

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

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ДОБАВОК НА КОМПЛЕКС СВОЙСТВ РЕЗИН НА ОСНОВЕ ПОЛИИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА СКИ-3

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, cohesive internals.

The estimation of thermostability of rubber of SKI-3 and cohesive properties of rubber is conducted on the basis of SKI-3, containing modified lignocellyulozu. 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

Для придания резинам требуемых физико-механических показателей широко используются специальные добавки-модификаторы. В частности при создании полимерных материалов с высокой адгезионной прочностью применяют модификаторы, содержащие полярные группы и атомы [1,2,3]. Указанным требованиям отвечают такие полуфабрикаты и отходы деревообрабатывающей промышленности, как целлюлоза, лигнин, которые содержат значительное количество карбонильных, эфирных, спиртовых групп.

Вопросам использования целлюлозы в составе полимерных материалов посвящено достаточно большое количество исследований [4,5]. Однако до настоящего времени используется не более 35% отходов деревообрабатывающей промышленности. Поэтому поиск путей эффективного их применения определяется не только экономической, но и экологической целесообразностью.

Ранее нами было показано, что модифицированная лигноцеллюлоза в составе резины на основе СКИ-3 позволяет повысить ее когезионные свойства [6], а продукты пиролиза лигнина способны оказать стабилизирующее действие на свойства полимера [7,8].

В ходе данного исследования проведено изучение влияния ряда модифицированных лигноцеллюлозных продуктов различного состава на адгезионную прочность контакта резина-металлокорд и комплекс физико-механических свойств резин.

Экспериментальная часть

Лигноцеллюлозные образцы представляют собой тонкодисперсные или коротковолокнистые продукты, полученные методом частичной гидролитической деструкции водными растворами минеральных кислот древесных и травянистых полуфабрикатов, а именно технической целлюлозы, производимой в результате основного технологического процесса переработки древесного сырья на целлюлозно-бумажных предприятиях [9,10] и травянистой

целлюлозы, полученной в лабораторном автоклаве [10]. Применяемые в качестве модификатора резин образцы отличались содержанием лигнина и степенью полимеризации целлюлозы (табл. 1).

Таблица 1 – Характеристики модификаторов

№ образ-ца	Сте-пень поли-ме-риза-ции	Со-дер-жание лиг-нина, %	Раз-мер час-тиц, мкм	Со-дер-жа-ние карбо-кисиль-ных групп, %	Со-дер-жа-ние карбо-ниль-ных групп, %
ПЦ-1*	300	4,10		0,86	3,0
ПЦ-2**	100	2,00	100	0,27	0,12
ПЦ-3***	180	0,06	100	0,11	0,04

*ПЦ-1 лигноцеллюлозный порошок на основе травянистых растений (льна), получен гидролитической обработкой азотной кислотой [11].

** ПЦ-2 - порошковая целлюлоза на основе небеленой лиственной целлюлозы, получена гидролитической обработкой сырья 10 %-ным раствором азотной кислоты [12].

*** ПЦ-3 порошковая целлюлоза на основе беленой лиственной целлюлозы, получена гидролитической обработкой сырья 10 %-ным раствором соляной кислоты [9].

Смешение ингредиентов резиновой смеси производили в закрытом резиносмесителе фирмы «Брабендер» W50 E. Резиновую смесь готовили на основе каучука СКИ-3 по стандартной рецептуре с введением модификаторов в количестве 0,5-2 мас.ч. (табл. 2). Температура смешения составляла 70⁰С, время смешения - 7 минут. Распределение модификаторов в резиновых смесях происходило гомогенно без технологических затруднений.

Вулканизационные свойства резиновых смесей определяли на виброреометре «Монсанто-100S». Вулканизацию резиновых смесей проводили в гидравлическом прессе ВП 400-100 2Э с электрообог-

ревом плит компрессионным методом при 151° С в течение 20 минут.

Таблица 2 - Содержание ингредиентов резиновой смеси

Ингредиент	Содержание, мас.ч. на 100 мас.ч. СКИ-3	ГОСТ, ТУ
СКИ-3	100,0	ГОСТ 14925-79
Сера	1,0	ГОСТ 127-93
Дибензтиазо-лилдиисульфид	1,0	ГОСТ 7087-75
N,N'-Дифенилгуанидин	3,0	ТУ 6.14996-76
Стеариновая кислота	1,0	ГОСТ 23239-78
Оксид цинка	5,0	ГОСТ 202-84,
Неозон Д	0,6	ГОСТ 39-66
Технический углерод К-354	40,0	ГОСТ 7885
Модификатор	0-2	

На полученных вулканизатах оценивали адгезионные свойства резин согласно ГОСТ 14863-69 с использованием прибора РМИ-250 при скорости растяжения образцов 50 мм/мин. Для испытаний использовали Н-метод выдергивания металлокорда 4Л15 из массы резины.

Испытания физико-механических свойств вулканизатов проводились в соответствии с действующими ГОСТ 270-75.

Обсуждение результатов

Анализ данных вулканизационных характеристик (табл. 3) показал, что существенного влияния на процесс вулканизации исследуемые добавки не оказывают. На основе показателей (t_{90}) оптимальным временем вулканизации для всех резиновых смесей приняли время равное 10 мин.

Таблица 3 – Результаты испытаний на реометре «Монсанто» резиновых смесей (151° С)

Количество модификатора, мас.ч. на 100 мас.ч. СКИ-3	0,5	1	1,5	2
Реометрический параметр	ПЦ-1-лен			
$M_{мин}$, дН·м	25	23	22	21
$M_{макс}$, дН·м	43	35	48	38
t_{90} , мин	7	8	8	7
	ПЦ-2			
$M_{мин}$, дН·м	23	22	22	21
$M_{макс}$, дН·м	45	47	44	42,5
t_{90} , мин	7	7	8	8
	ПЦ-3			
$M_{мин}$, дН·м	22	22	24	25
$M_{макс}$, дН·м	41	47	43	42
t_{90} , мин	7	7	6	6

Результаты испытаний показали, что при повышении содержания модификатора происходит повышение адгезионной прочности крепления резины к корду (рис. 1).

Зафиксированные изменения прочности при разрыве для резин с содержанием различных модификаторов указывают, что повышение их дозировки ведет к повышению прочности при разрыве от 13 до 20 МПа, что является высоким показателем для стандартных резиновых смесей на основе полиизопренового каучука (рис. 2).

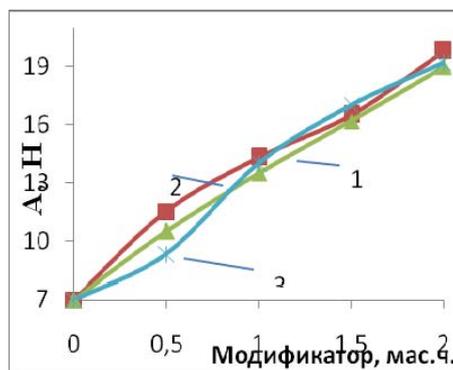


Рис. 1 – Влияние дозировки модификаторов на адгезионную прочность соединения резина – металлокорд. Модификатор: 1 - ПЦ-1; 2 - ПЦ-2; 3 - ПЦ-3

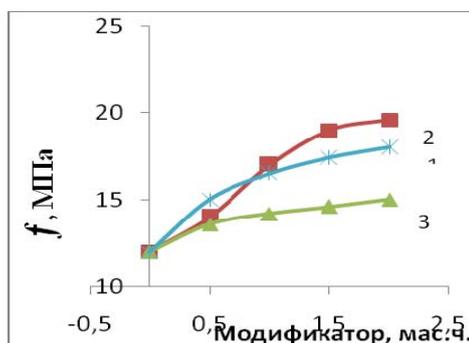


Рис. 2 – Влияние количества модификатора на условную прочность резины при разрыве (f). Модификатор: 1 - ПЦ-1; 2 - ПЦ-2; 3 - ПЦ-3

Эластичность (по отскоку) образцов (рис. 3) при повышении количества модификатора снижается. Общий уровень эластичности по отскоку лежит в пределах от 42 до 50 %.

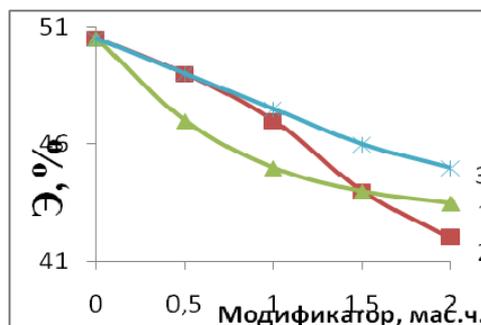


Рис. 3 – Влияние количества модификатора на эластичность (Э) резины. Модификатор: 1 - ПЦ-1; 2 - ПЦ-2; 3 - ПЦ-3

Одновременно растет показатель твердости образцов, что согласуется с классическими представлениями о густоте вулканизационной сетки резин (рис.4).

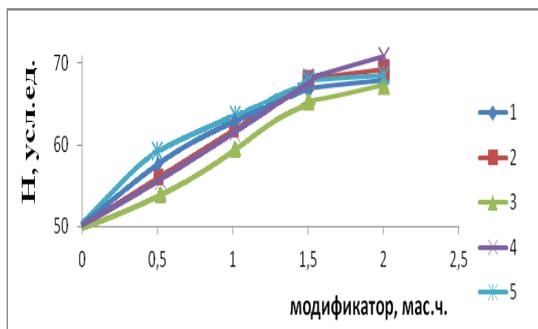


Рис. 4 – Влияние количества модификатора на твердость (Н) резины. Модификатор: 1- ПЦ-1; 2- ПЦ-2; 3-ПЦ-3

Выводы

Установлено, что введение в резиновую композицию модифицирующих добавок на основе технической целлюлозы до 2 мас.ч. на 100 мас.ч. СКИ-3 мало отражается на вулканизационных характеристиках резиновых смесей.

Зафиксировано увеличение показателя адгезии к металлокорду на 30 - 40 % при введении модификатора в количестве 2 мас.ч.

Прочность резины при разрыве и раздире, а также относительное остаточное удлинение при увеличении количества модификатора до 2 мас.ч. возрастают практически линейно.

Повышение дозировки модификатора снижает эластичность по отскоку и увеличивает твердость резин.

Рекомендовано использование вышеперечисленных модификаторов в резиновых смесях, в качестве добавок для улучшения общего комплекса физико-механических характеристик резин. Существенных отличий между исследованными модификаторами во влиянии на свойства резин не отмечено.

Литература

- Ильичева, Е.С. Действие высокомолекулярных модификаторов с привитыми ангидридными заместителями на физико-механические характеристики резин на основе СКИ-3/ Е.С. Ильичева, А.Д. Хусаинов, Е.Н. Черезова // Известия высших учебных заведений Химия и химическая технология. 2010.- Т. 53.- № 6.- С.70-73.
- Гирфанова, Э.Н. Изучение эффективности действия олигомерных добавок полифункционального назначения,

полученных на основе простого полиэфира Э.Н. Гирфанова, С.Е. Митрофанова, Е.Н. Черезова //Журнал прикладной химии.- 2007.- Т.80.- Вып.8.- С.1361-1364.

- Файзулдинов, М.М. Технологические активные добавки для шинных резин Файзулдинов М.М., Цыганова М.Е., Рахматуллина А.П., Ликумович А.Г.// Вестник Казанского технологического университета. 2012.-№20. С.161-163
- Арбузов, В.В. Композиционные материалы из лигнинных веществ / В.В.Арбузов. - М.: Экология, 1991. – 208 с.
- Онищенко З.В., Савельева М.Б., Блох Г.А. Пути и перспективы использования лигнина в производстве резиновых изделий (обзорная информ.) / ЦНИИИТЭИННП. - М., 1983. – 65 с.
- Маннапова, Л.Р. Влияние лигноцеллюлозного модификатора на термическую стойкость СКИ-3 и когезионную прочность резин на его основе Л.Р. Маннапова, А.Д. Хусаинов, Е.Н. Черезова, А.Г. Ликумович, Е.В. Удоратина, Т.П. Щербакова, А.В. Кучин // Вестник Казанского технологического университета. 2012.-№16. С.109-111.
- Шальминова, Д.П. Фенольные продукты радиационно-термического разложения лигнина как ингибиторы термополимеризации стирола Д.П. Шальминова, Е.Н. Черезова, А.В. Пономарев, И.Г. Тананаев// Химия высоких энергий.- 2008.- Т.42.- №5.- С.388-392.
- Shalyminova, D.P. Phenolic Products of Radiation-Thermal Degradation of Lignin as Inhibitors for Thermal Polymerization of Styrene / D.P. Shalyminova, E.N. Cherezova, A.V. Ponomarev, I.G. Tananaev// *High Energy Chemistry*/- 2008/- Vol. 42/- No. 5/- pp. 342-345.
- Кучин А.В., Демин В.А., Сазонов М.В., Попов А.В. Способ получения микрокристаллической целлюлозы. Патент РФ 2163945. Оpubл. 2001.
- Shcherbakova T. P., Kotelnikova N. E., Bykhovtseva Yu. V. Comparative study of powdered and microcrystalline cellulose samples of a various natural origins: Physical and chemical characteristics // Russian Journal of Bioorganic Chemistry. - December 2012, Volume 38, Issue 7. - pp 689-696.
- Щербакова Т.П. Утилизация отходов льноперерабатывающей промышленности /Тезисы докладов 4-ой Санкт-Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «современные проблемы науки о полимерах», Санкт-Петербург, 2008, с. 42.
- Будаева В.В., Скиба Е.А., Золотухин В.Н., Макарова Е.И., Сакович Г.В., Удоратина Е.В., Кучин А.В. Результаты гидролиза лигноцеллюлозных материалов различными ферментными препаратами // Тезисы V Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья», Барнаул. 24-26 апреля. - 2012 г. - С.53-55.

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