

Введение Наиболее распространенными и достаточно широко исследованными наполнителями из ряда силикатов являются монтмориллонит, бентонит, шунгит [1, 2, 3]. В то же время известны и другие природные минералы этого класса, которые практически не изучены. К ним относится волластонит – природный метасиликат кальция. Недостатком данных глиняных минералов ввиду их полярности является плохая совместимость с неполярными каучуками, в частности с изопреновым каучуком (СКИ-3). Для улучшения совместимости неполярных каучуков и природных минералов, последние модифицируют четвертичными аммонийными солями, например, гексадецилтриметилммоний бромидом. При этом неорганические катионы (Na^+ или Ca^{2+}) замещают органическими, в частности, ионами алкиламмония [5]. Волластонит как относительно дешевый, природный и экологичный наполнитель интересно исследовать в резинах на основе СКИ-3. Для улучшения совместимости его с неполярным изопреновым каучуком в данной работе проведена модификация волластонита гексадецилтриметиламмоний бромидом, который используется в процессах модификации вследствие высокой способности к ионному обмену.

Экспериментальная часть Волластонит (Миволл 10-97) - метасиликат кальция (CaSiO_3). ТУ 577-006-40705684-2003. Гексадецилтриметиламмоний бромид (ГДТМАБ - $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$)- CAS 57-09-0. Синтетический каучук изопреновый (СКИ-3) ГОСТ 14925-79. Сера (S). ГОСТ 127.4-93. Альтакс - ди-(2-бензтиазолил-дисульфид). ГОСТ 7087-75. Стеариновая кислота ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$). ГОСТ 6484-96. Оксид цинка (ZnO). ГОСТ 202-84. N,N'-Дифенилгуанидин ($\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$). ГОСТ 40-80. Технический углерод (П-234). ГОСТ 7885-86. Диафен ФП (N-изопропил-N'-фенил-пара-фенилендиамин) ТУ 2492-002-0576-1637-99. Процесс модификации волластонита четвертичными аммонийными солями описан в статье [6]. Методом динамического механического анализа на приборе NETZSCH DMA 242 исследовали образцы резин, содержащих как не модифицированный волластонит, так и волластонит, модифицированный гексадецилтриметиламмоний бромидом. Приготовление резиновой смеси осуществляли в смесительной приставке пластикордера «Brabender» согласно рецептуре [7] (табл. 1). Ранее было установлено оптимальное содержание волластонита в составе резиновой смеси – 3 мас.ч. на 100 мас.ч. СКИ-3 [6]. Режим смешения ингредиентов приведен в таблице 1. Резиновую смесь дважды пропустили через вальцы: после окончания первой стадии и полной готовности. Перед проведением испытаний сырую резиновую смесь выдержали в течение суток при комнатной температуре. Результаты и их обсуждение Методом динамического механического анализа изучалось влияние как не модифицированного, так и модифицированного волластонита на модуль упругости в стеклообразном состоянии и температуру механического стеклования резин. Как следует из результатов, представленных на рис. 1 а, б стеклообразный модуль резин при введении не модифицированного

волластонита значительно снижается, при этом наблюдается уменьшение температуры механического стеклования резин, что может быть связано с уменьшением густоты вулканизационной сетки резин (табл. 2), которая была определена по набуханию резин в толуоле. Таблица 1 - Содержание и режим смешения ингредиентов резиновой смеси с волластонитом и с волластонитом, модифицированным гексадецилтриметиламмоний бромидом

Ингредиент
Содержание ингредиентов резиновой смеси, мас. ч. на 100 мас.ч. каучука 1
стадия 60 об/мин (T= 70 0C) SKI-3 100 Оксид цинка 5 Стеариновая кислота 1
Диафен ФП 1 Волластонит /или Волластонит-ГДТМАБ** 3 ТУ (П234) 40 2 стадия 30
об/мин. (T= 70 0C) Маточная смесь - Альтакс 1 ДФГ 3 Сера 1 *Вулканизацию
осуществляли в течение 20 минут при T=151 0C а б в Рис. 1 - Температурная
зависимости тангенса угла механических потерь и модуля упругости
стандартных резин на основе SKI-3 без волластонита (а), с не
модифицированным волластонитом (б), с волластонитом, модифицированным
ГДТМАБ (в) Таблица 2 - Плотность химически связанных цепей сетки
вулканизатов* на основе набухания в толуоле Наименование ингредиента,
содержащегося в стандартной резиновой смеси на основе SKI-3 Плотность
химически связанных цепей сетки, ν хим*10⁻⁴, г/см³ контроль 3,6 волластонит
3,2 волластонит-ГДТМАБ 3,5 *стандартная резиновая смесь на основе SKI-3
(состав представлен в табл. 1) В тоже время модификация поверхности
волластонита гексадецилтриметиламмоний бромидом (волластонит/ГДТМАБ)
приводит к увеличению стеклообразного модуля резин по сравнению с
резинами, содержащими не модифицированный волластонит (рис. 1, в), а также
температуры механического стеклования, как по сравнению с не
модифицированным волластонитом, так и с контрольным образцом. Это
указывает на рост совместимости волластонита, модифицированного
гексадецилтриметиламмоний бромидом, с каучуковой матрицей и эффективности
межфазных взаимодействий, что уменьшает молекулярную подвижность. Стоит
отметить, что при введении как модифицированного, так и не
модифицированного волластонита в рецептуру стандартных резин на основе
SKI-3, тангенс угла механических потерь при 0 0C увеличивается. Это, согласно
литературным данным [8], свидетельствует о том, что введение данного
наполнителя в рецептуру резин будет улучшать сцепление шин с мокрой
дорогой (табл. 3). Потери на качение [8], оценивают по тангенсу угла
механических потерь при температуре 60 °C. Как показали результаты наших
экспериментов, значения tg δ при 60 0C для контрольного и опытных образцов
практически равны (табл. 3). Это может свидетельствовать об одинаковом
характере работы шин при этой температуре. Таким образом, можно
предположить, что при введении волластонита (3 мас.ч. на 100 мас. ч каучука) в
рецептуру промышленных резиновых смесей для изготовления шин, будут
улучшаться их эксплуатационные свойства в летний и весенний/осенний период.

Таблица 3 - Гистерезисные характеристики вулканизатов* Тангенс угла механических потерь, $\text{tg}\delta$ Вулканизаты на основе СКИ-3* - волла-стонит** волластонит-ГДТМАБ** $\text{tg}\delta$ ($\nu=1$ Гц, 0 оС) 0,175 0,195 0,225 $\text{tg}\delta$ ($\nu=1$ Гц, 60 оС) 0,238 0,230 0,240 $\text{tg}\delta$ ($\nu=1$ Гц, - 20 оС) 0,248 0,290 0,320 *стандартная резиновая смесь на основе СКИ-3 (состав представлен в табл. 1) **содержание волластонит/или волластонит-ГДТМАБ) в резиновой смеси – 3 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука Выводы Методом динамического механического анализа установлено, что введение волластонита в рецептуру стандартной резиновой смеси на основе СКИ-3 приводит к уменьшению температуры механического стеклования и модуля упругости в стеклообразном состоянии, вследствие образования менее густой вулканизационной сетки резин. Показано, что при модификации волластонита гексадецилтриметиламмоний бромидом, температура механического стеклования возрастает как по сравнению с не модифицированным волластонитом, так и с контрольным образцом. При этом модуль упругости резин в стеклообразном состоянии увеличивается при модификации поверхности волластонита.