

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. Акилбензилдиметиламмоний хлорид - Катамин АБ $\text{R}(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, 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. 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-пара-фенилендиамин) 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 «Brabender» 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 частиц (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.

а б 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	2	3	Время ввода, мин	1 стадия
60 об/мин	Ингредиент	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
0	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 модифицированного 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
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. (Твулк=1510С) 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. (Твулк=1510С).

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.