

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

Степень полимеризации	Содержание лигнина, %	Раз-мер час-тиц, мкм	Содержание карбо-ксий-ных групп, %	Содержание карбо-ниль-ных групп, %
ПЦ-1*	300	4,10	0,86	3,0
ПЦ-2**	100	2,00	100	0,27
ПЦ-3***	180	0,06	100	0,11

\*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 электрообогревом 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-лилдисульфид	1,0 ГОСТ 7087-75
N,N'-Дифе-нилгуанидин	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 (t90) 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	25	23	22	21
M макс, дН·м	43	35	48	38	
t90, мин	7	8	8	7	
ПЦ-2	M мин	23	22	22	21
M макс, дН·м	45	47	44	42.5	
t90, мин	7	7	8	8	
ПЦ-3	M мин	22	22	24	25
M макс, дН·м	41	47	43	42	
t90, 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.