



УДК 678.743.22.046.01

Р.К. Низамов, Э.Р. Галимов, Э.И. Нагуманова

ТЕХНИЧЕСКИЕ ЛИГНИНЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ПОЛИМЕРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Современные подходы к обеспечению необходимого уровня технологических и эксплуатационных свойств в технологии производства дисперсно-наполненных полимерных строительных материалов (ПСМ) базируются на современных комплексных экспериментальных исследованиях, проверены многолетней практикой и в целом себя оправдывают. Низкая стоимость, большие запасы, высокая удельная прочность, нетоксичность предопределили особую популярность наполнителям на основе природного минерального сырья, поэтому исследований в этом направлении достаточно много. Многие классические работы по физико-химии наполненных полимеров, в частности, работы школы Ю.С. Липатова, посвящены именно таким системам [1].

В последние годы в мировой практике проведен широкий скрининг потенциальных модификаторов-наполнителей для производства полимерных материалов, позволяющий считать, что модифицирующие компоненты природного происхождения, в основном, уже полностью вовлечены в производственные процессы, ресурсы их ограничены и постепенно истощаются, поэтому резервы следует искать, в первую очередь, в различных промышленных отходах и нетрадиционных видах нерудных полезных ископаемых, отличающихся возможностью многофункционального действия на полимеры [2].

Не последнее место среди возобновляемых отходов производства занимают древесные отходы различных видов, которые выгодно отличаются по многим параметрам от минеральных, например, низкой плотностью и твердостью, что снижает износ перерабатывающего оборудования, практически неограниченной сырьевой базой.

На основе вышеизложенного очень перспективным представляется использование в качестве наполнителей ПВХ-композиций многотоннажных, возобновляемых отходов химической переработки древесины. Среди них особый интерес вызывают лигнинсодержащие соединения, как наполнители полифункционального действия. Они называются техническими лигнинами и составляют основную массу отходов. Во-первых, ежегодно огромное количество лигнинов сбрасывается в отвалы и водоемы, сжигается, что приводит к серьезным, а иногда и необратимым нарушениям экологической ситуации. Во-вторых, технические лигнины имеют относительно стабильные составы, регламентируемые соответствующими нормативно-техническими

документами. В-третьих, наличие в лигнинах большого количества активных функциональных групп (метоксильные, гидроксильные, карбоксильные, карбонильные и др.) обуславливают интерес к нему как к активному наполнителю в производстве ПСМ. В-четвертых, специфическое строение этого природного полимера, отличное от целлюлозы, предполагает положительное влияние на ряд эксплуатационно-технологических свойств.

Исследованиям закономерностей наполнения пластифицированных ПВХ-композиций древесными отходами, в том числе и лигнином, был посвящен целый ряд работ Гузеева с соавторами еще в 90-е годы [3]. Были разработаны композиции с достаточно высоким содержанием наполнителей и показано, что введение их, как и в случае минеральных наполнителей, приводит к снижению основных прочностных показателей материала. Были определены “разумные” пределы введения древесных наполнителей из отходов, позволяющие снизить полимероемкость материала и сохранить эксплуатационные свойства в допустимых значениях. Ранее нашими исследованиями [4-6] была показана эффективность наполнения ПВХ-композиций основными типами технических лигнинов: гидролизным лигнином – отходом гидролизно-дрожжевого производства Волжского завода, сульфатным лигнином – шламом сточных вод Байкальского целлюлозно-бумажного комбината дисперсностью менее 200 мкм. Основное внимание уделялось выявлению влияния различных типов лигнинов на реологические свойства пластифицированных и жестких композиций и установлению оптимальных количеств наполнителя-модификатора. Реологические свойства ПВХ-композиций исследовали на капиллярном вискозиметре постоянных давлений в интервале температур 160-190 °С по известной методике [7]. Изучение вязкостных свойств расплавов проводилось в условиях установившегося ламинарного течения и в широком диапазоне температур и режимов сдвигового деформирования. На основе полученных экспериментальных данных построены истинные коррелированные кривые течения расплавов исследованных ПВХ-композиций. Для пластифицированных композиций во всем интервале содержания пластификатора – диоктилфталата наблюдается снижение эффекта падения вязкости, по мере увеличения температуры и напряжения сдвига в присутствии лигнинов.

На кривых течения выявлен лишь участок,



соответствующий структурной (эффективной) вязкости и отвечающий режимам течения с вязкостью, уменьшающейся по мере увеличения интенсивности деформирования. Обработка кривых течения проведена для расчета значений эффективной вязкости расплавов. На рис. 1 в качестве примера представлены зависимости эффективной вязкости расплавов пластифицированного ПВХ (содержание ДОФ 40 масс.ч.) от содержания гидролизного лигнина, который, как установлено нашими исследованиями, оказался наиболее эффективным из всех изученных семи типов технических лигнинов и продуктов химической переработки древесины.

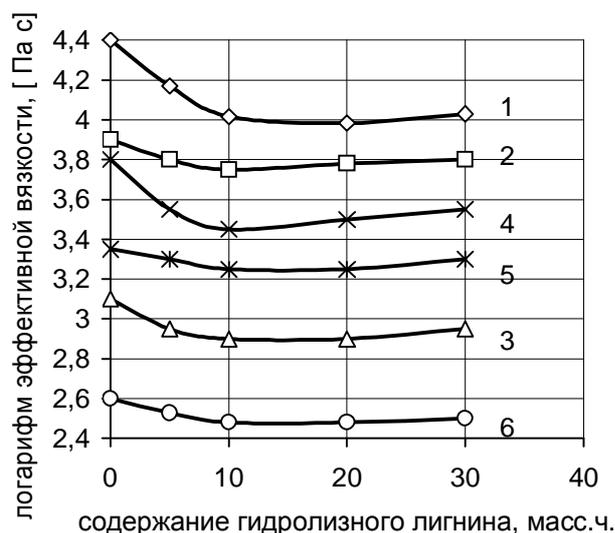


Рис.1. Зависимость логарифма эффективной вязкости расплавов пластифицированного ПВХ от содержания гидролизного лигнина при $\lg t = 4,7$ (1,2,3) и $4,9$ (4,5,6) 1,4 - при 160; 2,5 - при 180 и 3,6 - при 190 град. С

Видно, что концентрационные кривые изменения вязкости носят экстремальный характер с минимумами, величина которых с увеличением температуры и напряжения сдвига уменьшается. С увеличением содержания наполнителя при постоянном напряжении сдвига наблюдается небольшое возрастание вязкости, которое при температурах выше 180 °С практически отсутствует. Реологические исследования проведены до концентраций лигнинов 30 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ, однако, как показали результаты изучения технологических и эксплуатационных свойств, до 50 масс.ч. лигнинов вполне могут быть положительно совмещены в ПВХ-композициях.

Оценка технологической и эксплуатационной эффективности модификации свойств пластифицированного ПВХ гидролизным лигнином проведена в сравнении с другими неспецифическими видами древесных отходов.

Кроме гидролизного лигнина, были использованы следующие виды древесных отходов:

1. Древесная мука – отход мебельного производства. Микроскопический анализ показал наличие, в основном, тонкодисперсных частиц размером 5-10мкм, кроме того,

присутствие порядка 10% волокнистых включений размером 300-400мкм.

2. Пробковая мука (крошка коры пробкового дуба) – отход обувного производства, в частности, ортопедического. В составе отходов фракция размером менее 0,5 мм составляет до 25 масс.%. Именно эта фракция и использована для наполнения ПВХ. В состав пробки входят спирты и фенолы, карбонилы, мочевины, аминокислоты, вторичные амины, метилкетоны.

3. Скоп – отход целлюлозно-бумажной промышленности. Ценность этого отхода состоит в том, что он является заменителем некоторых традиционных строительных материалов [8]. Влажность скопа до переработки в листообразный материал составляет 19-65%, pH-5,9-6,5. Степень дисперсности составляет 60-63° (в целлюлозно-бумажной промышленности степень дисперсности волокнистых материалов измеряется в градусах).

В процессе переработки композиций отмечена низкая технологическая совместимость СКОП с компонентами пластифицированного ПВХ. Предельное содержание СКОП составляет 30 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ.

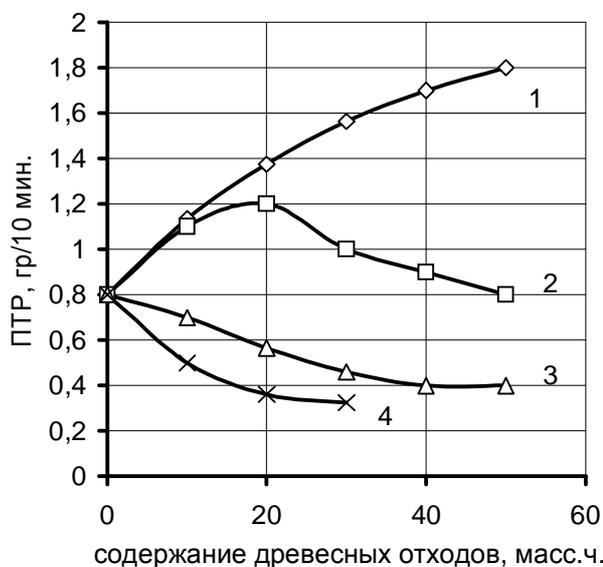


Рис. 2. Зависимость показателя текучести расплавов пластифицированного ПВХ от содержания древесных отходов 1- лигнин; 2 - древесная мука; 3 - пробковая крошка; 4 - СКОП

По влиянию на перерабатываемость (рис.2) рассмотренные древесные отходы можно разделить на две группы.

К первой группе относятся: древесная мука и лигнин. В их присутствии отмечается увеличение показателя текучести расплава, причем в случае древесной муки повышение показателя текучести носит экстремальный характер. В присутствии гидролизного лигнина во всей области концентраций наблюдается повышение текучести расплава. Повышение показателя текучести, очевидно, может быть обусловлено, кроме высокой удельной поверхности частиц, и наличием в его составе до 9-10 % смол и жиров, способных оказывать дополнительное

пластифицирующее действие на ПВХ.

Ко второй группе наполнителей относятся отходы производства пробки и СКОП. Их введение затрудняет процесс течения ПВХ-композиций, с этим связано падение показателя текучести расплавов. Очевидно, развитая микрокапиллярная поверхность частиц этих наполнителей приводит к сорбции пластификатора и снижению его пластифицирующего действия.

В противоположность изменению показателя текучести расплавов, в присутствии пробковой крошки и СКОП в большей степени повышается термостабильность ПВХ (рис.3).

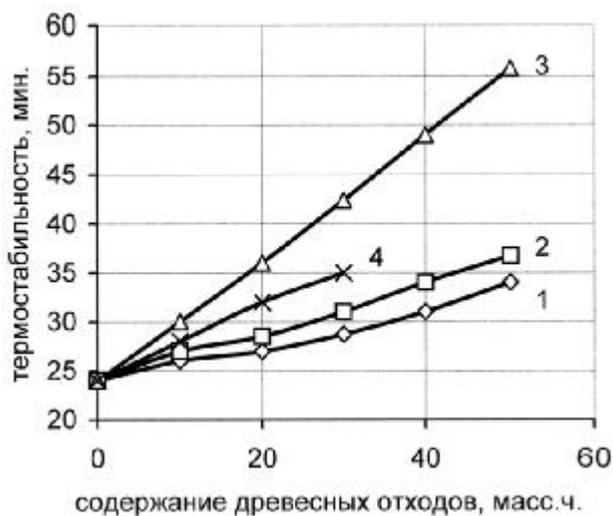


Рис. 3. Зависимость показателя термостабильности пластифицированного ПВХ от содержания древесных отходов 1- лигнин; 2 - древесная мука; 3 - пробковая крошка; 4 - СКОП

Так, композиция, содержащая 50 масс.ч. пробковой крошки, имеет термостабильность в 2,5 раза большую, чем ненаполненная композиция. Общий характер повышения термостабильности в присутствии всех рассмотренных древесных отходов объясняется их высокой сорбционной способностью (в наибольшей степени для пробковой крошки и СКОП) по отношению к хлористому водороду, выделяющемуся при термодеструкции ПВХ и оказывающему автокаталитическое действие на процесс распада полимера. Таким образом, повышение вязкости расплавов ПВХ при введении пробковой крошки и СКОП и, соответственно, необходимость более высоких температур переработки компенсируется высокой термостабильностью композиций в присутствии этих модификаторов.

Как показали исследования, наполнение всеми видами изученных отходов приводит к повышению водопоглощения, что является вполне закономерным для древесных отходов (рис.4). Однако, в меньшей степени это присуще композициям, содержащим гидролизный лигнин.

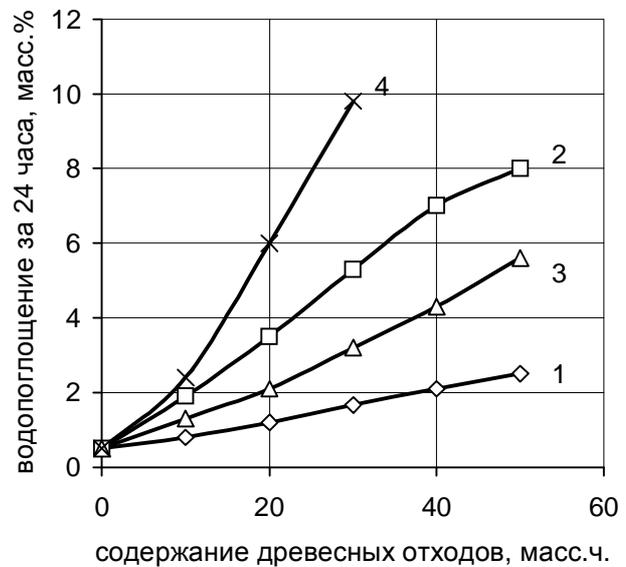


Рис. 4. Зависимость водопоглощения пластифицированного ПВХ от содержания древесных отходов 1- лигнин; 2 - древесная мука; 3 - пробковая крошка; 4 - СКОП

Таким образом, по комплексу эксплуатационно-технических и технологических свойств среди всех рассмотренных нетрадиционных видов древесных отходов в качестве эффективных наполнителей пластифицированного ПВХ могут быть рекомендованы технические лигнины. Эффективность других видов отходов, в частности, пробковой крошки и СКОП, очевидно, в большей степени будет проявляться в непластифицированном ПВХ.

Литература

1. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М.: Химия, 1977. – 3-4 с.
2. Равич Б.М., Окладников В.П., Лыгач В.Н., Менковский М.А. Комплексное использование сырья и отходов. – М.: Химия, 1979. – 272 с.
3. Ежов Б.С., Мозжухин В.Б., Козлова И.И., Гузев В.В., Малышева Г.П., Уртминцева Н.П., Киселев А.М., Юшкова С.М. Свойства композиций на основе пластифицированного ПВХ с древесными наполнителями // Пласт. массы, №7, 1988. – С.12-14.
4. Низамов Р.К. Композиционные материалы на основе ПВХ и продуктов химической переработки древесины // Дисс. канд. техн. наук. – Казань, 1980. – 174 с.
5. Галимов Э.Р., Низамов Р.К., Евдокимов И.В. Влияние гидролизного лигнина на реологические свойства ПВХ // Пласт. массы, №4, 1989. – С.56-58.
6. Низамов Р.К., Галимов Э.Р., Евдокимов И.В., Хозин В.Г. Влияние гидролизного лигнина на реологические свойства пластифицированного ПВХ // Пласт. массы, №5, 1990. – С. 49-51.
7. Бернхард Э. Переработка термопластичных материалов. – М.: Химия, 1965. – 748 с.