

УДК 678.01

DOI: 10.35211/1990-5297-2024-5-288-117-123

*А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, Д. С. Свинухов***МОДИФИКАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ КРЕМНЕКИСЛОТ БС-120
И А-175 ЛАКТАМСОДЕРЖАЩИМИ РАСПЛАВАМИ
С ЦЕЛЮ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАК АКТИВНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ****Волжский политехнический институт (филиал)
Волгоградского государственного технического университета**

E-mail: mspiridonova@list.ru

Рассматривается возможность модификации отечественных кремнекислотных наполнителей марок БС-120 и А-175 лактамсодержащими расплавами, определяемыми в процессе исследований как агенты сочетания. Наибольшая эффективность действия модифицированных кремнекислот, как усиливающих наполнителей, проявляется в повышении износостойкости вулканизатов.

Ключевые слова: коллоидная кремнекислота, агент сочетания, усиливающий наполнитель.

В настоящее время для производства «зеленых» автомобильных шин в России используются импортные ингредиенты. Следует пояснить, что «зеленая» шина, полученная с использованием импортных тонкодисперсных коллоидных кремнекислот (Zeosil, Ultrasil) и агентов сочетания, как например Si-69 [1], в достаточной степени удовлетворяет основным требованиям «магического» треугольника: высокому сцеплению с дорожным покрытием (а это может быть мокрый или обледенелый асфальт), низкому сопротивлению качению и повышенной износостойкости.

Цель работы – исследование влияния оригинального процесса модификации коллоидных кремнекислот лактамсодержащими расплавами на свойства эластомерных композиций, наполненных модифицированными кремнекислотами.

Предполагалось, что канифоль, представляющая собой смесь изомерных органических ненасыщенных кислот, имеющих общую формулу $C_{20}H_{30}O_2$, может явиться модификатором коллоидных кремнекислот, в частности БС-120 и А-175. Это исходило из того, что такие кислоты канифоли, как абиетиновая и декстропимаровая [2], способны к взаимодействию карбоксильных групп с силанольными группами кремнекислотных наполнителей, а также двойных связей канифоли с каучуком посредством серы. Причем взаимодействие карбоксильных групп с силанольными ожидалось в результате действия ударных нагрузок со стороны керамических шаров, при обработке механической смеси кремнекислот с лактамсодержащим расплавом в шаровой мельнице.

Экспериментальная часть

Для осуществления процесса модификации готовился расплав ϵ -капролактама с канифолью (аббревиатура расплава ϵ -ККФ). Это делалось для того, чтобы использовать ключевые свойства ϵ -капролактама [3] в расплаве с канифолью, для осуществления модификации кремнекислотного наполнителя под действием ударных нагрузок.

Для определения эвтектики ϵ -капролактама с канифолью осуществляли построение диаграммы, определяющей зависимость температуры каплепадения от концентрации ϵ -капролактама и канифоли в их бинарной композиции. Приготовление каждого соотношения композиции осуществлялось в фарфоровом тигле при температуре 75 ± 5 °С. После получения гомогенного расплава, им заливалась чашечка термометра Уббе-лоде ТН-4 и определялась температура каплепадения в соответствии с ГОСТ 32322-2013.

Модификация коллоидных кремнекислот БС-120 и А-175 производства АО «Башкирская содовая компания» г. Стерлитамак осуществлялась в шаровой мельнице под действием ударных нагрузок со стороны керамических шаров. Для этого в шаровую мельницу объемом 3 л с 50 керамическими шарами (каждый диаметром 20 мм) загружался кремнекислотный наполнитель и, учитывая его уплотненную товарную форму, диспергировался в течение определенного времени. После этого добавлялся расплав ϵ -капролактама и канифоли при соотношении ϵ -ККФ к коллоидным кремнекислотам соответственно мас. %. 10:90. В процессе

работы шаровой мельницы отбирались пробы после одного, двух и четырех часов действия ударных нагрузок. В эластомерных композициях использовались модифицированные кремнекислотные наполнители четырехчасового действия ударных нагрузок (аббревиатуры, соответствующие модифицированным кремнекислотам – МБС-120-ε-ККФ и МА-175-ε-ККФ).

Золь-гель-анализ осуществляли промыванием модифицированной белой сажи МБС-120-ε-ККФ ацетоном. Для этого образец массой около 2 г, взвешенный с точностью до четвертого знака, помещали на фильтр с синей лентой и промывали до постоянной массы на фильтре.

Готовая модифицированная коллоидная кремнекислота выгружалась в пластмассовый контейнер, и определенная ее часть отбиралась для определения слеживаемости (комкования) по ГОСТ Р 58426-2020.

Для комплексного наполнителя (аббревиатура КНМ-1), содержащего помимо коллоидной кремнекислоты технический углерод и оксид цинка, готовился тройной эвтектический расплав (ТЭР), состоящий из ε-капролактама, канифоли и N-изопропил-N'-фенил-п-фенилендиамина (IPPD) (при массовом соотношении 1:1:1). Эта смесь из ТУ П-234, БС-120, оксида цинка и ТЭР в соотношении соответственно % мас.: 28,4:47,4:19,0:5,2, обрабатывалась в шаровой мельнице в течение 5 часов в условиях, приведенных выше для модификации МБС-120-ε-ККФ и МА-175-ε-ККФ.

Приготовление резиновых смесей осуществлялось в лабораторном резиносмесителе «Bra-bender» и на лабораторных вальцах 320 160/160.

Загрузка в смесительное оборудование модифицированного кремнекислотного наполнителя, а также комплексного наполнителя, осуществлялась на той же стадии, характерной для загрузки наполнителя контрольной смеси.

Вулканизация осуществлялась при 155 °С в течение 30 мин. Физико-механические показатели определялись согласно ГОСТ 270-75; истираемость по ГОСТ 426-77.

Обсуждение результатов

Процесс модификации коллоидных кремнекислот, в частности БС-120 и А-175, осуществлялся эвтектическим расплавом канифоли с ε-капролактамом. Использование канифоли в составе расплава стало возможным за счет свойств ε-капролактама, который, как известно [4], способен со многими органическими и неорганическими веществами, например с борной кислотой [5], к созданию эвтектических расплавов с относительно небольшой вязкостью при нормальных условиях (в пределах 300–2000 сПз). Как следует из представленной диаграммы состояния (рис. 1), эвтектический расплав (ε-ККФ) характеризуется соотношением ε-капролактама с канифолью, % мас.: 42,5:57,5. Этот расплав был использован для модификации кремнекислотных наполнителей.

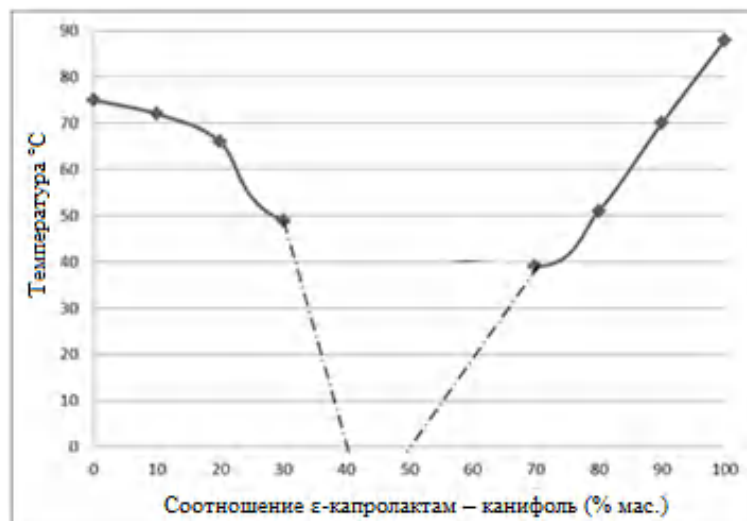


Рис. 1. Диаграмма состояния бинарной системы ε-капролактама – канифоль

Пунктирная линия свидетельствует о том, что затвердевание эвтектического расплава происходит при температуре ниже 20 °С, то есть

при комнатной температуре расплав не затвердевает и длительное время остается жидким.

Диспергирование коллоидной кремнекислоты

перед добавлением лактамсодержащего расплава обусловлено необходимостью уменьшения размеров частиц уплотненного товарного продукта. Как показано на рис. 2, наименьшая насыпная плотность, а соответственно, минимальный раз-

мер частиц БС-120 достигается после часа воздействия ударных нагрузок со стороны шаров на белую сажу. Именно этот кремнекислотный наполнитель с минимальным размером частиц использовался непосредственно для модификации.

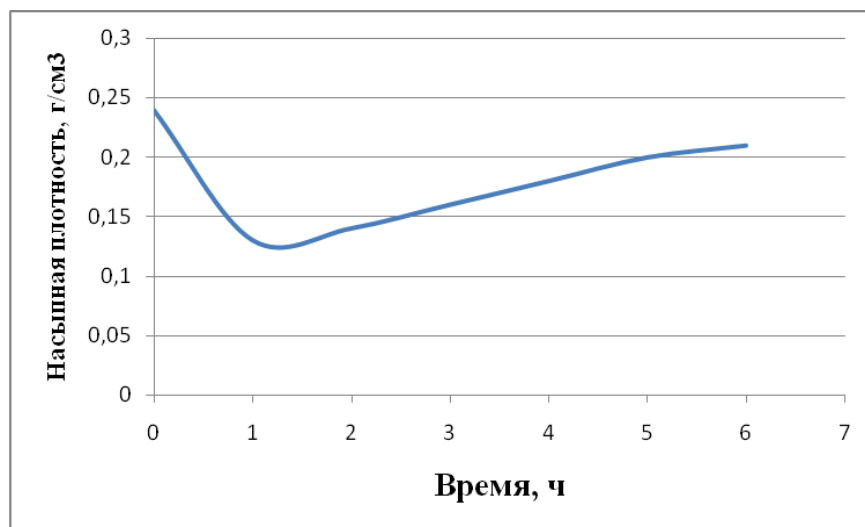


Рис. 2. Зависимость насыпной плотности БС-120 от времени воздействия ударных нагрузок

После достижения минимального размера частиц белой сажи возможен вновь процесс укрупнения частиц за счет их агломерации под действием Ван-дер-Ваальсовых сил. Это явление известно и наблюдается, например, при попытке измельчения природных наполнителей до частиц хотя бы коллоидного уровня [6].

Процесс модификации кремнекислотного наполнителя можно представить следующей схемой (рис. 3), из которой следует, что ненасыщенные кислоты канифоли, в частности абиетиновая, могут реагировать с силанольными группами, а также связываться с макромолекулами каучука посредством сульфидных связей.

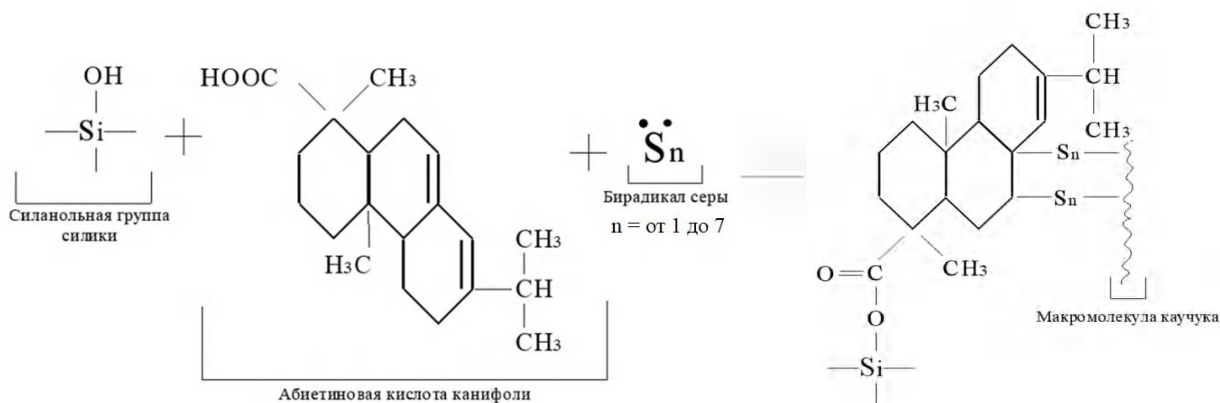


Рис. 3. Схема взаимодействия лактамсодержащего комплекса с силанольными группами и макромолекулами каучука

Таким образом, в соответствии с приведенной схемой лактамсодержащий комплекс можно в достаточной степени охарактеризовать агентом сочетания. Как будет показано ниже, данные физико-механических испытаний эластомерных композиций способствуют подтверждению этому названию.

После действия ударных нагрузок со стороны керамических шаров кремнекислотный наполнитель, модифицированный расплавом ε-ККФ, становится гомогенным относительно размеров частиц. Этот факт особенно отчетливо виден на фото рис. 4. Так, после просева механической смеси белой сажи с расплавом ε-ККФ (до обработки

в шаровой мельнице, смешав компоненты смеси в керамическом стакане с помощью металлического шпателя) через сито 160 мкм, видны включения неразработанного расплава (рис. 4, *а*), которые исчезают после окончательной модифика-

ции наполнителя (рис. 4, *б*). Готовая модифицированная коллоидная кремнекислота МБС-120-ε-ККФ, как показывают исследования, проведенные в соответствии с ГОСТ Р 58426-2020, не претерпевает слеживаемости или комкования.

*а**б*

Рис. 4. Влияние ударных нагрузок:

а – механическая смесь БС-120 с ε-ККФ, % мас. 90:10;*б* – модифицированная БС-120 с ε-ККФ после четырех часов действия ударных нагрузок

О возможности протекания химических реакций под действием ударных нагрузок свидетельствуют данные золь-гель анализа. Так, после промывания механической смеси, то есть до действия ударных нагрузок, количество отмытого вещества составило 12,9 %. Затем, с увеличением времени действия ударных нагрузок, происходит его незначительное уменьшение: после одного часа – 9,8 %, после двух – 9,1 %, после четырех – 9,4 %. При этом необходимо отметить, что в фильтрате после улетучивания ацетона смолоподобные продукты в чашке Петри (рис. 5), анализируемые с помощью энер-

годисперсионного спектрометра Shimadzu серии EDX-8000, свидетельствуют о присутствии кремния. В смолоподобных продуктах, как свидетельствуют данные спектрометра, содержится относительно небольшое количество кремния, равное 0,053 %. То есть вполне вероятно, что через поры фильтра проходят только частицы коллоидных размеров. Таким образом, можно ожидать, что уменьшение количества отмытого вещества, в частности частиц белой сажи наноразмеров, происходит за счет стерических затруднений, вызванных присоединением к этим частицам молекул кислот канифоли.

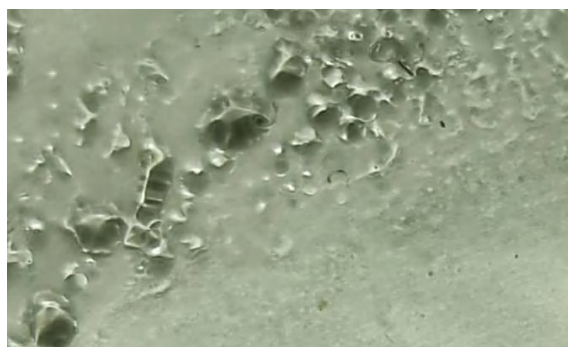
*а**б*

Рис. 5. Фильтрат в чашке Петри после улетучивания ацетона:

а – одночасовая обработка МБС-120-ε-ККФ в шаровой мельнице;*б* – четырехчасовая обработка МБС-120-ε-ККФ в шаровой мельнице

Конечные продукты МБС-120-ε-ККФ и МА-175-ε-ККФ были использованы как наполнители исследуемых эластомерных компо-

зиций в стандартной рецептуре синтетического изопренового каучука (табл. 1).

Таблица 1

Рецептуры резиновых смесей

Компонент	Составы резиновых смесей, мас. ч.				
	1	2	3	4	5
СКИ-3	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Сера	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Альтакс	0,60	0,60	0,60	0,60	0,60
Дифенилгуанидин	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Оксид цинка	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
Стеариновая кислота	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
БС-120	40,00	-	-	-	40,00
МБС-120-ε-ККФ	-	40,00	-	-	-
А-175	-	-	40,00	-	-
МА-175-ε-ККФ	-	-	-	40,00	-
Расплав ε-ККФ (42,5:57,5 % мас.)	-	-	-	-	4,4

Как известно, использование синтетической коллоидной кремнекислоты без агента сочетания требует значительных энергозатрат. Их уменьшение возможно при использовании различных агентов сочетания, например как Si-69. В нашем случае уменьшение энергозатрат констатировалось по величине тока, определяемого прибором резиносмесителя «Brabender». Так, при

использовании в процессе смешения с каучуком немодифицированной БС-120 минимальная величина тока составляла 1,6А, в случае модифицированной – 1,5А. При введении в каучук на вальцах модифицированных БС-120 и А-175 можно отметить существенное уменьшение их пыления, а также существенное уменьшение общего времени их введения в каучук.

Таблица 2

Физико-механические свойства вулканизатов

Показатель	Шифр резиновой смеси				
	1	2	3	4	5
Условное напряжение при удлинении 100 %, МПа	1,8	1,5	0,8	0,8	0,8
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	2,7	2,3	1,4	1,7	1,7
Условная прочность при растяжении, МПа	20,0	25,1	13,0	19,8	17,6
Относительное удлинение при разрыве, %	675	730	890	900	800
Относительное остаточное удлинение, %	20	40	20	40	32
Истираемость, м ³ /ТДж	142,1	98,0	208,1	218,3	104,8

Необходимо отметить, что вулканизат, в котором расплав ε-ККФ не использовался для модификации кремнекислотных наполнителей, а вводился непосредственно в резиновую смесь (табл. 1, 2, состав 5), значительно уступает опытному, содержащему модифицированную белую сажу МБС-120-ε-ККФ, и контрольному составам.

В качестве одного из вариантов, способствующих повышению физико-механических свойств вулканизатов, можно привести моди-

фикацию БС-120, находящуюся в комбинации с техническим углеродом и оксидом цинка. Состав композиции указан в экспериментальной части. Эта композиция была также подвергнута действию ударных нагрузок со стороны шаров, а затем модифицирована тройным расплавом – ε-капролактама, канифоли и IPPD (ТЭР).

Полученный продукт с аббревиатурой КНМ-1 был использован как наполнитель эластомерной композиции на основе каучука СКИ-3 (табл. 3).

Таблица 3

Рецептуры резиновых смесей

Компонент	Составы резиновых смесей, мас. ч.		
	6	7	8
СКИ-3	100,00	100,00	100,00
Сера	1,00	1,00	1,00
Альтакс	0,60	0,60	0,60
Дифенилгуанидин	3,00	3,00	3,00
Оксид цинка	5,00	–	–
Стеариновая кислота	2,00	2,00	2,00
ТУ П-234	40,0	–	–
КНМ-1	–	40,0	60,0

Таблица 4

Физико-механические свойства вулканизатов

Показатель	Шифр резиновой смеси		
	6	7	8
Условное напряжение при удлинении 100 %, МПа	2,9	0,8	1,1
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	6,6	2,3	2,8
Условная прочность при растяжении, МПа	22,5	22,5	19,2
Относительное удлинение при разрыве, %	600	850	730
Относительное остаточное удлинение, %	12	28	28
Условная прочность при растяжении после 120 ч термоокислительного старения (100 °С), МПа	16,9	20,5	–
Истираемость, м ³ /ТДж	110,9	19,9	30,3

Данные, представленные в табл. 4, показывают, что применение ТЭР для получения модифицированного продукта КНМ-1 позволяет получить эластомерную композицию, обладающую по сравнению с эластомерной композицией с МБС-120-ε-ККФ уникальными свойствами. Прежде всего, это характеризуется в 3–5 раз повышенной износостойкостью (см. данные истираемости в табл. 2 – составы 2 и 4, в сравнении с данными табл. 4 – составы 7 и 8). Следует отметить присутствие в КНМ-1 оксида цинка, предполагая его участие в образовании сульфидирующего комплекса и, в свою очередь, способствующего созданию более регулярной пространственной сетки серных связей. Для контрольной смеси (смесь состава 6) даже значительное содержание оксида цинка – 5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука не приводит к существенному активирующему влиянию на создание пространственной сетки.

Выводы

1. Таким образом, действие ударных нагрузок со стороны шаров шаровой мельницы спо-

собно вызвать протекание физико-химических процессов в композиции, представленной коллоидной кремнекислотой, лактамсодержащим расплавом и некоторыми целевыми ингредиентами эластомерных композиций.

2. Как показывают исследования, лактамсодержащий расплав, содержащий канифоль, можно считать агентом сочетания, действие которого сравнимо с действием зарубежных аналогов, таких как например Si69. С использованием нового модифицированного кремнекислотного наполнителя улучшаются не только технологические условия переработки с каучуками, но и повышаются физико-механические показатели вулканизатов.

3. Наиболее значительный эффект от использования новой модифицированной кремнекислоты, в частности – БС-120, наблюдается в опытах, связанных с абразивным износом эластомерных композиций беговой части протектора. Поэтому дальнейшие исследования и апробация будут направлены на возможность использования нового модифицированного кремнекислотного наполнителя в отечественных шинах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Красильникова, М. К. Свойства минеральных наполнителей - белых саж и перспективы их применения в шинной промышленности / М. К. Красильникова, Н. Н. Лежнев – 331–23. – Москва: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. – 44 с.
2. Кабанов, В. А. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Т. 3 / В. А. Кабанов (глав.ред.), М. С. Акутин, Н. Ф. Бакеев и др. // Сов. Энци. – 1977. – 431 с.
3. Модификация железоксидного наполнителя феррофлекса, применяемого при изготовлении массивных шин, лактамсодержащим расплавом / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, Ю. А. Гамлицкий, И. А. Литвинова, И. В. Веселов // Каучук и резина. – 2023. – № 2. – С. 72–77.
4. Спиридонова, М. П. Эластомерные материалы, содержащие молекулярные комплексы и комплексные соединения с ϵ -капролактамом: дисс. ... д-ра техн. наук: 02.00.06. – Волгоград, 2019. – 352 с.
5. Свойства расплавов и сплавов ϵ -капролактама с органическими и неорганическими соединениями / А. Ф. Пучков, М. П. Спиридонова, Н. А. Третьякова, С. В. Лапин, Е. С. Осипова, О. А. Высочинская, И. О. Самохвалова, А. А. Коба // Известия ВолГТУ : научный журнал № 4 / ВолГТУ. – Волгоград, 2016. – С. 126–131.
6. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Т. 2 / В. А. Кабанов (глав.ред.), М. С. Акутин, Н. Ф. Бакеев и др. // Сов. Энци. – 1974. – 345 с.

REFERENCES

1. Krasil'nikova, M. K. Svoystvamineral'nyhnapolnitelej - belyhsazh i perspektiviyhprimeneniya v shinnoypromyshlennosti / M. K. Krasil'nikova, N. N. Lezhnev – 331-23. – Moskva: CNIITEneftekhim, 1980 – 44 s.
2. Kabanov, V. A. Enciklopediyapolimerov. V 3 t. T. 3 / V.A. Kabanov (glav. red.), M.S. Akutin, N.F. Bakeev i dr. // Sov. Enc. – 1977. – 431 s.
3. Modifikaciyaazhelezoooksidnogonapolnitelyaferrofleks, primenyaemogopriizgotovleniimassivnyh shin, laktamsoderzhashchimrasplavom/ A. F. Puchkov, M. P. Spiridonova, Yu. A. Gamlickij, I. A. Litvinova, I. V. Veselov // Kauchuk i rezina. – 2023. – № 2. – S. 72–77.
4. Spiridonova, M. P. Elastomernymaterialy, sodержashchiemolekulyarnyekompleksy i kompleksnyesoedineniya s ϵ -kaprolaktamom: dissertaciya...dokoratekhnicheskikh nauk: 02.00.06. – Volgograd, 2019. – 352 s.
5. Svoystva rasplavov i splavov ϵ -kaprolaktama s organicheskimi i neorganicheskimi soedineniyami / A. F. Puchkov, M. P. Spiridonova, N. A. Tret'yakova, S. V. Lapin, E. S. Osipova, O. A. Vysochinskaya, I. O. Samohvalova, A. A. Kiba // Izvestiya volgogradskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2016. – № 4. – S. 126–131.
6. Enciklopediya polimerov. V 3 t. T. 2 / V. A. Kabanov (glav. red.), M. S. Akutin, N. F. Bakeev i dr. // Sov. Enc. – 1974. – 345 s.

A. F. Puchkov, M. P. Spiridonova, D. S. Svinuhov

**MODIFICATION OF COLLOIDAL SILICIC ACIDS BS-120
AND A-175 WITH LACTAM-CONTAINING MELTS FOR USE AS ACTIVE FILLERS**

**Volzhsky Polytechnic Institute (branch)
Volgograd State Technical University**

Abstract. The possibility of modification of domestic colloidal silicic acids (hereinafter referred to as silicates) of grades BS-120 and A-175 with lactam-containing melts, which are determined in the course of research as combination agents, is being considered. The greatest effectiveness of modified silicates as active fillers is marked by an increase in the wear resistance of vulcanizates.

Keywords: colloidal silicic acid, combination agents, reinforcing filler.