

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОРФОЛОГИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПОРОШКОВЫХ МОДИФИКАТОРОВ РЕЗИН

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

¹ Федеральный исследовательский центр, Институт химии Коми научного центра УрО РАН,
167000, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48

² Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68
E-mail: * fragl74@mail.ru; ** karaseva_j@mail.ru

Поступила в Редакцию 16 марта 2023 г.

После доработки 18 сентября 2023 г.

Принята к публикации 18 сентября 2023 г.

Получены порошковые лигноцеллюлозные модификаторы резин из вторичного бумажного сырья (макулатурный картон), обработанного $TiCl_4$ в гексане. Приведены результаты анализа их дифрактограмм, ИК-спектров, морфологических характеристик, в том числе геометрических характеристик волокон и их фракционного распределения по длине, установлено содержание титана, лигнина, карбоксильных и карбоксильных групп, определена насыпная плотность. Показано, что присутствие в составе резиновой композиции порошковых модификаторов в количестве до 5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука способствует сохранению физико-механических свойств резин как до, так и после ускоренного термоокислительного старения при 100°C в течение 72 ч, повышая прочность связи резина–металлокорд, что приводит к увеличению срока эксплуатации резин.

Ключевые слова: макулатурный картон; тетрагидрид титана; лигноцеллюлоза; порошковый модификатор резин; резина

DOI: 10.31857/S0044461823030039; EDN: PFOSDX

Макулатура является одним из видов бытовых и производственных отходов. Ее переработка приводит к ухудшению бумагообразующих и физико-механических показателей вторичных растительных волокон [1–3]. Кроме того, в составе макулатуры присутствуют сопутствующие примеси, целенаправленно добавляемые на стадии производства бумажно-картонной продукции или вносимые в результате эксплуатации и последующего загрязнения после отработки: типографская краска, микроэлементы, воски, флуоресцентные отбеливающие агенты, пластификаторы, отвердители, смазки, а также полимерные отходы, песок, стекло, металл, текстиль и другие примеси, оказывающие мешающее влияние при повторном использовании макулатурной массы. Наличие загрязнителей в макулатурной массе требует дополнительных расходов на ее очистку. При этом очищенное вторичное сырье является малоприспособленным для про-

изводства упаковочного материала, используемого для продуктов фармацевтической, косметической, пищевой промышленности, из-за миграции остатков загрязнителей [4].

Альтернативным способом переработки макулатуры является получение из вторичных растительных волокон различной длины коротковолокнистых и порошковых материалов. Такие продукты имеют перспективу использования в качестве наполнителей и модификаторов, например, в строительной области, при производстве пластиков, резинотехнических изделий, в том числе шин [5–8]. Введение в состав полимерной матрицы растительных волокон может способствовать улучшению механических свойств композитов [9, 10]. Растительные волокна являются подходящей заменой своим синтетическим аналогам, используемым для изготовления многих полимерных изделий, благодаря более низкой плотности,

способности к биологическому разложению, высокой доступности [11, 12]. Вследствие этого разработка рецептур получения полимерных композитов, включая резины, содержащих в составе биополимерные материалы, является весьма актуальной и вызывает большой интерес в промышленности и науке [5, 6].

К настоящему времени в качестве добавки в резину исследованы лигноцеллюлозные волокна из сахарного тростника, соломы пшеницы, джута, бамбука, сизаля, масленичной пальмы, конопли, травы, ананасового листа и других растений [5, 11, 13]. Основной проблемой при приготовлении резин, армированных растительными волокнами, является плохая межфазная адгезия между гидрофобной матрицей резины и гидрофильной поверхностью лигноцеллюлозного волокна. Совместимость растительных волокон с полимерной матрицей зависит от природы функциональных групп на поверхности лигноцеллюлозных волокон, от ее шероховатости — чем выше шероховатость, тем больше сцепление полимерного и армирующего материала [5, 11]. В целях улучшения межфазной адгезии следует использовать в составе резиновой смеси необходимый компатибилизатор [13–15] либо дополнительно применять стадию модификации растительных волокон [6, 8].

Повысить прочностные характеристики резин возможно добавлением в их состав активных дисперсных наполнителей, таких как высокодисперсная сажа, оксид кремния и др. [16, 17]. Введение соединений титана в рецептуру резин также оказывает положительное влияние на их свойства. Так, титанаты пирофосфата и титанаты бензолсульфонила применяются в роли связующих в пластмассах в интервале концентраций 0.2–2.0 мас% от веса наполнителя [18]. Применение в эластомерах находит немодифицированный и поверхностно модифицированный TiO_2 [19–22].

С учетом изложенного в химии и технологии резин интерес могут представлять порошковые материалы на основе вторичного растительного сырья и соединений титана. Одним из способов получения таких материалов является воздействие на растительные волокна TiCl_4 в гексане, приводящее к получению тонкодисперсных лигноцеллюлозных порошков с одновременной модификацией их поверхности аморфными соединениями титана, являющимися предшественниками TiO_2 [23]. Ранее было установлено, что указанная обработка способствует увеличению количества кислотных групп в получаемых титаносодержащих порошковых материалах [24]. Функциональные группы микро- и наноразмерных

модифицированных частиц, выступающих в качестве промоторов адгезии, способны образовывать прочные связи с полимерной матрицей и жестким металлическим каркасом, тем самым обеспечивая долговечность изделия [5].

Цель работы — получение лигноцеллюлозных порошков из макулатурного картона путем воздействия TiCl_4 в гексане, изучение их физико-химических свойств и оценка возможности применения лигноцеллюлозных порошков в качестве модификатора резин.

Экспериментальная часть

Модифицированные лигноцеллюлозные порошки из макулатурного картона (ООО «НЕС») получали путем его предварительной экстракции дистиллированной водой в аппарате Сокслета (ПАО «Химлаборприбор») продолжительностью 60 мин. Влажную массу высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния ($K_{\text{сух}} = 0.96$), заливали гексаном, добавляли TiCl_4 и кипятили с обратным холодильником в течение 60 мин при жидкостном модуле, равном 10:1. Объем добавляемого TiCl_4 рассчитывали таким образом, чтобы на 1 г экстрагированного макулатурного картона приходилось 30 и 100 мг Ti(IV) . После обработки лигноцеллюлозную массу отфильтровывали, промывали гексаном, высушивали при комнатной температуре и просеивали через сито с диаметром отверстий 100 мкм. В результате получены два лигноцеллюлозных образца порошкового макулатурного картона, обозначенные как ПМК-30 и ПМК-100.

Для работы использовались следующие реагенты: H_2O дистиллированная, полученная на аквадистилляторе медицинском электрическом АЭ-15 (ООО ПФ «Ливам»); TiCl_4 (ос.ч., ООО ОРТ «Химреактивы»); гексан (ч., АО «Вектон»); H_2SO_4 (х.ч., ООО «Сигма Тек»); ГСО ионов титана(IV) концентрацией $1.0 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-3}$ (ЭАА «Экоаналитика»); H_2O_2 (экстра, ЗАО «Вектон»); $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ (ч.д.а., АО «ХИМРЕАКТИВСНАБ»); кальций уксуснокислый (ч., АО «ХИМРЕАКТИВСНАБ»); бутадиен-стирольный каучук СКМС-30 АРКМ-15 (ПАО «СИБУР Холдинг»); сера S_8 (техн., ООО «Сера»); алтакс (96 мас%, ООО «Бина Групп»), дифенилгуанидин (техн., ПАО «Химпром»); кислота стеариновая (техн., АО «Нэфис Косметикс»); белила цинковые (99.7 мас%, ООО «Завод ХПК»); углерод П 324 (техн., АО «Нижекамсктехуглерод»).

Содержание в образцах Ti(IV) , растворимого в 10%-ном водном растворе H_2SO_4 , определяли на спек-

трофотометре ПЭ-5400ВИ (ООО Экросхим).¹ Для этого навеску исследуемого лигноцеллюлозного порошка (0.2500 г) заливали 10%-ным раствором H_2SO_4 объемом 10 см³, суспензию периодически встряхивали, обеспечивая хорошую смачиваемость образца, не менее 8 ч. Далее проводили фильтрование на стеклянном фильтре ПОР 16 (ПАО «Химлаборприбор»). В фильтрате определяли содержание Ti(IV), измеряя оптическую плотность окрашенного раствора, который образуется с H_2O_2 в кислой среде, при длине волны 410 нм и ширине кюветы 10 мм. Для расчетов использовали предварительно построенный градуировочный график зависимости оптической плотности раствора от концентрации Ti(IV).

Содержание функциональных групп (карбонильных и карбоксильных) в образцах определяли методами конденсации с гидроксилами солянокислым и хемосорбции с ацетатом кальция соответственно.²

Увеличение массы (мас%) лигноцеллюлозных порошков рассчитывали как отношение разности масс получаемого продукта в результате воздействия $TiCl_4$ в гексане и исходного картона до обработки к массе исходного картона до обработки, выраженное в процентах.

Остаточную массу ($\omega_{ост}$, мас%) определяли гравиметрическим методом. $\omega_{ост}$ представляет собой массовую долю твердого остатка от исходной навески образца после удаления из него соединений, растворимых в 10%-ном растворе H_2SO_4 . Для этого нерастворимую фракцию образцов отмывали на предварительно взвешенном стеклянном фильтре ПОР 16 дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге (ООО «ЭКРОСХИМ», рН 0–12) и высушивали на фильтре до постоянной массы, взвешивали и производили расчет.

Для оценки содержания кислотонерастворимого лигнина (L , %) применяли метод с использованием 72%-ного раствора H_2SO_4 в модификации Комарова.³

Величину насыпной плотности ($\rho_{нас}$, г·см⁻³) образцов определяли согласно.⁴

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре Prestige-21 (Shimadzu), снабженном приставкой диффузного отражения DRS 8000 A, в области 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4.0 см⁻¹.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре XDR-6000 (Shimadzu) в излучении CuK_{α} . Дифракционную интенсивность измеряли в интервале углов дифракции 2θ 2°–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.⁵

Морфологические особенности макулатурного картона и полученных из него лигноцеллюлозных порошков определяли на автоматическом анализаторе волокна Fiber Tester (AB.Lorentzen & Wettre) согласно международным стандартам.⁶

Для изучения влияния модифицированных порошковых продуктов на физико-механические свойства резин на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15 были приготовлены резиновые смеси на пластикордере Plasti-Corder® Lab-Station (Brabender) при 60°C и скорости смешения 60 об·мин⁻¹. Добавляемое количество лигноцеллюлозных порошков ПМК-30 и ПМК-100 в резиновую смесь варьировали от 1.0 до 5.0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Рецептuru резиновой смеси (мас. ч.): бутадиен-стирольный каучук СКМС-30 АРКМ-15 — 100.0, сера техническая — 2.0, алтакс — 1.5, дифенилгуанидин технический — 0.3, стеариновая кислота техническая — 2.0, белила цинковые — 5.0, технический углерод П 324 — 50.0. В качестве образца сравнения использовали резиновую смесь без добавления лигноцеллюлозных порошков.

Изучение кинетики вулканизации резиновых смесей проводили на реометре R-100S (Monsanto) при температуре камеры 151°C в течение 60 мин.⁷ С целью проведения физико-механических испытаний

¹ Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под ред. Ю. А. Золотова. М.: Высш. шк., 2001. С. 420–421.

² Кузнецова З. И. Методы исследования целлюлозы / Под ред. В. П. Карливанна. Рига: Зинатне, 1981. С. 214–219.

³ Оболенская А. В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. С. 161–164.

⁴ ГОСТ 19440–94. Порошки металлические. Определение насыпной плотности. Часть 1. Метод с использованием воронки.

⁵ Segal L., Creely J.J., Martin Jr. A.E., Conrad C.M. An Empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-Ray diffractometer // Textile Res. J. 1959. V. 29. P. 786–794.
<http://dx.doi.org/10.1177/004051755902901003>

⁶ ISO 16065-1:2014. Pulps — Determination of Fibre Length by Automated Optical Analysis. Part 1: Polarized Light Method. 2014. 10 p.

ISO 16065-2:2014 Pulps — Determination of Fibre Length by Automated Optical Analysis. Part 2: Unpolarized Light Method. 2014. 9 p.

⁷ ГОСТ 12535–84. Смесей резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре.

вулканизацию резиновых смесей осуществляли в гидравлическом прессе с электрическим подогревом плит при температуре 151°C в течение 20 мин.

Упругопрочностные свойства резин оценивали на разрывной машине РМИ-250 (Zwick Roell) при скорости растяжения 500 мм·мин⁻¹ и температуре 23 ± 2°C.¹

Адгезионные свойства резин, содержащих испытываемые лигноцеллюлозные порошковые добавки, определяли по прочности связи резина–латунированный металлический корд 4Л15 на разрывной машине РМИ-250 (Zwick Roell) при скорости растяжения 50 мм·мин⁻¹ и температуре 23 ± 2°C.²

Твердость по Шору А и эластичность по отскоку анализировали согласно методам^{3,4} соответственно.

Испытания на ускоренное термоокислительное старение проводили при 100°C продолжительностью 72 ч.⁵

Обсуждение результатов

В результате обработки макулатурного картона TiCl₄ в гексане получены порошковые продукты с поверхностью, модифицированной соединениями титана (рис. 1).

С увеличением количества добавляемого TiCl₄ содержание Ti(IV) в лигноцеллюлозных порошках ПМК-30 и ПМК-100 увеличивалось. При введении расчетного количества TiCl₄, соответствующего 30 мг_{Ti(IV)}·г⁻¹_{картон} (ПМК-30), на поверхности волокон картона адсорбировалось 25.9 мг·г⁻¹, что составляет 86.3% Ti(IV) от общего количества в гексане. При введении в гексан 100 мг_{Ti(IV)}·г⁻¹_{картон} (ПМК-100) эти характеристики соответствуют величинам 72.5 мг·г⁻¹ и 72.5% (табл. 1).

Содержание кислотонерастворимого в 72%-ном растворе H₂SO₄ лигнина в лигноцеллюлозных порошках по сравнению с таковой величиной, характеризующей картон, уменьшается на 3.1 и 3.6% с увеличением содержания Ti(IV).

Следует отметить, что содержание Ti(IV) в образцах составляет 2.59 и 7.25%, что в пересчете на TiO₂

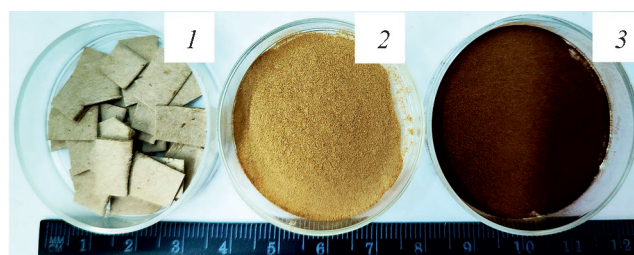


Рис. 1. Фотографии образцов.

1 — макулатурный картон, 2 — лигноцеллюлозный порошок ПМК-30, 3 — лигноцеллюлозный порошок ПМК-100.

составляет 4.32 и 12.10% для лигноцеллюлозных порошков ПМК-30 и ПМК-100 соответственно, эти величины существенно ниже, чем приведенные в табл. 1 значения увеличения массы с учетом вклада образованных функциональных групп. Вероятно, гидролитические превращения TiCl₄ протекают через образование оксихлоридов титана на поверхности волокон картона после удаления из него экстрагированных водой веществ. Без предварительной стадии обработки водой, позволяющей освободить гидроксильные группы целлюлозы и лигнина, а также дополнительно обогатить адсорбированными молекулами воды поверхность волокна, реакция не протекает: продукт не рассыпается в порошок, увеличения его массы не происходит. В результате гидролитических превращений TiCl₄ образуется HCl, участвующий в окислительной деструкции волокна, что подтверждается увеличением содержания карбонильных и карбоксильных групп в получаемых лигноцеллюлозных порошках. В последних содержание функциональных групп и величина насыпной плотности, свидетельствующей об образовании мелкодисперсной фракции, прямо пропорциональны содержанию Ti(IV).

Характеристика остаточной массы в лигноцеллюлозных порошках (табл. 1) косвенно указывает на количество растворенных веществ в 10%-ном растворе H₂SO₄, к которым относятся растворимые соединения титана и низкомолекулярные органические продукты деструкции. Последние в основном и обогащают лигноцеллюлозные порошки функциональными группами (карбонильными и карбоксильными). Так, твердый остаток нерастворимой фракции образцов ПМК-30 и ПМК-100 представляет собой лигноцеллюлозный порошок с минимальным количеством функциональных групп (карбонильных и карбоксильных не более 0.3 и 0.6% соответственно). Это приближает его к целлюлозным и лигноцеллюлозным порошкам, получаемым в результате гидролитической обработки растворами минеральных кислот. Такие порошки являются широко востребованными

¹ ГОСТ 270–75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении.

² ГОСТ 14863–69. Резина. Метод определения прочности связи резина–корд (H–метод).

³ ГОСТ 263–75. Резина. Метод определения твердости по Шору А.

⁴ ГОСТ 27110–86. Резина. Метод определения эластичности по отскоку на приборе типа Шоба.

⁵ ГОСТ ISO 188–2013. Резина и термоэластопласты. Испытание на ускоренное старение и теплостойкость.

Таблица 1
Характеристики макулатурного картона до и после обработки $TiCl_4$ в гексане

Характеристика	Картон	Лигноцеллюлозный порошок	
		ПМК-30	ПМК-100
Содержание $Ti(IV)$ в гексане, $mg \cdot g^{-1}$	Отсутствует	30	100
Содержание $Ti(IV)$ в образце, $mg \cdot g^{-1}$	Отсутствует	25.9	72.5
Содержание кислотонерастворимого лигнина в 72%-ном растворе H_2SO_4 , %	15.4	12.3	11.8
Содержание карбонильных групп, %	—	1.0	3.4
Содержание карбоксильных групп, %	0.2	3.2	10.0
Увеличение массы, мас%	Отсутствует	9.0	31.9
Остаточная масса, мас%	93.9	75.8	61.0
Насыпная плотность, $g \cdot cm^{-3}$	Отсутствует	0.15	0.27

Примечание. «—» — содержание карбонильных групп в картоне определить не удалось.

в различных областях промышленности (косметической, фармацевтической, пищевой). Для сохранения функционального состава (включая модифицирующие соединения титана) продуктов воздействия $TiCl_4$ в гексане на макулатурный картон промывку водными растворами лигноцеллюлозных порошков ПМК-30 и ПМК-100 целенаправленно не проводили. Было предположено, что наличие такого состава ПМК-30 и ПМК-100 при испытаниях их в качестве модификаторов резин окажет положительное воздействие на физико-механические характеристики резинотехнических изделий.

Величина остаточной массы $\omega_{ост}$ волокон исходного картона обусловлена разрушением и удалением остаточных проклеивающих веществ, а также декапированием присутствующих в картоне соединений алюминия, кальция, магния, кремния, железа и др.

Согласно данным рентгенофазового анализа, размеры области когерентного рассеяния (D_{hkl}), соответствующие длине упорядоченных областей элементарных фибрилл, увеличиваются от 43 Å для картона до 50 и 56 Å для лигноцеллюлозных порошков ПМК-30 и ПМК-100 соответственно с увеличением содержания в них $Ti(IV)$. Аналогичное наблюдение было выявлено в работе [25]. Полученные данные свидетельствуют о вытягивании целлюлозного звена. Вероятно, соединения титана на поверхности деструктурированных волокон создают напряжение в структуре целлюлозной цепочки посредством взаимодействия с молекулами воды, принимающими участие в образовании водородных связей. Взаимосвязи между степенью кристалличности и содержанием $Ti(IV)$ в лигноцеллюлозных порошках ПМК-30 и ПМК-100 не выявлено.

Дифрактограммы образцов (рис. 2, а) свидетельствуют о сохранении основных рефлексов с максимумами при 15.4° , 16.6° , 22.6° , 34.8° , характеризующих надмолекулярную структуру целлюлозы модификации I, после воздействия на картон $TiCl_4$ в гексане. Однако в результате деструкции и модифицирования поверхности волокон соединениями титана появляются новые рефлексы при 12.4° и 24.8° . Таковые отсутствуют на дифрактограмме исходного картона, рефлекс при 24.8° (101) можно отнести к анатазу. Анатаз является одной из модификаций TiO_2 и образуется из ренгеноаморфных соединений титана в результате хранения лигноцеллюлозных порошков при комнатной температуре продолжительностью не менее года. Ренгеноаморфные соединения титана, первоначально покрывающие поверхность модифицированных лигноцеллюлозных порошков, полученных после обработки картона, претерпевают превращения при взаимодействии с присутствующими в воздухе молекулами H_2O , впоследствии переходя в более устойчивую модификацию.

Данные ИК-спектроскопии исследуемых образцов свидетельствуют об ослаблении сетки водородных связей после воздействия $TiCl_4$ в гексане, наблюдается выраженная асимметричность широкой полосы валентных колебаний ОН-групп в области $3600-3000 \text{ см}^{-1}$ на ИК-спектрах лигноцеллюлозных порошков ПМК-30 и ПМК-100 по сравнению с аналогичной полосой валентных колебаний на ИК-спектре исходного картона (рис. 2, б). Обработка макулатурного картона приводит к постепенному смещению рефлекса при 1736 см^{-1} (кривая I для картона без обработки), соответствующего группе $C=O$, в область более низких частот с частичным наложением

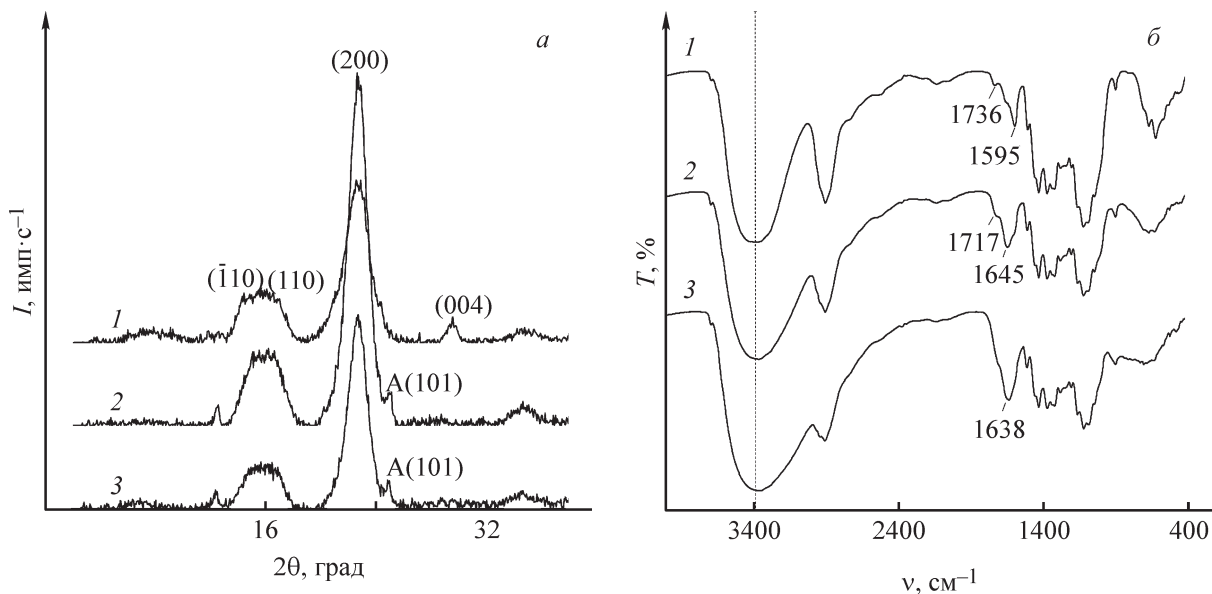


Рис. 2. Дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б).

1 — макулатурный картон, 2 — лигноцеллюлозный порошок ПМК-30, 3 — лигноцеллюлозный порошок ПМК-100. Лигноцеллюлозные порошки получены из макулатурного картона при обработке $TiCl_4$ в гексане [содержание $Ti(IV)$ в гексане 30 и $100\text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}_{\text{картон}}$ соответственно].

на рефлекс при 1645 или 1638 см^{-1} (кривая 2 для ПМК-30 и кривая 3 для ПМК-100 соответственно). Наличие рефлексов при 1645 и 1638 см^{-1} связано с образованием карбоксилатной группы (в результате взаимодействия карбонильных и карбоксильных групп с $TiCl_4$), а также с адсорбированными соединениями титана, находящимися на обработанной поверхности образцов. С увеличением содержания $Ti(IV)$ интенсивность рефлексов в низкочастотной области (начиная примерно с 1500 см^{-1}) уменьшается.

Размер и форма волокон влияют на их распределение в объеме резиновой смеси. Уменьшение геометрических характеристик волокна способствует более равномерному их распределению. Данные на рис. 3 иллюстрируют влияние проводимой обработки на укорачивание волокон в результате деструкции.

Наблюдаемый бимодальный характер распределения по длине волокон картона аналогичен хвойной целлюлозе [26]. Это косвенно свидетельствует о том, что сырьем для подавляющего большинства волокон, входящих в состав макулатурного картона, является древесина хвойных пород. По сравнению с лигноцеллюлозными порошками ПМК-30 и ПМК-100 у волокон картона наблюдается широкая полидисперсность по диапазонам длин от 0.001 до 7.5 мм . Преобладают волокна длиной $0.6\text{--}0.8$ и $0.8\text{--}1.0\text{ мм}$ в количестве 14.5 и 14.4% соответственно. Напротив, образцы ПМК-30 и ПМК-100 характеризуются более узким распределением от 0.04 до 1.6 мм с преобладанием

волокон длиной $0.12\text{--}0.15\text{ мм}$, что свидетельствует о не менее чем пятикратном укорачивании их длины по сравнению с необработанными волокнами картона.

Средний размер деструктированных волокон в одном из геометрических направлений составляет не более 100 мкм . С увеличением содержания $Ti(IV)$ в гексане с 30 до $100\text{ мг}\cdot\text{г}^{-1}_{\text{картон}}$ и соответственно в анализируемых лигноцеллюлозных порошках сред-

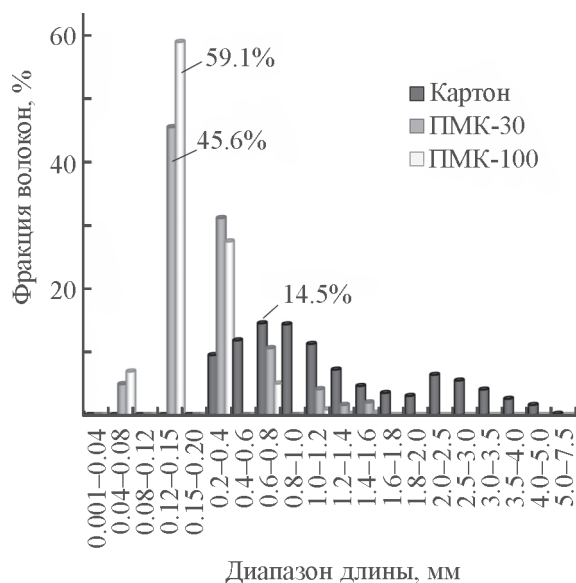


Рис. 3. Фракционное распределение по длине волокон картона и лигноцеллюлозных порошков ПМК-30 и ПМК-100.

Таблица 2

Морфологические и размерные характеристики волокон макулатурного картона и полученных из него лигноцеллюлозных порошков

Характеристика	Картон	Лигноцеллюлозный порошок	
		ПМК-30	ПМК-100
Средняя длина волокна, мм	1.32	0.23	0.19
Средняя ширина волокна, мкм	27.5	30.1	31.2
Средний фактор формы, %	90.5	94.5	95.1
Грубость волокна, мг·м ⁻¹	165.7	274.3	398.7
Средний угол излома	47.0	0.2	0.2
Число изломов на 1 мм	0.316	0.057	0.000
Число изломов на волокно	0.316	0.030	0.000
Средняя длина сегмента, мм	1.212	0.049	0.069

няя длина волокон после обработки уменьшается в 5.7 и 6.9 раза. Модифицирование поверхности волокон картона соединениями титана в результате его обработки $TiCl_4$ в гексане косвенно подтверждается увеличением средней ширины волокон на 2.6–3.7 мкм, аналогичный эффект наблюдался в работе [26].

О степени изогнутости (деформированности) волокон косвенно судят по среднему фактору формы, представляющему собой усредненное отношение проекционной длины волокна к истинной длине волокна. Эта характеристика имеет большое значение, поскольку внесение изогнутых волокон в состав резиновой смеси способствует образованию воздушных пустот с малодоступной внутренней стороны перегиба, что в дальнейшем может повлиять на механические свойства отливаемых резин. Согласно среднему фактору формы, подавляющее большинство волокон в исследуемых лигноцеллюлозных порошках находится в выпрямленном состоянии, содержание изогнутых волокон в них незначительно. Это подтверждает количество изломов [изменения направления волокна под достаточным углом, рассчитываемые на ограниченном участке (сегменте) целлюлозного волокна]. В результате деструкции количество изломов на волокне уменьшается с 0.316 практически до нуля, а также значительно уменьшаются средний угол излома и средняя длина сегмента.

Грубость волокон представляет собой характеристику, связывающую массу волокна по отношению к единице длины.¹ Воздействие на картон $TiCl_4$ в гек-

сане приводит к адсорбции на поверхности волокна соединений титана, что сопровождается увеличением массы (табл. 1) и укорачиванием волокон (табл. 2), в результате чего грубость волокон увеличивается в 1.7 и 2.4 раза для лигноцеллюлозных порошков ПМК-30 и ПМК-100 соответственно.

Химическая деструкция волокон макулатурного картона приводит к увеличению количества частиц линейного строения, обладающих малой полидисперсностью, характеризующихся длиной, не превышающей 0.2 мм, которые относят к волокнистым мелким частицам [27]. В лигноцеллюлозных порошках ПМК-30 и ПМК-100 их содержание составляет 50.5 и 66.0% соответственно. В картоне содержание волокнистых мелких частиц составляет 5.9%. Отношение содержания волокон длиной менее 0.2 мм к содержанию волокон длиной более 0.2 мм в картоне равно 0.06, а в лигноцеллюлозных порошках ПМК-30 и ПМК-100 эта величина существенно выше — 1.02 и 1.94 соответственно. Это свидетельствует о том, что увеличение содержания $Ti(IV)$ в гексане в 3 раза (с 30 до 100 мг·г⁻¹_{картон}) при обработке картона приводит к возрастанию фракции лигноцеллюлозных волокнистых частиц длиной менее 0.2 мм практически в 2 раза.

Полученные лигноцеллюлозные порошки ПМК-30 и ПМК-100 исследовали в качестве модификаторов резин. Распределение частиц введенных модификаторов в полимерном объеме каучуковой матрицы происходило гомогенно без технологических затруднений. Оценку изменения вулканизационных свойств резиновых смесей и физико-механических, а также адгезионных свойств резин проводили в сравнении с аналогичными характеристиками образца сравнения.

¹ Karlsson H. Fiber Guide. Fiber analysis and process applications in the pulp and paper industry. Part 9: Measurements of fiber properties. AB Lorentzen & Werrte, Sweden, 2006. P. 62.

Таблица 3

Кинетические параметры вулканизации резиновых смесей на основе каучука СКМС-30 АРКМ-15, содержащих модификаторы, полученные из макулатурного картона

Реометрические параметры вулканизации	Без модификатора (образец сравнения)	Содержание лигноцеллюлозного порошкового модификатора в резиновой смеси, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука									
		ПМК-30					ПМК-100				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Минимальный крутящий момент M_{\min} , дН·м	10	9	9	8	9	8	10	10	10	10	9
Максимальный крутящий момент M_{\max} , дН·м	57	54	50	50	54	50	55	56	59	56	57
Время начала вулканизации t_s , мин	2	1.8	1.8	1.6	1.8	1.6	2.0	2.0	2.0	2.0	1.8
Оптимальное время вулканизации t_{90} , мин	20	18	19	20	19	20	23	21	22	20	20

Изучение кинетики вулканизации проводили путем анализа реометрических параметров вулканизации резиновых смесей с введенными модификаторами в исследуемых дозировках (табл. 3). Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии существенных изменений во времени начала вулканизации (t_s) и времени достижения оптимума вулканизации (t_{90}) по сравнению со значениями образца резиновой смеси, не содержащей модификатор. Минимальный (M_{\min}) и максимальный (M_{\max}) крутящие моменты резиновых смесей в присутствии ПМК-30 уменьшаются до 20 и 12% соответственно. Вулканизационные характеристики резиновых смесей с модификатором ПМК-100 являются наиболее близкими к характеристикам резиновой смеси без модификатора.

С целью выявления преимуществ или недостатков присутствия исследуемых модификаторов в вулканизатах оценивали их физико-механические показатели до и после термоокислительного старения (рис. 4), поскольку известно, что термоокислительное старение резины негативно отражается на ее эксплуатационных свойствах: снижается прочность и эластичность, повышается твердость и истираемость.

Результаты испытаний вулканизатов до старения (рис. 4, а) свидетельствуют о том, что лигноцеллюлозные порошковые модификаторы ПМК-30 и ПМК-100 не влияют на условную прочность вулканизатов при растяжении (f_r). Данный показатель остается близким к таковому для образца сравнения (14.5 МПа) в пределах ошибки определения. После старения вулканизата, не содержащего модификатор, величина f_r снижается на 40% по сравнению с его исходным значением и становится равной 8.7 МПа.

При этом вулканизаты, в составе которых присутствуют лигноцеллюлозные порошковые модификаторы, отличаются несколько большей величиной условной прочности при растяжении, которая после старения превышает соответствующий показатель образца сравнения до 38% для ПМК-30 и до 25% для ПМК-100. В результате старения величины f_r вулканизатов, содержащих лигноцеллюлозные порошковые модификаторы ПМК-30, уменьшаются на 14%, а содержащие ПМК-100 — на 30%.

Относительное удлинение вулканизатов при разрыве (ϵ_r) до старения независимо от используемого лигноцеллюлозного порошкового модификатора остается на уровне образца сравнения (350%) (рис. 4, б). После старения величина ϵ_r образца сравнения снизилась в 3.3 раза, а в присутствии лигноцеллюлозных модификаторов ПМК-30 и ПМК-100 — в 2.0–2.5 раза по сравнению с их исходными значениями. Относительное удлинение при разрыве вулканизатов, содержащих ПМК-30, после старения выше значения образца сравнения на 75–80%, а содержащих модификатор ПМК-100 — на 34–80%. Это свидетельствует о том, что старение резины, в составе которой присутствуют указанные модификаторы, сопровождается меньшей потерей эластичности по сравнению с образцом сравнения.

Адгезионная прочность (A) связи резина–латунированный корд образца сравнения составляет 95 Н (рис. 4, в). Введение лигноцеллюлозного порошка ПМК-30 позволяет увеличить этот показатель до 124 Н (что на 30% превышает значение образца сравнения), при этом добавление лигноцеллюлозного порошка ПМК-100 не оказывает особого влияния на ад-

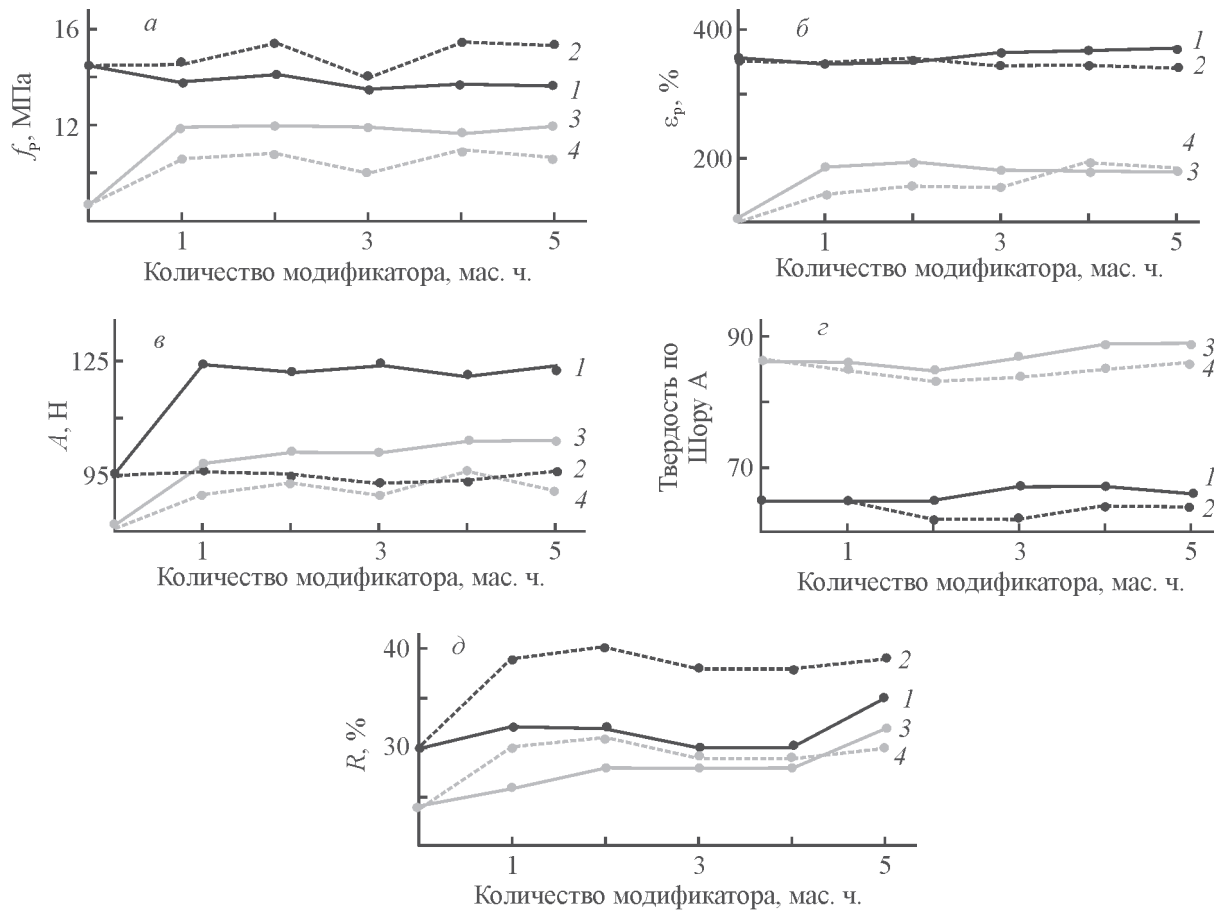


Рис. 4. Влияние количества добавленного модификатора на физико-механические характеристики резин: условную прочность при растяжении (а), относительное удлинение при разрыве (б), адгезионную прочность (в), твердость по Шору А (г), эластичность по отскоку (д).

Вулканизаты до старения, содержащие в качестве модификатора лигноцеллюлозный порошок: 1 — ПМК-30, 2 — ПМК-100; вулканизаты после старения, содержащие в качестве модификатора лигноцеллюлозный порошок: 3 — ПМК-30, 4 — ПМК-100.

Ускоренное старение проводили при 100°C в течение 72 ч.

гезионную прочность связи резина–латунированный корд. После старения показатель прочности связи образца сравнения уменьшается до 82 Н. Ухудшение по сравнению с исходными значениями составило 13%. Однако у вулканизатов, содержащих лигноцеллюлозные порошки ПМК-30, адгезия к металлокорду составила 104 Н, а содержащих ПМК-100 — 96 Н, что на 27 и 17% выше, чем значения образца сравнения соответственно. Снижение адгезионной прочности связи резина–металлокорд вулканизатов, содержащих модификатор ПМК-30, составило 10–17% по сравнению с исходными значениями. Этот показатель вулканизатов, содержащих лигноцеллюлозный порошок ПМК-100, остался на том же уровне, несмотря на термоокислительную обработку. Таким образом, присутствие лигноцеллюлозных порошковых модификаторов благоприятно воздействует на адгезион-

ную прочность между резиной и латунированным металлокордом, особенно в случае добавления модификатора ПМК-30.

Введение в резиновую смесь лигноцеллюлозных порошковых модификаторов ПМК-30 и ПМК-100 не оказывает на твердость по Шору А существенного влияния, выявленные колебания в величинах этого показателя не превышают погрешности в 5%.

Эластичность по отскоку (R) характеризует упругие свойства резины в условиях ударного (динамического) нагружения. Ускоренное старение приводит к снижению этого показателя и в случае образца сравнения, и в случае образцов, содержащих лигноцеллюлозные порошковые модификаторы. Присутствие последних в вулканизатах практически не влияет на эту величину, увеличивая ее не более чем на 10% (рис. 4, д).

Выводы

Предложен способ переработки невостребованных вторичных ресурсов на основе лигноцеллюлозного сырья в полезные продукты целенаправленного назначения. Достаточно быстрая обработка макулатурного картона $TiCl_4$ в гексане в отличие от традиционного кислотного гидролиза позволяет получить модифицированные диоксидом титана порошки, отличающиеся от исходной навески картона повышенной массой и характеризующиеся надмолекулярной структурой целлюлозы модификации I. С увеличением добавляемого количества $TiCl_4$ в систему в образцах возрастает содержание $Ti(IV)$, количество карбоновых и карбоксильных групп, величина насыпной плотности, а также размеры кристаллита, соответствующие длине упорядоченных областей элементарных фибрилл. Такое воздействие на волокна картона приводит к их делигнификации и деструкции.

Результаты исследований лигноцеллюлозных порошков ПМК-30 и ПМК-100 в качестве модификаторов резин на основе бутадиен-стирольного каучука СКМС-30 АРКМ-15 свидетельствуют о том, что их присутствие не приводит к существенным изменениям параметров вулканизации резиновых смесей, показателей условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, твердости по Шору А, эластичности по отскоку вулканизатов. Выявленным преимуществом является повышенная прочность связи резина–латунированный металлокорд 4Л15, наблюдаемая как до, так и после старения резины. Также следует отметить, что введение лигноцеллюлозных порошковых модификаторов способствует сохранению физико-механических свойств резины в условиях термоокислительного старения, что позволяет продлить срок ее эксплуатации.

Таким образом, модифицированные лигноцеллюлозные порошки, получаемые в результате обработки макулатурного картона $TiCl_4$ в гексане, могут быть использованы в резинах в качестве промоторов адгезии с дополнительными стабилизирующими свойствами.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Химия» Института химии Коми научного центра УрО РАН, г. Сыктывкар и КНИТУ, г. Казань.

Авторы выражают благодарность Северному (Арктическому) федеральному университету имени М. В. Ломоносова за результаты анализа исследуемых образцов, полученные на автоматическом анализаторе волокна L&W Fiber Tester.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Кувшинова Лариса Александровна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1964-6691>
Удоратина Елена Васильевна, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7146-2806>
Карасева Юлия Сергеевна, к.т.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6531-4252>
Черезова Елена Николаевна, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6743-1097>

Список литературы

- [1] *Муллина Э. Р., Мишурина О. А., Нигматуллина Л. И., Иикуватова А. Р.* Влияние процесса вторичной переработки макулатуры на бумагообразующие свойства целлюлозного сырья // *Международ. журн. прикладных и фундаментальных исследований*. 2015. № 4. С. 32–34. <https://www.elibrary.ru/tnzkkb>
- [2] *Слаутин Д. В., Теплоухова М. В., Адраковский Р. Э.* Повышение прочности бумаги, изготовленной из макулатурной массы // *Вестн. Перм. нац. исслед. политехн. ун-та. Хим. технология и биотехнология*. 2018. № 1. С. 113–135. <https://doi.org/10.15593/2224-9400/2018.1.10>
- [3] *Кожевников С. Ю., Ковернинский И. Н., Канарский А. В.* Влияние циклов переработки макулатуры на длину волокон и качество бумаги и картона // *Вестн. технол. ун-та*. 2016. Т. 19. № 5. С. 81–85. <https://www.elibrary.ru/vnyvel>
- [4] *Deshwal G. K., Panjagari N. R., Alam T.* An Overview of paper and paper based food packaging materials: Health safety and environmental concerns // *J. Food Sci. Technol.* 2019. V. 56. P. 4391–4403. <https://doi.org/10.1007/s13197-019-03950-z>
- [5] *Lozada E. R., Gutiérrez Aguilar C. M., Jaramillo Carvalho J. A., Sánchez J. C., Barrera Torres G.* Vegetable cellulose fibers in natural rubber composites // *Polymers*. 2023. V. 15. N 13. P. 1–20. <https://doi.org/10.3390/polym15132914>
- [6] *Aaliya B., Sunooj K. V., Lackner M.* Biopolymer composites: A Review // *Int. J. Biobased Plastics*. 2021. V. 3. N 1. P. 40–84. <https://doi.org/10.1080/24759651.2021.1881214>

- [7] Горбачев А. В., Файзуллин И. З., Вольфсон С. И., Канарский А. В., Захаров И. В., Казаков Ю. М. Композиционный материал на основе полиолефинов и модифицированных растительных наполнителей // Пласт. массы. 2023. № 1 (1–2). С. 48–52. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2023-1-2-48-52>
- [8] Zhou Y., Fan M., Chen L., Zhuang J. Lignocellulosic fibre mediated rubber composites: An Overview // Composites. Part B: Engineering. 2015. V. 76. P. 180–191. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.02.028>
- [9] Захаров В. П., Шурушина А. С., Кулиш Е. И. Изучение вязкоупругих характеристик вторичного полимерного сырья в присутствии природных наполнителей растительного происхождения // Конденс. среды и межфаз. границы. 2020. Т. 22. № 1. С. 11–17. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2471>
- [10] Vladkova T. G., Dineff P. D., Gospodinova D. N., Avramova I. Wood flour: New filler for the rubber processing industry. IV. Cure characteristics and mechanical properties of natural rubber compounds filled by non-modified or corona treated wood flour // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 101. P. 651–658. <https://doi.org/10.1002/app.23730>
- [11] Zhou Y., Fan M., Chen L. Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites: An Overview // Composites. Part B: Engineering. 2016. V. 101. P. 31–45. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.06.055>
- [12] Li M., Pu Y., Thomas V. M., Yoo C. G., Ozcan S., Deng Y., Nelson K., Ragauskas A. J. Recent advancements of plant-based natural fiber-reinforced composites and their applications // Composites. Part B: Engineering. 2020. V. 200. P. 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108254>
- [13] Roy K., Debnath S. C., Potiyaraj P. A Critical review on the utilization of various reinforcement modifiers in filled rubber composites // J. Elastomers Plast. 2019. V. 52. N 2. P. 167–193. <https://doi.org/10.1177/0095244319835869>
- [14] Roy K., Debnath S. C., Pongwisuthiruchte A., Potiyaraj P. Natural rubber/microcrystalline cellulose composites with epoxidized natural rubber as compatibilizer // Rubber Chem. Technol. 2019. V. 92. N 2. P. 378–387. <https://doi.org/10.5254/rct.19.81533>
- [15] Roy K., Potiyaraj P. Development of high performance microcrystalline cellulose based natural rubber composites using maleated natural rubber as compatibilizer // Cellulose. 2017. V. 25. N 2. P. 1077–1087. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1613-2>
- [16] Bokobza L. Natural rubber nanocomposites: A Review // Nanomaterials. 2019. V. 9. N 1. P. 12–32. <https://doi.org/10.3390/nano9010012>
- [17] Fei Y., Fang W., Zhong M., Jin J., Fan P., Yang J., Fei Z., Chen F., Kuang T. Morphological structure, rheological behavior, mechanical properties and sound insulation performance of thermoplastic rubber composites reinforced by different inorganic fillers // Polymers. 2018. V. 10. N 3. P. 276–287. <https://doi.org/10.3390/polym10030276>
- [18] Ranta-Korpi M., Konttinen J., Saarimaa A., Rodriguez M., Vainikka P. Ash forming elements in plastics and rubbers / University of Jyväskylä. Kuopio: VTT Technology, 2014. P. 23–26. <https://publications.vtt.fi/pdf/technology/2014/T186.pdf>
- [19] Nabil H., Rathnayake W. G. I. U., Ismail H. Nano-sized TiO₂-reinforced natural rubber composites prepared by latex compounding method // J. Vinyl Addit. Technol. 2017. V. 23. N 3. P. 200–209. <https://doi.org/10.1002/vnl.21497>
- [20] Kumaava V., Kumar A., Chhatra R. K., Lee D. J. Studies on high performance rubber composites by incorporating titanium dioxide particles with different surface area and particle size // Nanofabrication. 2022. V. 7. P. 104–115. <https://doi.org/10.37819/nanofab.000.200>
- [21] Roy K. J., Sikdar D., Mandal S. K., Debnath S. C. Surface modification of nano titanium dioxide (TiO₂) by cationic surfactants and investigation of its effect on the properties of natural rubber (NR) nanocomposites // Rubber Chem. Technol. 2020. V. 93. N 2. P. 346–359. <https://doi.org/10.5254/rct.19.84831>
- [22] Cazan C., Enesca A., Andronic L. Synergic effect of TiO₂ filler on the mechanical properties of polymer nanocomposites // Polymers. 2021. V. 13. N 12. P. 1–24. <https://doi.org/10.3390/polym13122017>
- [23] Пат. РФ 2680046 (опубл. 2019). Порошковый лигноцеллюлозный материал на основе неорганоллигноцеллюлозного гибрида.
- [24] Фролова С. В., Кувшинова Л. А., Рязанов М. А., Кучин А. В. Влияние тетраоксида титана, применяемого для получения порошковой целлюлозы, на кислотно-основные свойства ее суспензий // Химия в интересах устойчив. развития. 2012. Т. 20. № 2. С. 243–247. <https://www.elibrary.ru/oxphuz> [Frolova S. V., Kuvshinova L. A., Ryzanov M. A., Kuchin A. V. Effect of titanium tetrachloride used for obtaining powdered cellulose on the acid-base properties of its suspensions // Chem. Sustainable Development. 2012. V. 20. N 2. С. 205–209. <https://www.elibrary.ru/ynkcvd>].
- [25] Мелех Н. В., Фролова С. В., Алешина Л. А. Рентгенографический анализ порошковых целлюлоз, полученных с применением кислот Льюиса // Высокомолекуляр. соединения. 2014. Т. 56. № 2. С. 134–141. <https://doi.org/10.7868/S2308112014020102> [Melekh N. V., Aleshina L. A., Frolova S. V. X-ray analysis of powdered cellulose obtained with the use of Lewis acids // Polym. Sci. Ser. A. 2014. V. 56. N 2. P. 129–136. <https://doi.org/10.1134/S0965545X14020102>].

- [26] *Кувшинова Л. А., Манахова Т. Н.* Изменение морфологических особенностей целлюлозы под воздействием тетрахлорида титана // *Химия раст. сырья.* 2014. № 2. С. 29–34.
<https://doi.org/10.14258/jcprm.1402029>
- [27] *Пенкин А. А., Казаков Я. В.* Структурно-морфологические свойства вторичного волокна из влаготочного сырья при мягком размоле. Часть 2. Характеристика волокнистой мелочи // *Изв. вузов. Лесн. журн.* 2023. № 4. С. 169–179.
<https://doi.org/10.37482/0536-1036-2023-4-169-179>
-