

Е. С. Ильичева, Е. М. Готлиб

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА РЕЗИН НА ОСНОВЕ СКИ-3, НАПОЛНЕННОГО ВОЛЛАСТОНИТОМ

Ключевые слова: волластонит, четвертичные аммонийные соли, модификация, температура механического стеклования, стеклообразный модуль упругости, резины.

Изучено влияние модификации поверхности волластонита представителем четвертичной аммонийной соли – гексадецилтриметиламмоний бромидом на температуру механического стеклования и модуль упругости в стеклообразном состоянии стандартных резин на основе изопренового каучука. Установлено, что введение в стандартную резиновую смесь на основе изопренового каучука волластонита, модифицированного гексадецилтриметиламмоний бромидом способствует увеличению температуры механического стеклования и модуля упругости в стеклообразном состоянии по сравнению с введением не модифицированного волластонита.

Keywords: wollastonite, quaternary ammonium salts, modification, glass transition temperature, glassy modulus of elasticity, rubber mixtures.

The effect of surface modification of wollastonite by quaternary ammonium salt - hexadecyltrimethylammonium bromide on the glass transition temperature and glassy modulus of elasticity in the standard mixtures based on isoprene rubber was investigated. It was established, that filling by wollastonite, modified hexadecyltrimethylammonium bromide, increases the glass transition temperature and glassy modulus of standard mixtures based on isoprene rubber as compared to non modified wollastonite.

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, гексадецилтриметиламмоний 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 не полярным 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-парафенилендиамин) 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 «Bra-bender» 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 вулка-

низационной 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 °C)
СКИ-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 °C)
Маточная смесь	-
Альтакс	1
ДФГ	3
Сера	1

*Вулканизацию осуществляли в течение 20 минут при T=151 °C

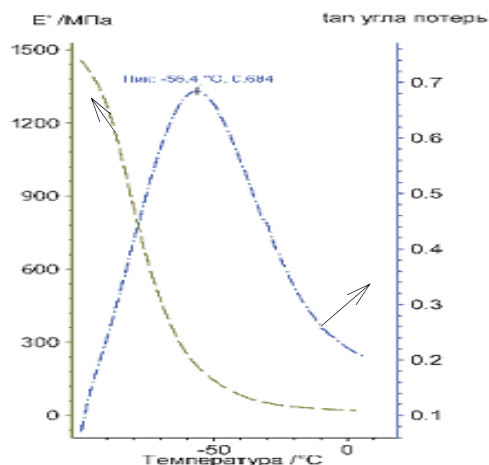
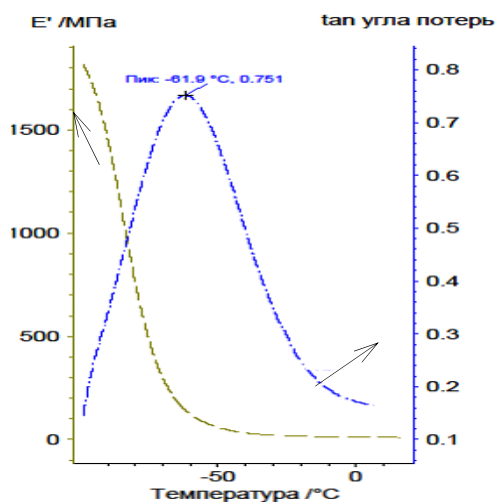


Рис. 1 - Температурная зависимости тангенса угла механических потерь и модуля упругости стандартных резин на основе СКИ-3 без волластонита (а), с не модифицированным волластонитом (б), с волластонитом, модифицированным ГДТМАБ (в)

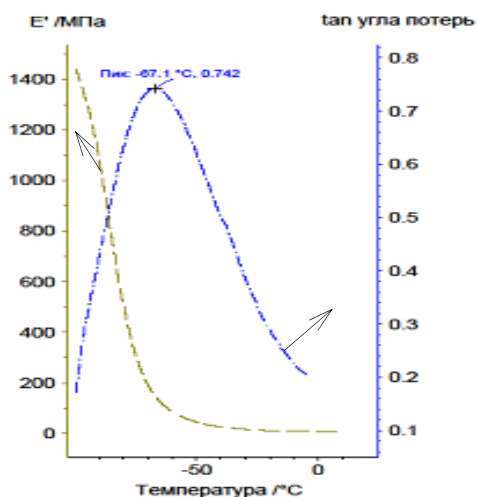
Таблица 2 - Плотность химически связанных цепей сетки вулканизаторов* на основе набухания в толуоле

Наименование ингредиента, содержащегося в стандартной резиновой смеси на основе СКИ-3	Плотность химически связанных цепей сетки, $\nu_{\text{хим}} \cdot 10^{-4}, \text{г/см}^3$
контроль	3,6
волластонит	3,2
волластонит-ГДТМАБ	3,5

*стандартная резиновая смесь на основе СКИ-3 (состав представлен в табл. 1)



а



б

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 СКИ-3, тангенс угла механических потерь при 0 °C 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 °С. Как показали результаты наших экспериментов, значения $tg\delta$ при 60 °С 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, $tg\delta$	Вулканизаты на основе СКИ-3*		
	-	волластонит**	волластонит-ГДТМАБ**
$tg\delta$ ($\nu=1$ Гц, 0 °С)	0,175	0,195	0,225
$tg\delta$ ($\nu=1$ Гц, 60 °С)	0,238	0,230	0,240
$tg\delta$ ($\nu=1$ Гц, - 20 °С)	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 сравне-

нию с не модифицированным волластонитом, так и с контрольным образцом. При этом модуль упругости резин в стеклообразном состоянии увеличивается при модификации поверхности волластонита.

Литература

- [1] Чвалун С.Н. Полимер-силикатные нанокомпозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией *in situ* / С.Н.Чвалун, Л.А.Новокшенова, А.П.Коробко, П.Н.Бревнов // 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. Нанокомпозиты 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 Казанского государственного технологического университета. – 2011. - № 15. - С. 141-146.
- [6] Ильичева, Е.С. Гидрофобизация поверхности волластонита и изучение его влияния на эксплуатационные свойства резин на основе СКИ-3 // Е.С. Ильичева, Е.М. Готлиб, Е.Н. Черезова, Д.М. Сухорукова // Вестник Казанского государственного технологического университета. – 2012. – № 20. – С. 137-140.
- [7] 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.
- [8] Пичугин, А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин / А.М. Пичугин. – М.: Машиностроение, 2008. – 383 с.