

ПОРОШКОВЫЕ ПРОМОТОРЫ АДГЕЗИИ РЕЗИН НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

© 2024 г. Л. А. Кувшинова^{1,*}, Е. В. Удоратина¹, Ю. С. Карасева^{2,**},
Е. Н. Черезова², А. А. Лобинский³

¹ Институт химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук,
Сыктывкар, 167000 Россия

² Казанский национальный исследовательский технологический университет,
Казань, 420015 Россия

³ Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: fragl74@mail.ru; **e-mail: karaseva_j@mail.ru

Поступило в редакцию 1 октября 2024 г.

После доработки 24 октября 2024 г.

Принято к печати 26 октября 2024 г.

Получены порошковые модификаторы – промоторы адгезии резин на основе гидролизного лигнина в результате его обработки в модифицирующей системе $TiCl_4$ в C_6H_{14} . Определены физико-химические свойства полученных продуктов: насыпная плотность, содержание $Ti(IV)$, карбонильных, карбоксильных групп и кислотонерастворимого лигнина. Изучено влияние порошковых модификаторов, введенных в резиновые смеси в количестве до 5 мас. ч. на 100 мас. ч. бутадиен- α -метилстирольного каучука СКМС-30 АРКМ-15, на кинетические параметры вулканизации и физико-механические свойства резин. Выявлено, что введение в рецептуру резиновой смеси исследуемых порошковых модификаторов позволяет повысить прочность связи на границе раздела резина–латунированный металлокорд 4Л15 в 2–3 раза.

Ключевые слова: гидролизный лигнин, тетрахлорид титана, модификатор резин, вулканизат, адгезия, металлокорд

DOI: 10.31857/S00444460X24070085, **EDN:** SLNКАА

ВВЕДЕНИЕ

Лигнин является одним из важных биополимерных компонентов древесных и травянистых растений. Он выполняет защитную функцию, обеспечивая растениям механическую прочность, устойчивость, регулируя водопроницаемость [1]. В процессе химической переработки растительного сырья ежегодно извлекают более 50 миллионов тонн лигнина в качестве крупнотоннажного производственного отхода. Только около 2% этой массы находит применение в различных целях [2]. Невостребованный извлеченный лигнин, накапливаясь годами на полигонах, в отведенных лигнохранилищах,

создает экологическую проблему для близлежащих территорий, загрязняя почву и водные ресурсы [3].

Одной из разновидностей технических лигнинов является гидролизный лигнин, который представляет собой остаточный компонент от гидролиза полисахаридной части растительного сырья. Он характеризуется низкой реакционной способностью, значительной полидисперсностью частиц, имеет развитую систему микро- и макропор, не растворяется в щелочных растворах и полярных растворителях, отличается низкими величинами плотности (1.25–1.45 г/см³) и теплопроводности, а также способностью не набухать в воде [2, 4]. Согласно литературным данным [5, 6] в его составе

присутствуют не подвергшиеся гидролизу полисахариды (15–30%), остаточные моносахариды (2–10%), вещества лигноуминового комплекса (5–15%), зольность составляет от 2 до 10%.

В настоящее время предпринимаются попытки эффективного использования отходов лигнина в составе различных полимерных матриц для создания экологически чистых, высокоэффективных, частично или полностью биоразлагаемых композитов [7, 8]. Немодифицированный лигнин добавляют в полимерную матрицу для улучшения свойств композитов в качестве пластификаторов, стабилизаторов, отвердителей, связующих, антиоксидантов, антипирена, усилителя текучести, а также в качестве покрывающих агентов, поверхностно-активных веществ, смазок, суперабсорбирующих гидрогелей и др. [7–10].

Известно, что введение лигнина в полимерные композиты способствует образованию защитного поверхностного слоя, который способен уменьшить диффузию кислорода в объем полимера [11]. Присутствие лигнина, выступающего в качестве промотора адгезии между гидрофобной полимерной матрицей на основе полимолочной кислоты и гидрофильными армирующими целлюлозными волокнами, способствует укреплению волоконно-матричного интерфейса и улучшению механических свойств композита [12]. Гидролизный лигнин может применяться в качестве связующего при получении древесных композитов, а также в качестве армирующего компонента метакрилатной смолы [13, 14].

Кроме того, гидролизный лигнин можно использовать в качестве армирующего материала в резиновой промышленности [15]. Введение лигнина в матрицу бутадиен-стирольного каучука в качестве армирующего компонента способствует улучшению ее механических свойств [16]. По сравнению с углеродной сажей лигнин позволяет достичь достаточно высокой прочности на разрыв вулканизатов на основе бутадиен-стирольного каучука [17]. Авторы работы [10] показали, что лигнин, добавляемый в матрицу этиленпропиленового каучука, может эффективно повышать механические и эксплуатационные свойства резин, что позволит увеличить его востребованность.

Известно, что основными функциональными группами лигнина являются ароматические кольца, НО-группы (алифатические и фенольные). Для

расширения функциональных возможностей лигнина часто требуется дополнительное химическое модифицирование его основной цепи. Оно приведет к частичному разрушению прочных внутри- и межмолекулярных связей с целенаправленным образованием новых реакционноспособных функциональных групп, которые улучшат совместимость модифицированного лигнина с другими полимерами [18]. Это позволит увеличить количество вводимого в полимерную матрицу лигнина, замещая синтетические добавки, и тем самым снизить стоимость получаемого композита за счет переработки биоорганических отходов с низкой востребованностью.

Ранее нами было установлено, что модифицированные соединениями титана лигноцеллюлозные модификаторы резин, полученные на основе макулатурного картона в результате воздействия $TiCl_4$ в C_6H_{14} , могут быть использованы в качестве промоторов адгезии с дополнительными стабилизирующими свойствами [19]. Исследование свойств резин, включающих в качестве модификатора гидролизный лигнин, подвергшийся аналогичной обработке в модифицирующей системе $TiCl_4$ в C_6H_{14} , позволит выявить преимущества и недостатки применения полученных продуктов по сравнению с исходным гидролизным лигнином.

Целью работы является изучение влияния системы $TiCl_4$ в C_6H_{14} на свойства гидролизного лигнина, сравнительная оценка физико-механических характеристик вулканизатов на основе синтетического бутадиен- α -метилстирольного каучука СКМС-30 АРКМ-15, содержащих в качестве модификаторов как исходный гидролизный лигнин, так и модифицированный $TiCl_4$ в C_6H_{14} .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для улучшения диспергируемости гидролизного лигнина (HL^0) и равномерного распределения между ингредиентами резиновой смеси в процессе перемешивания HL^0 химически модифицировали $TiCl_4$ в C_6H_{14} , в результате чего его физико-химические свойства претерпевали изменения (табл. 1).

Поверхность лигнина становится модифицированной соединениями титана – предшественниками TiO_2 , которые образовались в результате трансформации $TiCl_4$. Соединения титана адсорбировались не полностью. Адсорбция $Ti(IV)$ по сравнению с

Таблица 1. Влияние обработки гидролизного лигнина TiCl_4 в C_6H_{14} на характеристики получаемых продуктов.

Условия обработки и характеристика образцов	HL ⁰	HL ¹	HL ²
Продолжительность, мин	–	60	60
Содержание Ti(IV) в гексане, мг/г	–	30	100
Содержание Ti(IV) в образце, мг/г	–	26.6	61.4
Содержание кислотонерастворимого лигнина (<i>L</i>), %	80.8	76.1	68.4
Насыпная плотность, г/см ³	0.186	0.218	0.282

введенным количеством в C_6H_{14} составляет 88.8% для HL¹ и 61.4% для HL². В пересчете на TiO_2 содержание Ti(IV) в образцах HL¹ и HL² оставляет 4.4 и 10.3% соответственно.

Содержание кислотонерастворимого лигнина в исходном и модифицированном гидролизном лигнине постепенно уменьшается по мере увеличения содержания Ti(IV) в образцах. Это связано не только с деструкцией макромолекул лигнина [20], но и с вкладом модифицирующей составляющей из соединений титана. В результате чего насыпная плотность увеличивается обратно пропорционально величине *L* и прямо пропорционально содержанию Ti(IV) в образцах.

Уменьшение размеров частиц гидролизного лигнина вследствие деструкции как лигнинной, так и углеводной составляющих визуально подтверждает рис. 1. После воздействия в приведенных условиях TiCl_4 в C_6H_{14} (табл. 1) наблюдается присутствие

множества мелких фрагментов (осколков) (рис. 1г, д), отсутствующих у исходного гидролизного лигнина, характеризующегося более крупным размером частиц (рис. 1а, б). Сравнительный анализ морфологических особенностей поверхности образца HL² методом СЭМ по отношению к гидролизному лигнину без обработки, свидетельствует о сохранении пористости, а также о присутствии аморфных и более плотных кристаллических областей, отличающихся наличием соединений титана, модифицирующих поверхность деструктурированных фрагментов.

Наличие соединений титана в модифицированных лигнинах подтверждают результаты ЭДА. Наряду с элементом Ti присутствуют С, О, Cl, а также в следовых количествах обнаружены Si и S.

Присутствие соединений титана на поверхности модифицированных образцов гидролизного лигнина взаимосвязано с их физико-химическими свойствами (рис. 2).

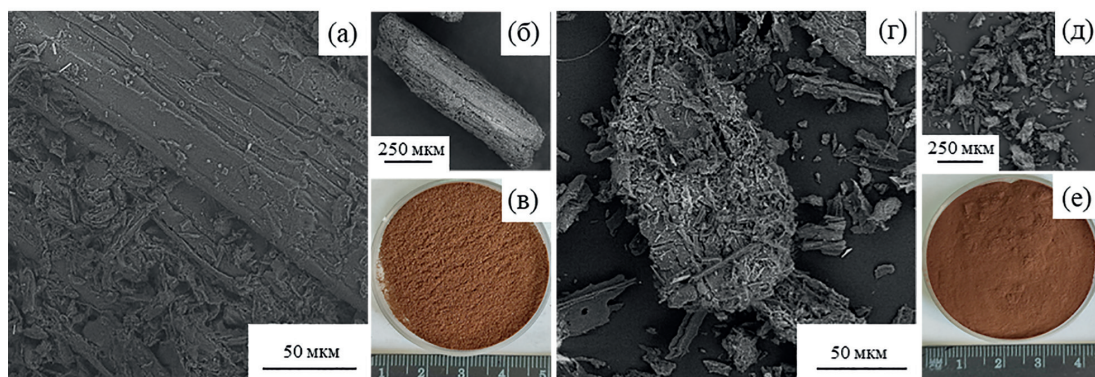


Рис. 1. Микрофотографии исходного гидролизного лигнина HL⁰ в видимом поле 200 мкм (а), частицы образца HL⁰, представленной целиком (б), фотография образца HL² (в), микрофотографии образца HL², полученного действием TiCl_4 в гексане на гидролизный лигнин, в видимом поле 200 мкм (г) и частицы HL² в аналогичном масштабе, представленном на микрофотографии (б) для HL⁰ (д), и фотография образца HL² (е).

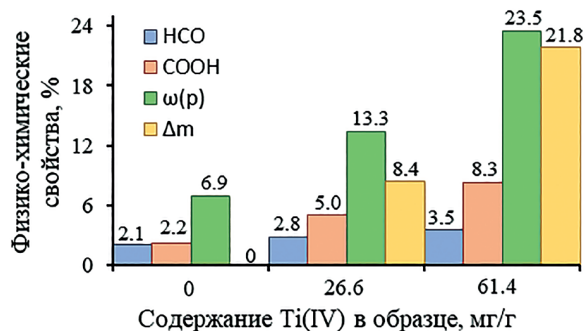


Рис. 2. Влияние содержания Ti(IV) в образцах HL⁰ (0 мг/г), HL¹ (26.6 мг/г) и HL² (61.4 мг/г) на содержание карбонильных и карбоксильных групп, а также фракцию образцов (ω_p), растворимую в 10%-ном водном растворе H₂SO₄, и увеличение массы (Δm) гидролизного лигнина HL⁰ после обработки в системе TiCl₄ в гексане по отношению к его исходной навеске.

В процессе обработки HL⁰ реакционной смесью TiCl₄ в C₆H₁₄ помимо деструкции биополимеров и адсорбции соединений титана происходят окислительные процессы, сопровождающиеся увеличением содержания HCO⁻ и COOH групп (рис. 2). С увеличением содержания Ti(IV) в образцах до 61.4 мг/г количество функциональных групп возрастает примерно в 1.7 (для карбонильных групп) и 3.8 раза (для карбоксильных групп).

Обработка гидролизного лигнина HL⁰ TiCl₄ в C₆H₁₄ приводит к увеличению массы до 21.8%, зависящей прямо пропорционально от содержания Ti(IV) в образцах HL⁰, HL¹ и HL². Это косвенно подтверждает адсорбцию соединений титана в процессе обработки гидролизного лигнина (рис. 2). Также наблюдается прямо пропорциональная зависимость количества растворимой фракции в этих образцах от содержания в них титана Ti(IV). Такая взаимосвязь указывает на переход присутствующих соединений Ti(IV) в раствор с образованием катионов Ti⁴⁺, в дальнейшем используемый для их количественного определения фотометрическим методом. Следует отметить, что масса образца исходного гидролизного лигнина HL⁰ после воздействия водного раствора H₂SO₄ уменьшается на 6.9%, что обусловлено частичным растворением содержащейся в нем полисахаридной фракции, удалением растворимых побочных веществ (в том числе кремний- и серосодержащих компонентов).

Согласно результатам рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии образца HL² (полученного в присутствии Ti(IV) в количестве 100 мг/г_{HL⁰}) наиболее интенсивные и значимые рефлексы на кривой обзорного спектра (рис. 3а) относятся к кислороду при 532.56 эВ, к углероду при 285.95 эВ, к титану при 459.69 эВ с атомным содержанием 34.63, 46.70, 8.28% соответственно. Менее интенсивные рефлексы связаны с использованием кремниевой подложки со следами фторсодержащего соединения, на которую был нанесен образец.

В области 2р-электронов (рис. 3б) наблюдаются пики при 459.7 и 465.5 эВ, относящиеся к Ti 2р_{3/2} и Ti 2р_{1/2} соответственно, с энергетическим расстоянием между ними 5.8 эВ. Это может указывать на присутствие соединений TiO₂ [21] в рентгеноаморфном состоянии. Высокая интенсивность между пиками Ti 2р_{2/3} и Ti 2р_{1/2} объясняется присутствием небольшого количества Ti–O связей [22]. Также наблюдался сателлит пика Ti 2р_{3/2} при 461.8 эВ. Полученные данные подтверждают, что в указанном образце атом титана имеет степень окисления 4+, а присутствие сателлита может свидетельствовать о его связи с неметаллическими элементами, например с атомами кислорода, образуя TiO₂.

В области 1s-электронов (рис. 3в) обнаружен широкий пик при 532.7 эВ, который можно отнести к атомам кислорода в гидроксильных группах, молекулах воды и связях Ti–O (в данном случае произвести разложение пика на отдельные компоненты не удалось). Кроме того, в данной области были обнаружены пики 285.6 и 287.6 эВ (рис. 3г), которые можно отнести к энергиям связей C–C и O–C=O соответственно, характерных для атомов углерода, входящих в состав исходного и модифицированного гидролизного лигнина.

Основные сигналы в ИК спектрах, относящиеся к исходному гидролизному лигнину, после обработки сохраняются (рис. 4а). Однако наблюдается постепенное увеличение асимметричности широкой полосы в области 3400 см⁻¹ с увеличением содержания Ti(IV) в продуктах обработки HL¹ и HL². Статистическая однородность системы водородных связей уменьшается, индекс симметрии полосы OH-групп (a/b) составляет 0.61, 0.45 и 0.36 для образцов HL⁰, HL¹ и HL² соответственно. Наблюдается увеличение доли OH-групп, включенных в слабые водородные связи, а также постепенное смещение максимума

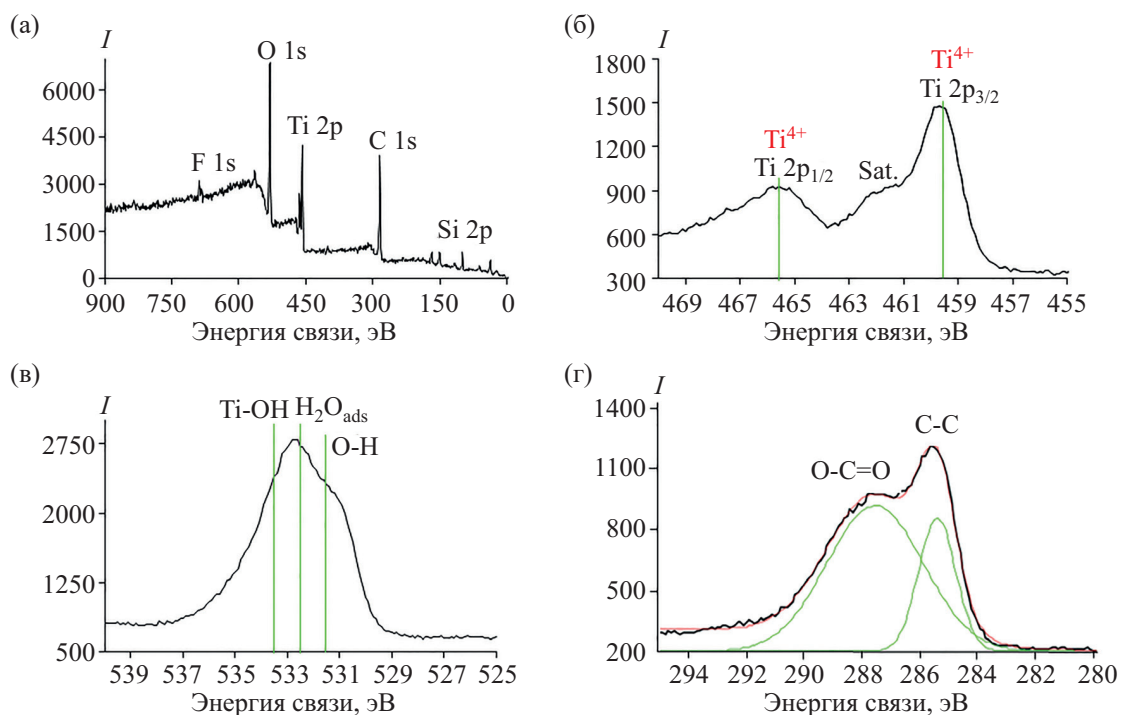


Рис. 3. Рентгеновский фотоэлектронный обзорный спектр образца HL^2 (а), тонкая структура спектральных линий Ti 2p (б), O 1s (в), C 1s (г).

поглощения OH-групп в ИК спектрах в область более низких частот [23]. Образование слабых водородных связей обусловлено модифицированием поверхности гидролизного лигнина соединениями

титана – преимущественно рентгеноаморфными соединениями TiO_2 [19]. Под воздействием кислоты Льюиса в результате деструкции полимерной цепочки лигнина в образце HL^0 , а также деструкции входящей

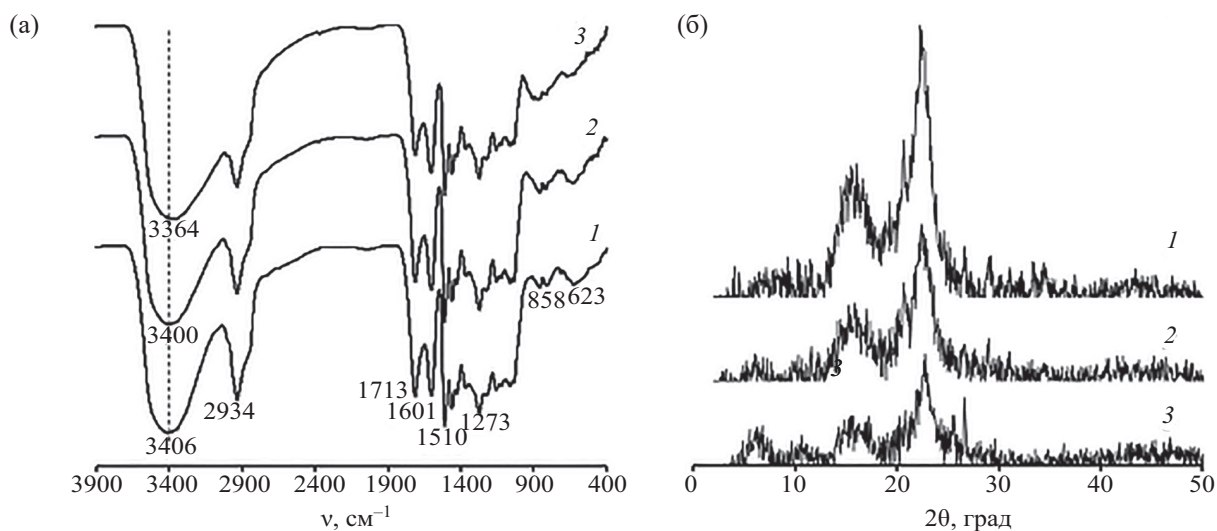


Рис. 4. ИК спектры (а) и дифрактограммы (б) образцов: исходного гидролизного лигнина HL^0 (1) и продуктов воздействия $TiCl_4$ в гексане на гидролизный лигнин HL^1 (2) и HL^2 (3).

в его состав полисахаридной части, происходит накопление фрагментов, в том числе целлюлозных, впоследствии связанных слабой водородной связью с соединениями титана через кислородные атомы. Это приводит к изменению сетки водородных связей. В связи с этим модифицированные образцы гидролизного лигнина становятся еще более хрупкими.

Согласно рис. 4а, интенсивность сигнала при 1713 см^{-1} , указывающего на свободную группу НСО в ИК спектре, с увеличением содержания Ti(IV) несколько уменьшается, данные согласуются с исследованиями [19, 24]. В результате обработки образование карбоксилата титана по ИК спектру подтвердить сложно, поскольку полоса в области $1620\text{--}1640\text{ см}^{-1}$ может перекрываться наличием интенсивных сигналов в области 1700 и 1600 см^{-1} .

Дифрактограммы (рис. 4б) демонстрируют снижение интенсивности рассеяния образцами HL⁰, HL¹ и HL² с увеличением количества Ti(IV). Этот факт обусловлен тем, что коэффициент поглощения CuK_α излучения гидролизного лигнина меньше коэффициента поглощения атомами Ti в составе титансодержащих соединений, покрывающих биополимерную поверхность. Аналогичный эффект продемонстрирован в работах [25–27] на гибридах, содержащих соединения циркония и титана. Наличие рефлекса в области $2\theta = 6.1^\circ$ как для образца HL¹, так и для HL² связано с присутствием аморфной титансодержащей составляющей.

Степень кристалличности остаточной целлюлозы в образцах (согласно данным дифрактограмм на рис. 4б) несколько увеличивается от 23.8 (HL⁰) до 24.6 (HL¹)

и 27.5% (HL²) с увеличением содержания в них Ti(IV) и связана с количеством кислотонерастворимого лигнина (табл. 1) обратно пропорциональной зависимостью. Размеры области когерентного рассеяния (D_{hkl}), соответствующие длине упорядоченных областей элементарных фибрилл остаточной целлюлозы, увеличиваются от 50 (HL⁰) до 59 Å (HL¹) и 106 (HL²) и обратно пропорциональны ее степени кристалличности.

Образцы HL⁰, HL¹ и HL² на основе гидролизного лигнина исследовали в качестве модификаторов резин. Оценку изменения вулканизационных свойств резиновых смесей, а также физико-механических и адгезионных свойств резин проводили, сопоставляя с аналогичными характеристиками образца сравнения (не содержащего образцы HL⁰, HL¹ или HL²).

Согласно рис. 5, добавляемые модификаторы HL⁰, HL¹ и HL² в исследуемых количествах в резиновую смесь незначительно влияют на кинетику вулканизации. Величина минимального крутящего момента (M_{min}) резиновых смесей, содержащих указанные модификаторы, близка к уровню образца сравнения. Величина максимального крутящего момента (M_{max}) в присутствии образца HL¹ несколько уменьшается (не более чем на 18%), а в остальных случаях также близка к уровню образца сравнения. Введение в рецептуру резиновой смеси образца HL⁰ приводит к увеличению оптимума вулканизации (t_{90}) на 5 мин (рис. 5б), при этом добавление модификаторов HL¹ и HL² не влияет на этот параметр.

Физико-механические испытания резин изучали до и после термоокислительного старения (рис. 6).

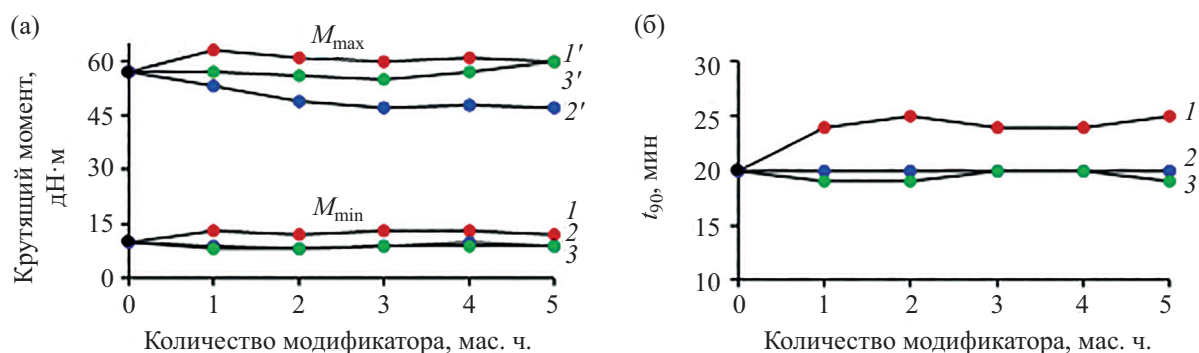


Рис. 5. Реометрические параметры резиновых смесей: минимальный крутящий момент M_{min} резиновой смеси (а), содержащей модификатор HL⁰ (1), HL¹ (2), HL² (3) соответственно; максимальный крутящий момент M_{max} резиновой смеси (а), содержащей модификатор HL⁰ (1'), HL¹ (2'), HL² (3') соответственно; оптимум вулканизации t_{90} резиновой смеси (б), содержащей модификатор HL⁰ (1), HL¹ (2), HL² (3) соответственно.

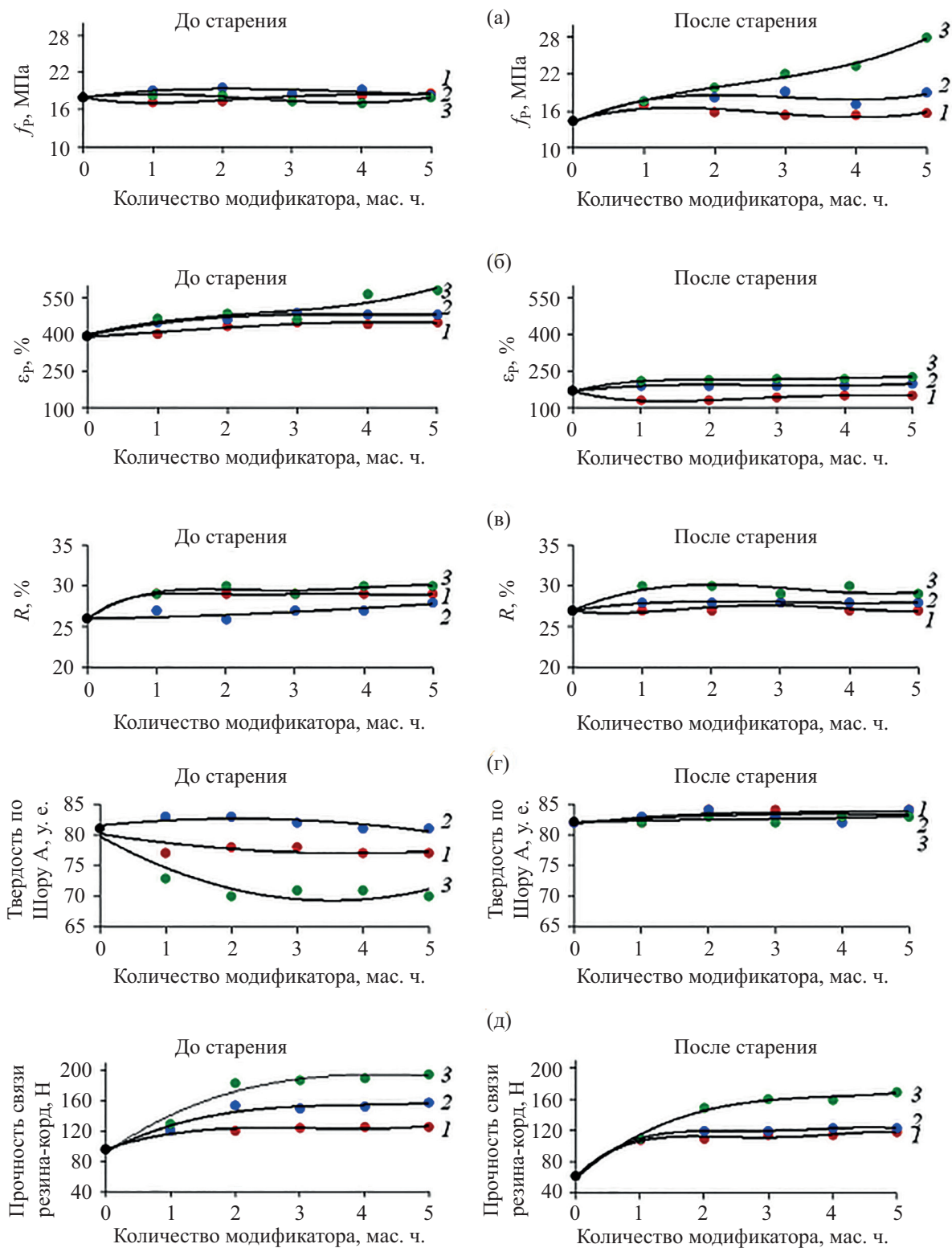


Рис. 6. Физико-механические свойства вулканизатов до и после термоокислительного старения, содержащих различное количество модификаторов HL⁰ (1), HL¹ (2), HL² (3): условная прочность при растяжении f_p (а), относительное удлинение при разрыве ϵ_p (б), эластичность по отскоку R (в), твердость по Шору А (г), прочность связи резина–латунированный металлокорд (д).

До старения условная прочность при растяжении вулканизатов (рис. 6а), содержащих добавки HL^0 , HL^1 и HL^2 , находится на уровне соответствующего параметра образца сравнения – контрольного образца (без модификатора). Старение контрольного образца приводит к снижению величины f_p на 21%. При этом с увеличением добавляемого количества порошков модифицированного и немодифицированного гидролизного лигнина условная прочность при растяжении после старения несколько возрастает (особенно в случае добавления HL^2) по сравнению с параметром контрольного образца.

Вулканизаты, содержащие добавки HL^0 , HL^1 и HL^2 , до старения характеризуются постепенно возрастающей величиной относительного удлинения при разрыве по сравнению с величиной контрольного образца ($\epsilon_p = 393\%$) до 48% (рис. 6б). Максимальное увеличение параметр ϵ_p достигает 580% в присутствии добавки HL^2 в количестве 5 мас. ч. Старение вулканизатов приводит к снижению величины ϵ_p . В случае контрольного образца она уменьшается на 43%. При этом в присутствии добавок HL^1 и HL^2 величина относительного удлинения при разрыве несколько выше, чем у образца сравнения (не более чем на 35%), а в присутствии образца HL^0 напротив, ниже (не более чем на 23%).

Увеличение условной прочности при растяжении после старения с меньшим изменением относительного удлинения при разрыве у вулканизатов, содержащих указанные модификаторы, может быть связано с тем, что модифицированный гидролизный лигнин HL^2 , характеризующийся большим количеством слабых водородных связей (рис. 4а), начинает претерпевать изменения в вулканизате под длительным воздействием температуры в процессе термоокислительного старения. Внутри вулканизата изменения происходят без доступа воздуха. Присутствующие в нем ОН-группы (рис. 3в), вовлеченные в слабые межмолекулярные водородные связи, вероятно, участвуют в окислительных процессах с образованием новых функциональных групп: карбонильных и карбоксильных. Образованные группы в дальнейшем могут проявлять реакционную способность по отношению к атомам, входящим в состав ингредиентов резиновой смеси, через кислородные мостики.

Величины эластичности по отскоку R вулканизатов как до старения, так и после старения в присутствии добавок HL^0 , HL^1 и HL^2 близки к уровню образца сравнения (рис. 6в). Твердость по Шору А как до, так и после старения вулканизатов находится в пределах уровня контроля (81 и 82 у. е. соответственно) (рис. 6г). Изменения этой величины не превышают 5%. В случае вулканизатов, содержащих добавку HL^2 , до старения твердость по Шору А характеризуется несколько меньшей величиной, но не более чем на 14%.

Введение добавок HL^0 , HL^1 и HL^2 приводит к постепенному увеличению адгезионной прочности вулканизатов к латунированному металлокорду 4Л15 как до термоокислительного старения, так и после него (рис. 6д). Указанный параметр по сравнению с контрольным образцом выше на 26–105% до старения и на 77–178% после старения. Максимальные изменения этого показателя в приведенных условиях наблюдаются у вулканизатов, в составе которых присутствует добавка HL^2 , характеризующейся большим содержанием титана (табл. 1). Вероятно, это связано с тем, что с увеличением количества добавки происходит повышение содержания функциональных групп (карбонильных, карбоксильных, гидроксильных, фенольных) и содержания титана(IV) в составе резиновой смеси, которые в процессе воздействия температуры ускоренного термоокислительного старения вступают в реакцию с ее компонентами, образуя дополнительные связи не только в пространственной полимерной сетке бутадиен-стирольного каучука, но и на границе раздела фаз резины с кордом. Например, присутствующие группы Ti–O, COOH, C=O, вероятно, могут принимать участие в образовании связи с Cu (или Zn) на поверхности оксидной пленки латунированного металлокорда, дополнительно усиливая адгезионную прочность (рис. 7).

Влияние добавляемого модификатора HL^2 (в количестве 5 мас. ч.) на морфологию поверхности резины в объеме каучуковой матрицы оценивали по ее боковому срезу. Текстура поверхности резины на срезе по сравнению с контрольным образцом (рис. 8а, в) отличается большей шероховатостью, это указывает на более сильную межфазную прочность в ней [28]. На рельефе поверхности наблюдается присутствие плотных и сравнительно мелких фрагментов

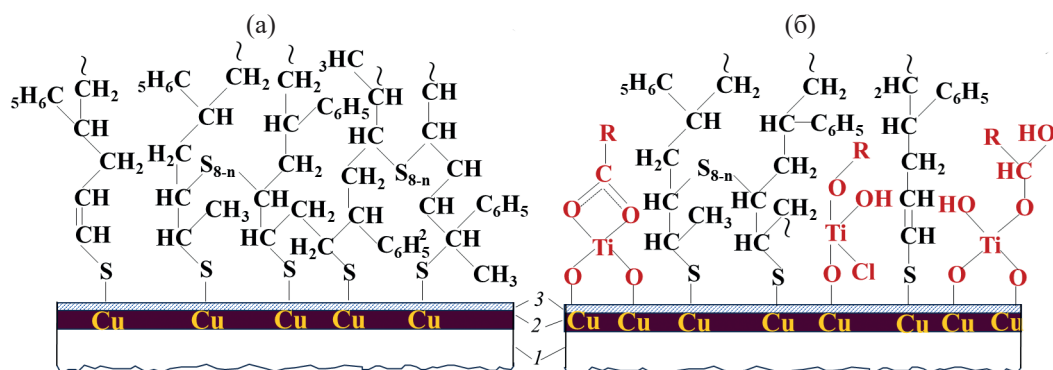


Рис. 7. Предполагаемая схема увеличения адгезионной прочности вулканизатов: контрольный образец сравнения без модификатора (а), вулканизаты с добавкой модификаторов HL¹ и HL² (б). 1 – проволока из углеродистой стали – металлокорд, 2 – латунь, 3 – оксидная пленка меди и цинка. $n = 1-7$, R – макромолекула лигнина или целлюлозы.

добавки HL², равномерно распределенных в объеме полимерной матрицы каучука. Полученные данные позволяют предположить, что крупные агломераты модифицированного лигнина, представляющие собой скопление мелких частиц (рис. 1г, д), обладают достаточной хрупкостью, чтобы в процессе перемешивания ингредиентов резиновой смеси подвергнуться распаду на отдельные фрагменты. Согласно результатам ЭДА, введенная добавка HL² в резиновую смесь привносит в ее состав дополнительные элементы – Ti и Cl (рис. 8г). Их распределение на срезе резины также подтверждает равномерность распределения добавки в объеме вулканизата и соответственно

поддерживает постоянство физико-механических свойств во всем пространстве полимерной матрицы.

ВЫВОДЫ

Таким образом, обработкой гидролизного лигнина TiCl₄ в C₆H₁₄ получены обогащенные функциональными группами модифицированные титансодержащие порошки. Их введение в качестве модификатора резин в состав стандартной рецептуры саженаполненных резиновых смесей на основе бутадиен- α -метилстирольного каучука СКМС-30 АРКМ-15 в количестве до 5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука оказывает благоприятное воздействие на

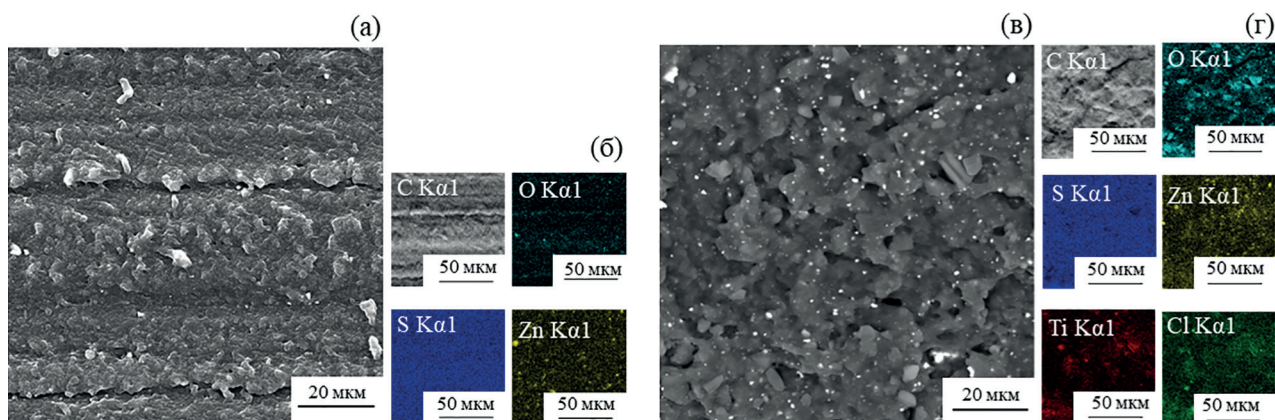


Рис. 8. СЭМ и ЭДА анализ бокового среза резины без модификатора (а, б) и с модификатором HL² в количестве 5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука (в, г) соответственно.

физико-механические свойства резин, в том числе адгезионные свойства с учетом результатов, полученных в условиях термоокислительного старения. Установлено усиление прочности связи резины к латунированному металлокорду 4Л15 до 2–3 раз по сравнению с контрольным образцом. Наилучший спектр физико-механических и адгезионных свойств проявляют вулканизаты, содержащие добавку модифицированного гидролизного лигнина HL² в количестве 3.0–5.0 мас. ч. Полученные результаты свидетельствуют о том, что титансодержащие порошковые модификаторы на основе гидролизного лигнина могут быть полезны при производстве резинотехнических изделий, в том числе шин в качестве промоторов адгезии. При этом расширение области применения гидролизного лигнина (как дешевого побочного крупнотоннажного отхода) позволит частично снизить нагрузки на окружающую среду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для работы использовали следующие реагенты: TiCl₄ (ОСЧ, ООО ОРТ «Химреактивы»), гексан (Ч, АО «Вектон»), H₂SO₄ (ХЧ, ООО «Сигма Тек»), H₂O дистиллированная, полученная на медицинском аквадистилляторе АЭ-15 (ООО ПФ «Ливам»), H₂O₂ (экстра, ЗАО «Вектон»), ГСО ионов титана(IV) концентрацией 1.0 мг/см³ (ЭАА «Эко-аналитика»), универсальная индикаторная бумага (ООО «ЭКРОСХИМ», рН = 0–12), NH₂ОН·НСl (ЧДА, АО «ХИМПРЕАКТИВСНАБ»), кальций уксуснокислый (Ч, АО «ХИМПРЕАКТИВСНАБ»), бутадиен-стирольный каучук СКМС-30 АРКМ-15 (ПАО «СИБУР Холдинг»), сера S₈ (техническая, ООО «Сера»), альтакс (96 мас%, ООО «Бина Групп»), дифенилгуанидин (технический, ПАО «Химпром»), кислота стеариновая (техническая, АО «Нэфис Косметикс»), белила цинковые (99.7 мас%, ООО «Завод ХПК»), углерод П 324 (технический, АО «Нижекамсктехуглерод»).

Воздушно-сухой гидролизный лигнин HL⁰ Кировского биохимического завода [29] с влажностью 2.75% просеивали через сито с диаметром отверстий 0.325 мм. Влажность определяли согласно работе [30]. Образец HL⁰ химически модифицировали TiCl₄ в гексане в течение 60 мин при температуре кипения жидкости, далее промывали гексаном и сушили до воздушно-сухого состояния при комнатной

температуре. Расчетное количество TiCl₄, вносимое в реакцию, соответствовало 30 и 100 мг Ti(IV) на 1 г HL⁰. Получены модифицированные образцы гидролизного лигнина с содержанием в них Ti(IV) 26.6 и 61.4 мг/г, условно обозначенные HL¹ и HL² соответственно.

Содержание титана в образцах ($c_{\text{Ti(IV)}}$) определяли фотометрическим методом [19, 31] на спектрофотометре ПЭ-5400ВИ (ООО Экросхим, Россия). Содержание лигнина L , нерастворимого в 72%-ном растворе H₂SO₄ (лигнин в модификации Комарова) определяли гравиметрическим методом согласно работе [21]. Величину насыпной плотности определяли методом, описанным в [32].

Увеличение массы (Δm_{HL^1} или Δm_{HL^2} , %) модифицированных образцов HL¹ и HL² относительно исходной массы HL⁰ (m_{HL^0}), взятой для обработки, рассчитывали по формуле (1):

$$\Delta m_{\text{HL}^{1,2}} = \frac{m_{\text{HL}^{1,2}} - m_{\text{HL}^0}}{m_{\text{HL}^0}} \times 100, \% . \quad (1)$$

Массовую долю растворимых в 10%-ном растворе H₂SO₄ веществ (ω_p), присутствующих в составе навески ($m_{\text{образца}}$) исходного HL⁰ или модифицированного гидролизного лигнина HL¹ и HL² определяли по формуле (2):

$$\omega_p = \frac{m_{\text{образца}} - m_{\text{ост}}}{m_{\text{образца}}} \times 100, \% , \quad (2)$$

где ($m_{\text{ост}}$, г) – масса нерастворимой (остаточной) фракции образцов после воздействия водного раствора H₂SO₄, отмытой на предварительно взвешенном стеклянном фильтре ПОР 16 дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге и высушенной до постоянной массы.

Содержание карбонильных групп (НСО) определяли методом конденсации с гидроксиламином солянокислым [33], содержание карбоксильных групп определяли методом хемосорбции с ацетатом кальция [33].

Химическое и электронное состояние атомов изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии на электронном спектрометре

ESCALAB 250Xi (ThermoFisher Scientific, Великобритания) с источником рентгеновского излучения AlK_{α} (1486.6 эВ).

Поверхность порошковых модификаторов и боковой срез вулканизатов изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионным анализом (ЭДА) на приборе TESCAN VEGA ПHSBU (Tescan, Чехия), совмещенном с приставкой для энергодисперсионного микроанализа INCA Energy X-ACT (Oxford Instruments, Великобритания). Элементный анализ проводили по K_{α} -серии характеристического рентгеновского излучения атомов. В качестве подложки для образцов использовали углеродный скотч. Образцы HL^0 и HL^2 напыляли углеродом. Образцы вулканизатов без добавки и содержащего добавку HL^2 в количестве 5 мас. ч. на 100 мас. ч. бутадиен-стирольного каучука-напыляли золотом толщиной 30 Å.

ИК спектры регистрировали на спектрофотометре Prestige-21 (Shimadzu, Япония), снабженном приставкой диффузного отражения DRS 8000 A в области 4000–400 cm^{-1} с разрешением 4.0 cm^{-1} . Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре XDR-6000 (Shimadzu, Япония) в излучении CuK_{α} . Дифракционную интенсивность измеряли в интервале углов дифракции 2θ от 2 до 40° с шагом 0.05° при длине волны $\lambda = 0.1542$ нм. По полученным данным рассчитывали область когерентного рассеяния (D_{hkl} , Å) в направлении [200], используя формулу Шеррера и степень кристалличности целлюлозы ($C_{кр}$) по методу Сегала [34].

Саженаполненные резиновые смеси изготавливали в пластикордере Plasti-Corder® Lab-Station (Brabender, Германия) при 60°C и скорости вращения роторов 60 об/мин по стандартной рецептуре согласно ГОСТ 11138-78. Рецептура резиновой смеси, мас. ч.: бутадиен- α -метилстирольный каучук СКМС-30 АРКМ-15 – 100.0; сера техническая – 2.0, альтакс – 1.5; дифенилгуанидин технический – 0.3; стеариновая кислота техническая – 2.0; белила цинковые – 5.0; технический углерод П 324 – 50.0. Добавляемое количество порошков HL^0 , HL^1 и HL^2 в резиновую смесь варьировали от 1.0 до 5.0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В качестве образца сравнения изготовили резиновую смесь без добавления порошковых модификаторов.

Реометрические характеристики резиновых смесей определяли согласно ГОСТу 12535–84 на приборе MDR-UG-3000A (GOTECH Testing Machines Inc, Тайвань) при температуре камеры 151°C в течение 60 мин. Вулканизацию резиновых смесей осуществляли в гидравлическом прессе с электрическим подогревом плит при 151°C, время вулканизации варьировали в зависимости от времени достижения оптимума вулканизации. Упруго-прочностные свойства резин оценивали по ГОСТу 270–75 на разрывной машине Zwick Z 2.5 (Zwick GmbH & Co. KG, Германия). Адгезионные свойства резин, содержащих испытываемые порошковые добавки на основе гидролизного лигнина, анализировали по прочности связи резина-латунированный металлический корд 4Л15 на разрывной машине Zwick Z 2.5 (Zwick GmbH & Co. KG, Германия) по ГОСТу 14863–69. Твердость по Шору А определяли по ГОСТу 263–75, эластичность по отскоку анализировали по ГОСТу 27110–86. Термоокислительное старение вулканизатов проводили при 100°C в течение 72 ч.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Кувшинова Лариса Александровна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1964-6691>

Удуратина Елена Васильевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7146-2806>

Карасева Юлия Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6531-4252>

Черезова Елена Николаевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6743-1097>

Лобинский Артём Анатольевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5930-2087>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Института химии Коми Научного центра Уральского отделения РАН и Передовой инженерной школы «Промхимтех» Казанского национального исследовательского технологического университета. Исследование образцов методом РФЭС проведено с использованием оборудования Ресурсного центра «Физико-химические методы исследования поверхности» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер госзадания 122040600027-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евстигнеев Э.И. // Химия раст. сырья. 2024. № 1. С. 57. doi 10.14258/jcprgm.20240112046
2. Цветков М.В., Салганский Е.А. // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 7. С. 988; Tsvetkov M.V., Salganskiy E.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. Vol. 91. N 7. P. 988. doi 10.1134/S0044461818070095
3. Крутов С.М., Возняковский А.П., Гордин А.А., Савкин Д.И., Шугалеи И.В. // Экологическая химия. 2015. Т. 24. № 1. С. 29; Krutov S.M., Voznyakovskii A.P., Gordin A.A., Savkin D.I., Shugalei I.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2015. Vol. 85. N 13. P. 2898. doi 10.1134/S1070363215130058
4. Kazzaz A.E., Fatehi P. // Industrial Crops and Products. 2020. Vol. 154. P. 112732. doi 10.1016/j.indcrop.2020.112732
5. Симонова В.В., Шендрика Т.Г., Кузнецов Б.Н. // J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2010. Vol. 4. N 3. P. 340.
6. Абдукаримова Д.Н., Негматова К.С., Эминов Ш.О. // Universum: технические науки. 2021. Т. 6. № 87. Art. ID 11965.
7. Tanase-Opedal M., Espinosa E., Rodríguez A., Chinga-Carrasco G. // Materials. 2019. Vol. 12. P. 3006. doi 10.3390/ma12183006
8. Thakur V.K., Thakur M.K., Raghavan P., Kessler M.R. // ACS Sust. Chem. Eng. 2014. Vol. 2. N 5. P. 1072. doi 10.1021/sc500087z
9. Khalil H.P.S.A., Marliana M.M., Alshammari T. // Bio-Resources. 2011. Vol. 6. N 3. P. 5206. doi 10.15376/biores.6.4.5206-5223
10. Xu G., Yan G., Zhang J. // Polym. Bull. 2015. Vol. 72. P. 2389. doi 10.1007/s00289-015-1411-7
11. Mahendran A.R., Wuzella G., Aust N., Müller U., Kandelbauer A. // Polym. Polym. Compos. 2013. Vol. 21. N 4. P. 199. doi 10.1177/096739111302100401
12. Graupner N. // J. Mater. Sci. 2008. Vol. 43. P. 5222. doi 10.1007/s10853-008-2762-3
13. Судачкова И.Г., Гаврилова Ю.Ю., Фетисова О.Ю., Кузнецова Б.Н. // J. Sib. Fed. Univ. Chem. 2022. Vol. 15. N 4. P. 518. doi 10.17516/1998-2836-0314
14. Zhang S., Li M., Hao N., Ragauskas A.J. // ACS Omega. 2019. Vol. 4. N 23. P. 20197. doi 10.1021/acsomega.9b02455
15. Gosselink R.J.A., Abächerli A., Semke H., Malherbe R., Käuper P., Nadif A., Van Dam J.E.G. // Ind. Crop. Prod. 2004. Vol. 19. N 3. P. 271. doi 10.1016/j.indcrop.2003.10.008
16. Xiao S., Feng J., Zhu J., Wang, X., Yi C., Su S. // J. Appl. Polym. Sci. 2013. Vol. 130. N 2. P. 1308. doi 10.1002/app.39311
17. Falkehag S.I. // Appl. Polym. Symp. 1975. N 28. P. 247.
18. Bertella S., Luterbacher J.S. // Trends in Chemistry. 2020. Vol. 2. N 5. P. 440. doi 10.1016/j.trechm.2020.03.001
19. Кувшинова Л.А., Удоратина Е.В., Карасева Ю.С., Черезова Е.Н. // ЖПХ. 2023. Т. 96. № 3. С. 252. doi 10.31857/S0044461823030039; Kuvshinova L.A., Udoratina E.V., Karaseva Yu.S., Cherezova E.N. // Russ. J. Appl. Chem. 2023. Vol. 96. N 3. P. 281. doi 10.1134/S1070427223030035
20. Wang H., Pu Y., Ragauskas A., Yang B. // Bioresour. Technol. 2019. N 271. P. 449. doi 10.1016/j.biortech.2018.09.0
21. Trino L.D., Bronze-Uhle E.S., George A., Mathew M.T., Lisboa-Filho P.N. // Colloids Surf. (A). 2018. Vol. 546. P. 168. doi 10.1016/j.colsurfa.2018.03.019
22. Fu Y., Du H., Zhang S., Huang W. // Mater. Sci. Eng. (A). 2005. Vol. 403. P. 25. doi 10.1016/j.msea.2005.04.036
23. Петропавловский Г.А. Гидрофильные частично замещенные эфиры целлюлозы и их модификация путем химического сшивания. Л.: Наука, 1988. 298 с.
24. Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Козлов В.А., Лилин С.А. // Химия раст. сырья. 2009. № 1. С. 5.
25. Mulinari D.R., Voorwald H.J.C., Cioffi M.O.H., Rocha G.J., Pinto Da Silva M.L.C. // BioRes. 2010. Vol. 5. N 2. P. 661. doi 10.15376/biores.5.2.661-671
26. Araújo Martins G., Pereira P.H.F., Mulinari D.R. // BioRes. 2013. Vol. 8. N 4. P. 6373. doi 10.15376/biores.8.4.6373-6382
27. Marques P.A.A.P., Trindade T., Neto C.P. // Comp. Sci. Technol. 2006. Vol. 66. N 7–8. P. 1038. doi 10.1016/j.compsitech.2005.07.029
28. Abid U., Gill Y.Q., Irfan M.S., Umer R., Saeed F. // Int. J. Biol. Macromol. 2021. Vol. 181. P. 1. doi 10.1016/j.ijbiomac.2021.03.0572029
29. Гордин А.А., Пиеничникова Л.Н., Наговицына О.А. // Adv. Sci. 2017. Vol. 4. N 8.
30. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. С. 161.
31. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. М.: ВШ, 2001. С. 420.
32. ГОСТ 19440–94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Ч. 1.
33. Кузнецова З.И. Методы исследования целлюлозы. Рига: Зинатне, 1981. С. 214.
34. Segal L., Creely J.J., Martin Jr. A.E., Conrad C.M. // Text. Res. J. 1959. Vol. 29. P. 786. doi 10.1177/0040551755902901003

Powder Adhesion Promoters Based on Hydrolysis Lignin for Rubbers

L. A. Kuvshinova^{1,*}, E. V. Udoratina¹, Yu. S. Karaseva^{2,**}, E. N. Cherezova²,
and A. A. Lobinsky³

¹ *Institute of Chemistry of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Syktyvkar, 167000 Russia*

² *Kazan National Research Technological University,
Kazan, 420015 Russia*

³ *A. F. Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences,
St. Petersburg, 194021 Russia*

**e-mail: fragl74@mail.ru; **e-mail: karaseva_j@mail.ru*

Received October 1, 2024; revised October 24, 2024; accepted October 26, 2024

Powder adhesion promoters for rubbers based on hydrolysis lignin were obtained by its treatment with TiCl_4 solution in C_6H_{14} . The physical-chemical properties of the obtained products were determined: bulk density, content of Ti(IV), carbonyl, carboxyl groups, acid-insoluble lignin. The obtained powder adhesion promoters were introduced into rubber compound in the amount of up to 5 phr (parts per 100 of rubber). Butadiene- α -methylstyrene rubber grade SBR-1705 HI-AR was used. The effect of the promoters on the kinetic parameters of vulcanization and physical-mechanical properties of rubbers was studied. It was revealed that the introduction of the studied powder promoters of adhesion into the rubber compound allows to increase the bond strength at the interface rubber–brass-plated metal cord by 2–3 times.

Keywords: hydrolysis lignin, titanium tetrachloride, rubber modifier, vulcanizate, adhesion, metal cord