhang L.Q., Wang Y.Z., Yu D.S., Wang Y.Q. et al. Publ. 1998.
- 20 Polonik V.D., Prokopchuk N.R., Shashok Zh.S. Properties of elastomeric composites with fluorinated additive // *Proceedings of BSTU*. 2013. V. 4. P. 129–131.
- 21 Ибрагимов М.А., Хуссейн Фадл Х.Х., Акмырадов А.А., Антонов В.А. и др. Влияние слоистых силикатов на механические и термические свойства резин на основе бутадиен-стирольного каучука // *Инновации и инвестиции*. 2021. № 7. С. 77–81.

References

- 1 Uddin F. Clays, nanoclays, and montmorillonite minerals. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2008. V. 39. no. 12. pp. 2804-2814.
- 2 Caccamo M.T., Mavilia G., Mavilia L., Lombardo D. et al. Self-assembly processes in hydrated montmorillonite by FTIR investigations. *Materials*. 2020. vol. 13. no. 5. pp. 1100. doi: 10.3390/ma13051100
- 3 Li B., Mao H., Li X., Ma W. et al. Synthesis of mesoporous silica-pillared clay by intragallery ammonia-catalyzed hydrolysis of tetraethoxysilane using quaternary ammonium surfactants as gallery templates. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. vol. 336. no. 1. pp. 244-249. doi: 10.1016/j.jcis.2009.03.039
- 4 De Paiva L.B., Morales A.R., Díaz F.R.V. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science*. 2008. vol. 42. no. 1-2. pp. 8-24. doi: 10.1016/j.clay.2008.02.006
- 5 De Stefanis A., Tomlinson A.A.G. Towards designing pillared clays for catalysis. *Catalysis Today*. 2006. vol. 114. no. 2-3. pp. 126-141. doi: 10.1016/j.cattod.2006.01.019
- 6 Guggenheim S., Martin R.T. Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and clay minerals*. 1995. vol. 43. pp. 255-256.
- 7 Chen J., Liu X., Li G., Nie X. et al. Synthesis and characterization of novel SiO₂ and TiO₂ co-pillared montmorillonite composite for adsorption and photocatalytic degradation of hydrophobic organic pollutants in water. *Catalysis Today*. 2011. vol. 164. no. 1. pp. 364-369. doi: 10.1016/j.cattod.2010.11.014
- 8 Mishra T., Parida K. Transition metal pillared clay 4. A comparative study of textural, acidic and catalytic properties of chromia pillared montmorillonite and acid activated montmorillonite. *Applied Catalysis A: General*. 1998. vol. 166. no. 1. pp. 123-133. doi: 10.1016/S0926-860X(97)00247-0
- 9 Qin Z., Yuan P., Zhu J., He H. et al. Influences of thermal pretreatment temperature and solvent on the organosilane modification of Al13 intercalated/Al-pillared montmorillonite. *Applied Clay Science*. 2010. vol. 50. no. 4. pp. 546-553. doi: 10.1016/j.clay.2010.10.011
- 10 Aouad A., Mandalia T., Bergaya F. A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potential industrial up-scaling. *Applied Clay Science*. 2005. vol. 28. no. 1-4. pp. 175-182. doi: 10.1016/j.clay.2004.02.003
- 11 Manoratne C.H., Rajapakse R.M.G., Dissanayake M. Ionic conductivity of poly (ethylene oxide)(PEO)-montmorillonite (MMT) nanocomposites prepared by intercalation from aqueous medium. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2006. vol. 1. pp. 32-46.
- 12 Coiai S., Cicogna F., de Santi A., Pérez Amaro L. et al. MMT and LDH organo-modification with surfactants tailored for PLA nanocomposites. *Express Polymer Letters*. 2017. vol. 11. no. 3. doi: 10.3144/expresspolymlett.2017.18

13 Cumkur E.A., Baouz T., Yilmazer U. Poly(lactic acid) – layered silicate nanocomposites: The effects of modifier and compatibilizer on the morphology and mechanical properties. Journal of Applied Polymer Science. 2015. vol. 132. no. 38. doi: 10.1002/app.42553

14 Goswamee R.L., Ayril A., Bhattacharyya K.G., Dutta D.K. Novel synthesis of active metal oxide surface from a self-organizing system of inorganic solids, Mater. Lett. 2000. vol. 46. no. 2-3. pp. 105-108. doi: 10.1016/S0167-577X(00)00150-6

15 Lagaly G., Ziesmer S. Colloid chemistry of clay minerals: The coagulation of montmorillonite dispersions. Advances in Colloid and Interface Science. 2003. vol. 100. pp. 105-128. doi: 10.1016/S0001-8686(02)00064-7

16 Ibragimov M.A., Shishkina N.N., Zinovjeva E.G. Reinforcement of elastomers based on butadiene rubbers and their mixtures with layered silicates. Key Engineering Materials. 2020. vol. 869. no. 4. pp. 158–162. doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.869.158

17 Eliseeva I.V., Turenko S.V., Lempert P., Rakhmatullin A., Kiselev I., Bagryashov S.V. A method for producing a protective mark substance containing diamond microcrystals with active nv-centers having properties modified by radiation exposure, a method for protecting against counterfeiting and verifying the authenticity of products using the specified mark. Patent RF, no. 2569791, 2015.

18 Zhang L.Q., Wang Y.Z., Wang Y.Q., Sui Y. et al. Morphology and mechanical properties of clay/styrene-butadiene rubber nanocomposites. J. Appl. Polym. Sci. 2000. vol. 78. pp. 1873–1878.

19 Zhang L.Q., Wang Y.Z., Yu D.S., Wang Y.Q. et al. Process for preparing clay-rubber nm-class composite material. Patent CN, no. 98101496, 1998.

20 Polonik V.D., Prokopchuk N.R., Shashok Zh.S. Properties of elastomeric composites with fluorinated additive. Proceedings of BSTU. 2013. vol. 4. pp. 129–131.

21 Ibragimov M.A., Hussein Fadh H.H., Akmyradov A.A., Antonov V.A. and others. The influence of layered silicates on the mechanical and thermal properties of rubbers based on styrene-butadiene rubber. Innovations and investments. 2021. no. 7. pp. 77–81. (in Russian)

Сведения об авторах

Азат Ф. Гильмутдинов аспирант, кафедра технологии синтетического каучука, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, г. Казань, 420015, Россия, azat@savrin.ru

<https://orcid.org/0009-0000-9220-4091>

Ахмет А. Акмырадов аспирант, кафедра технологии синтетического каучука, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, г. Казань, 420015, Россия, akmyradov_2015@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-0678-9626>

Вадим А. Антонов старший преподаватель, кафедра физического воспитания и спорта, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, г. Казань, 420015, Россия, ks90.90@bk.ru

<https://orcid.org/0009-0004-5965-0777>

Марат А. Ибрагимов к.т.н., доцент, кафедра технологии синтетического каучука, Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. Карла Маркса, 68, г. Казань, 420015, Россия, ibragimovmarat2008@ya.ru

<https://orcid.org/0000-0002-3970-1475>

Елена Г. Зиновьева к.х.н., доцент, кафедра общей, неорганической и аналитической химии, Чувашский государственный университет имени И. Н. Ульянова, пр-т Московский, 15, г. Чебоксары, 428015, Россия, zinelgen@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-5591-4446>

Вклад авторов

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about authors

Azat F. Gilmutdinov graduate student, technology of synthetic rubber department, Kazan National Research Technological University, 68, Karla Marksa St., Kazan, 420015, Russia, azat@savrin.ru

<https://orcid.org/0009-0000-9220-4091>

Akhmet A. Akmyradov graduate student, technology of synthetic rubber department, Kazan National Research Technological University, 68, Karla Marksa St., Kazan, 420015, Russia, akmyradov_2015@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-0678-9626>

Vadim A. Antonov head teacher, physical education and sports department, Kazan National Research Technological University, 68, Karla Marksa St., Kazan, 420015, Russia, ks90.90@bk.ru

<https://orcid.org/0009-0004-5965-0777>

Marat A. Ibragimov Cand. Sci. (Engin.), associate professor, technology of synthetic rubber department, Kazan National Research Technological University, 68, Karla Marksa St., Kazan, 420015, Russia, ibragimovmarat2008@ya.ru

<https://orcid.org/0000-0002-3970-1475>

Elena G. Zinovjeva Cand. Sci. (Chem.), associate professor, general, inorganic and analytical chemistry department, Chuvash State University named by I.N. Ulyanov, 15, Moskovsky Ave., Cheboksary, 428015, Russia, zinelgen@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-5591-4446>

Contribution

All authors are equally involved in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 03/07/2023	После редакции 26/07/2023	Принята в печать 01/09/2023
Received 03/07/2023	Accepted in revised 26/07/2023	Accepted 01/09/2023