

Л. Р. Маннапова, А. Д. Хусаинов, Е. Н. Черезова, А. Г. Лиакумович,
Е. В. Удоратина, Т. П. Щербакова, А. В. Кучин

ВЛИЯНИЕ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МОДИФИКАТОРА НА ТЕРМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ СКИ-3 И КОГЕЗИОННУЮ ПРОЧНОСТЬ РЕЗИН НА ЕГО ОСНОВЕ

Ключевые слова: лигноцеллюлозный модификатор, когезионные свойства.

Проведена оценка термостабильности каучука СКИ-3 и когезионных свойств резины на основе СКИ-3, содержащей модифицированную лигноцеллюлозу. Анализ термогравиметрических кривых показал, что введение модификатора мало отражается на температуре начала потери массы каучуком, однако скорость потери массы снижается.

Keywords: lignocellulosic modifier, cohesion properties.

The estimation of thermostability of rubber of SKI-3 and cohesive properties of rubber is conducted on the basis of SKI-3, containing modified lignocellulose. The analysis of thermogravimetric curves showed that introduction of the modifier is a little reflected in temperature of the beginning of loss of weight by rubber, however speed of loss of weight decreases.

Введение

Задача ресурсосбережения является одной из приоритетных для всех отраслей промышленности. Это в полной мере относится к деревообрабатывающей отрасли и предусматривает, в первую очередь, поиск направлений наукоемкого применения образующихся отходов. Одним из самых крупных промышленных отходов деревообрабатывающей промышленности является лигноцеллюлоза. В этой связи разработка путей ее использования является задачей актуальной. В ряде литературных источников имеются сведения о том, что лигнин может выполнять функцию термостабилизатора каучуков и модификатора резины, способного повышать ее когезионные свойства [1].

Экспериментальная часть

В ходе данной работы проведена оценка термостабильности каучука СКИ-3 и когезионных свойств резины на основе СКИ-3, содержащей модифицированную лигноцеллюлозу.

Лигноцеллюлозные материалы представляют собой тонкодисперсные или коротковолокнистые продукты, полученные методом частичной гидролитической деструкции водными растворами минеральных кислот древесных полуфабрикатов, а именно технической целлюлозы и древесной массы, производимых в результате основного технологического процесса переработки древесного сырья на целлюлозно-бумажных предприятиях [2, 3]. В их состав входят, в основном, фрагменты макромолекул целлюлозы, обогащенные функциональными группами лигнинной составляющей. Применяемые в качестве модификатора каучука образцы отличались содержанием лигнина и степенью полимеризации целлюлозы (табл. 1).

Оценка термостабильности каучука проведена методом ДТГА. Смешение ингредиентов производили в закрытом резиномесителе фирмы «Брабендер» W50 Е. Термогравиметрический анализ проводился на приборе STA 6000 в температурном интервале от 20 до 550 °С при скорости нагрева

3°С/мин. Критериями термостабильности служили общепринятые параметры: температура начала потери массы полимером ($T_{н.п.м.}$) и температура потери 5% массы образцом ($T_{5\%}$).

Таблица 1 – Характеристики лигноцеллюлозных образцов

№ образца	Степень полимеризации	Содержание лигнина, %	Фракция с размером частиц, мкм	Содержание карбоксильных групп, %	Содержание карбонильных групп, %
1*	90	25	100	0,68	0,44
2**	100	2	100	0,27	0,12
3***	180	0,06	100	0,11	0,04

* ЛЦП_ТММ - лигноцеллюлозный порошок на основе термомеханической древесной массы, получен гидролитической обработкой сырья 10 %-ным раствором серной кислоты

** ПЦ_небел - порошковая целлюлоза на основе небеленой лиственной целлюлозы, получена гидролитической обработкой сырья 10 %-ным раствором азотной кислоты

*** ПЦ_белен порошковая целлюлоза на основе беленой лиственной целлюлозы, получена гидролитической обработкой сырья 10 %-ным раствором соляной кислоты.

Таблица 2 – Данные термогравиметрического анализа образцов СКИ-3, содержащих исследуемые добавки (содержание добавки составило 5 мас.ч.)

№ образца	Показатель	
	$T_{н.п.м.}$	$T_{5\%}$
1	305	320
2	305	315
3	303	320
Без добавки	302	305

Анализ термогравиметрических кривых (таблица 2) показал, что введение модификатора мало отражается на температуре начала потери массы каучуком, однако скорость потери массы снижается.

Для определения когезионной прочности резин были подготовлены стандартные смеси в соответствии с рецептурой, приведенной в табл. 3. После вылежки при комнатной температуре в течение 24 часов с момента приготовления, образцы вулканизовали при 100°C в течение 10 мин. и подвергли испытаниям в соответствии с ГОСТ [4]. Для всех модифицированных образцов при увеличении содержания добавки до 1,5 мас.ч. наблюдалось возрастание когезионной прочности. При дальнейшем увеличении количества модификатора, данный показатель уменьшался, что может быть связано с его ограниченной совместимостью с каучуком.

Таблица 3 - Состав резиновой смеси

Ингредиент	Содержание ингредиента, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука
СКИ-3	100,0
Сера	1,0
Альтакс	1,0
ДФГ	3,0
Стеариновая кислота	1,0
Оксид цинка	5,0
Неозон «Д»	0,6
ТУК-354	40,0
Лигноцеллюлозный модификатор	0,5-2

При этом смесь, содержащая наиболее лигнифицированный целлюлозный модификатор ЛЦП_ТММ, характеризовалась более высокими значениями когезионной прочности. Максимально значение когезионной прочности (рис. 1, кривая 1) возрастало в 5 раз.

Надо отметить, что данная модифицирующая добавка характеризуется большим количеством функциональных групп, по сравнению с другими исследуемыми образцами целлюлозы: карбоксильных групп больше в 1.5-6.2 раза, карбонильных – в 3.6-11 раз (табл. 1). Вероятно, наличие

активных функциональных групп в модификаторе приводит к образованию химических связей между компонентами смеси резины, что способствует повышению прочностных характеристик резиновой смеси. Данный вывод не противоречит общепринятым представлениям о природе когезионной прочности.

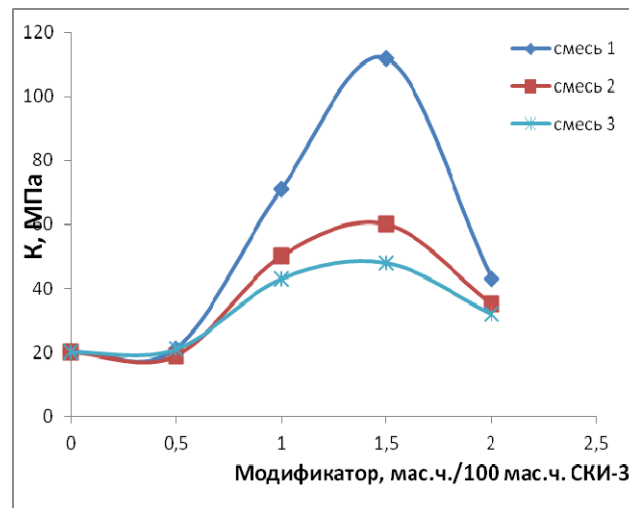


Рис. 1 – Влияние количества модификатора на когезионную прочность (К) резиновой смеси. Модификатор: 1- ЛЦП-ТММ; 2- ПЦ-небел.; 3 – ПЦ-бел

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что степень полимеризации лигноцеллюлозных добавок не оказывает существенного влияния на когезионные свойства резины, в то время как количество лигнина в модификаторе оказывает существенное влияние на когезионную прочность резины.

Литература

1. Арбузов В.В. Композиционные материалы из лигнинных веществ. М.: Экология, 1991. 208с.
2. Кучин А. В., Демин В. А., Сазонов М. В., Попов А. В. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. Патент РФ 2163945. Оpubл. 2001.
3. Щербакова Т. П., Котельникова Н. Е., Быховцова Ю. В. Сравнительное изучение образцов порошковой и микрокристаллической целлюлозы различного природного происхождения. Физико-химические характеристики // Химия растительного сырья. -2011. - № 3. - С. 31 – 40.
4. ГОСТ 269-66

© Л. Р. Маннапова - магистр КНИТУ, mannapulka@mail.ru; А. Д. Хусаннов – канд. техн. наук, доц. КНИТУ; Е. Н. Черезова – д-р хим. наук, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, cherezove@rambler.ru; А. Г. Ликумович – д-р техн. наук, проф. той же кафедры; Е. В. Удоратина - канд. хим. наук, зав. лаб. химии растительных полимеров Института химии Коми НЦ УрО РАН, udoratina-ev@chemi.komisc.ru; Т. П. Щербакова - канд. хим. наук, науч. сотр. той же лаборатории, sher.taty@mail.ru; А. В. Кучин – дир. Института химии Коми НЦ УрО РАН, kutchin-av@chemi.komisc.ru.