

Е. С. Ильичева, Е. М. Готлиб, Е. Н. Черезова,
Д. М. Сухорукова

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ВОЛЛАСТОНИТА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО ВЛИЯНИЯ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕЗИН НА ОСНОВЕ СКИ-3

Ключевые слова: волластонит, четвертичные аммонийные соли, модификация, адгезия.

Изучено влияние модификации поверхности волластонита четвертичными аммонийными солями на физико-механические и адгезионные свойства резин на основе СКИ-3. Установлено, что модификация поверхности волластонита способствует возрастанию адгезионной прочности между резиной и металлокордом. Выявлено, что гидрофобизация поверхности волластонита не оказывает значительного влияния на физико-механические характеристики резин.

Keywords: wollastonite, quaternary ammonium salts, modification, adhesion.

The effect of wollastonite surface modification by quaternary ammonium salts on the physical-mechanical and adhesive properties of rubber based on SCI-3 is studied. It's installed that the organomodified wollastonite surface contributes to increase the adhesive strength of rubber to metal contact. It's revealed that the hydrophobization of wollastonite surface shows no significant effect on the physical-mechanical properties of rubber.

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, алкилбензилдиметиламмоний хлоридом. При этом неорганические катионы (Na^+ или Ca^{2+}) замещают органическими, в частности, ионами алкиламмония [5].

Для расширения ассортимента (номенклатуры) природных экологичных модификаторов в ходе данной работы проведена модификация волластонита алкилбензилдиметиламмоний хлоридом, который наиболее часто 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.

Алкилбензилдиметиламмоний хлорид - Катамин АБ $\text{R}(\text{CH}_2)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}$, где R – смесь прямоцепных алкильных остатков C_{16} - C_{18} . ТУ 6-01-816-75

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.

$\text{N,N}'$ -Дифенилгуанидин ($\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3$). ГОСТ 40-80.

Технический углерод (ПМ-100). ГОСТ 7885-86.

Диафен ФП (N-изопропил-N'-фенил-парафенилендиамин) ТУ 2492-002-0576-1637-99.

Модификация волластонита проводилась путем перемешивания (скорость вращения мешалки 1500

об/мин) в круглодонной колбе 1% суспензии волластонита в дистиллированной воде с Катамином АБ в массовом соотношении волластонит:Катамин АБ= (1:0,2) при температуре 70-80 °С. Полученную суспензию выдерживали в течение суток для завершения процесса модификации поверхности волластонита, после чего центрифугировали для высаживания наполнителя. Выпавший в осадок наполнитель промывали на воронке Бюхнера дистиллированной водой, в количестве в 5 раз превышающем количество модифицированного волластонита. Полученный модифицированный волластонит сушили в течение суток в термошкафу при температуре 90 ± 5 °С.

Методом прерывисто-контактной атомно-силовой микроскопии на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode V фирмы Veeco исследовали образцы исходного волластонита и волластонита, модифицированного Катамином АБ.

Приготовление резиновой смеси осуществляли в смесительной приставке пластикордера «Grabender» согласно рецептуре [6] (табл. 1). Концентрацию волластонита варьировали в количестве 1, 3, 5 мас.ч. на 100 мас.ч. СКИ-3. 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.

Определение прочностных свойств резин проводили в соответствии с ГОСТ 270-75.

Определение прочности связи резина-корд проводили в соответствии с ГОСТ 14863-69.

Определение твердости по Шору проводили в соответствии с ГОСТ 264-75.

Определение эластичности по отскоку проводили в соответствии с ГОСТ 27110-86.

Прерывисто-контактная атомно-силовая микроскопия проводилась на сканирующем зондовом микроскопе MultiMode V фирмы Veeco. Препараты были приготовлены нанесением капли жидкости, содержащей частицы образца, на подложку из слюды с последующим осаждением на нее этих час-

тиц (взвесь частиц образца предварительно была обработана ультразвуком)

Результаты и их обсуждение

Образцы исходного волластонита и волластонита, модифицированного Катамином АБ исследовали методом прерывисто-контактной атомно-силовой микроскопии с целью установления влияния модификации на размер частиц волластонита. Как следует из результатов представленных (рис. 1 а, б) при модификации имеет место заметное уменьшение размера частиц наполнителя - волластонита. Средний размер частиц для не модифицированного волластонита 580-1200 нм. При модификации Катамином АБ размер частиц уменьшается до 180-750 нм.

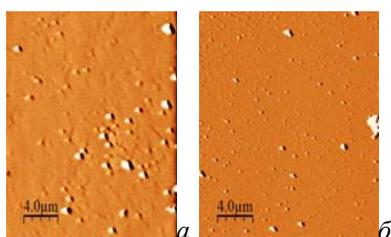


Рис. 1- Электронно-микроскопический снимок поверхности: а - исходного волластонита, б – волластонита, модифицированного Катамином АБ

Таблица 1 - Содержание ингредиентов резиновой смеси волластонитом и с волластонитом, модифицированным Катамином АБ, режим смешения и время ввода ингредиентов резиновой смеси

№ смеси	1 стадия 60 об/мин			Время ввода, мин
	Содержание ингредиента, %мас.			
СКИ – 3	70,13	69,16	68,21	0
Окись цинка	3,51	3,46	3,41	0
Стеариновая кислота	0,70	0,69	0,68	0
Волластонит или Волластонит /Катамин АБ	0,70	2,08	3,41	0
Тех. углерод ПМ-100	10,52	10,37	10,23	2
Выгрузка	-	-	-	5
	2 стадия 30 об/мин			
Маточная смесь	-	-	-	0
Сера	0,70	0,69	0,68	1,5
Альтакс	0,42	0,42	0,41	1,5
Дифенилгуанидин	2,10	2,07	2,05	1,5
Диафен ФП	0,70	0,69	0,68	1,5
Выгрузка	-	-	-	2

Интересно отметить, что органомодификация поверхности волластонита практически не сказывается на условной прочности при разрыве резин. При этом концентрационная зависимость относительного удлинения при разрыве модифицированного и не модифи-

цированного волластонита (табл. 2) имеет одинаковый характер. Так относительное удлинение при разрыве максимально возрастает при содержании 3 мас. ч. наполнителя, а сопротивление резин раздиру остается на уровне контрольного образца.

Таблица 2 - Физико-механические показатели вулканизатов

Количество модификатора*	Условная прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Сопротивление раздиру, МПа
-	24,24	514	43,3
1 мас.ч. волластонит	23,00	540	43,0
3 мас.ч. волластонит	22,81	590	44,1
5 мас.ч. волластонит	21,50	580	43,2
1 мас.ч. волластонит-Катамин АБ	23,20	543	47,0
3 мас.ч волластонит-Катамин АБ	25,30	600	42,0
5 мас.ч. волластонит-Катамин АБ	21,30	588	44,4

* Стандартная резиновая смесь на основе СКИ-3, состав указан в табл. 1. ($T_{вулк}=151^{\circ}C$)

Таблица 3 - Адгезионная прочность, твердость по Шору, эластичность по отскоку резин, содержащих волластонит-Катамин АБ

Количество модификатора*	Адгезия, Н	Эластичность по отскоку	Твердость по Шору, усл. ед.
-	8,5	46,0	62,5
1 мас. ч. волластонит	8,5	49,0	59,0
3 мас. ч. волластонит	9,1	54,0	58,5
5 мас. ч. волластонит	9,5	55,0	57,3
1 мас.ч. волластонит-Катамин АБ	13,0	48,0	59,0
3 мас.ч волластонит-Катамин АБ	13,3	53,0	59
5 мас.ч. волластонит-Катамин АБ	12,0	55,0	56,2

* Стандартная резиновая смесь на основе СКИ-3, состав указан в табл. 1. ($T_{вулк}=151^{\circ}C$).

Адгезионная прочность контакта резина-металлокорд, которая очень важна при применении СКИ в резинах для изготовления шин, при введении органомодифицированного волластонита значительно возрастает, что может быть связано как с

полярностью самого наполнителя, так и с его гидрофобизацией, которая обеспечивает лучшую совместимость каучука с наполнителем. Эластичность по отскоку при введении волластонита во всех случаях возрастает.

Вывод

Методом прерывисто-контактной атомной силовой микроскопии установлено, что размер частиц модифицированного волластонита уменьшается в 1,5-3 раза по сравнению с не модифицированным волластонитом.

Определено, что гидрофобизация поверхности волластонита не сказывается на физико-механических характеристиках резин. Так условная прочность при разрыве резин остается практически на уровне контрольного образца, при этом относительное удлинение и эластичность по отскоку резин как при введении органомодифицированного так и не модифицированного волластонита возрастает максимально на 17% и 20 % соответственно.

Выявлено, что адгезионная прочность контакта резина-металлокорд возрастает максимально на 40 % для резин содержащих органомодифицированный волластонит по сравнению с не модифицированным.

Литература

[1] Чвалун С.Н. Полимер-силикатные нанокompозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией *in situ* / С.Н.Чвалун, Л.А.Новокшенова, А.П.Коробко, П.Н.Бревинов

// Журнал Рос.хим. общества им.Д.И.Менделеева.- 2008. –т.ЛII №5. – С.52-53

- [2] Ибрагимов, М.А. Силоксановые резины, модифицированные органоглиной на основе монтмориллонита: дис. ... канд. техн. наук: / М.А. Ибрагимов. – Казань, 2010. – 187 с.
- [3] Нигматуллина, А.И. Динамический термоэластопласт на основе бутадиен-нитрильного каучука и полипропилена, модифицированный слоистым силикатом: дис. ... канд. техн. наук: / А.И. Нигматуллина. – Казань, 2010. – 174 с.
- [4] Готлиб, Е.М. Нанокompозиты на основе полиолефинов и каучуков со слоистыми силикатами: учеб. пособие для вузов / Е.М. Готлиб, С.И. Вольфсон, С.В. Наумов, М.А. Ибрагимов, Е.С. Ильичева; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2012. – 104 с.
- [5] Ильичева, Е.С. Влияние способа введения модифицированного волластонита на структуру резин на основе СКИ-3 / Е.С. Ильичева, Е.М. Готлиб, О.Л. Фиговский, А.А. Мокеев, С.В. Наумов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. - № 15. - С. 141-146.
- [6] Захарченко, П.И. Справочник резинщика. Материалы резинового производства / П.И. Захарченко, Ф.И. Яшунской, В.Ф. Евстратова, П.Н. Орловского. – М.: Химия, 1971. – 608 с.

© Е. С. Ильичева – асп. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, curls888@rambler.ru; Е. М. Готлиб – д-р техн. наук, проф. той же кафедры, egotlib@yandex.ru; Е. Н. Черезова – д-р хим. наук, проф. той же кафедры, cherezove@rambler.ru; Д. М. Сухорукова – студ. КНИТУ.