

# ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ЛИГНИН- ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

*И.В.Довгань, С.В.Семенова, Г.А.Кириленко*

*Одесская Государственная Академия Строительства и Архитектуры*

В последнее время в строительной индустрии все более широкое применение находят полимерные композиционные материалы (ПКМ), что обусловлено уникальностью свойств как самих полимеров, так и материалов на их основе. Ввиду того, что свойства ПКМ в значительной степени зависят от состава и структуры представляет интерес исследование процессов структурообразования наполненных полимеров.

Формирование структуры полимерных композиций определяются составом и характером взаимодействия между компонентами [1]. Анализируя строение и свойства исходных составляющих (полимерной матрицы и наполнителя), а также структуру получаемой композиции, можно прогнозировать проявляемые материалом свойства в тех или иных условиях.

В наших исследованиях в качестве полимерной матрицы применялась эпоксидно-диановая смола (ЭД-16). В качестве наполнителей применялась лигнинная мука - продукт сухого механического измельчения щелочного или гидролизного лигнина, получаемых как промышленный отход в производстве целлюлозы. Использование лигнина в качестве наполнителя обусловлено рядом специфических свойств. Он обладает развитой внутренней поверхностью и высокими сорбционными свойствами, что по-видимому, объясняется освобождением частиц от целлюлозы. Смолистые вещества, содержащиеся в лигнине, обуславливают его способность к пластическим деформациям, что полезно для релаксации внутренних напряжений в материалах.

Так как в лигнин-эпоксидных композициях лигнин не просто наполнитель - он сам по себе является достаточно сложной структурированной системой [2] - то мы исследовали некоторые его структурно-механические свойства для того, чтобы более объективно анализировать процессы структурообразования уже в самих композициях.

В нашей работе исследовали структурно-механические свойства гидролизного лигнина методами реологии [3].

Для изучения реологических характеристик лигнина был применен один из двух наиболее распространенных методов - метод постоянных напряжений сдвига, который заключается в снятии кривых кинетики развития деформации во времени  $t$  и построении на их основе кривых течения  $\dot{\epsilon} = f(P)$ . По кривым течения можно определить большое число

структурно-реологических характеристик (модули сдвига, вязкости, периоды релаксации, пределы текучести, предельные напряжения сдвига и др.)

Исследование реологических свойств лигнина проводилось на приборе для испытания на сдвиг. В приборе призматический образец перекашивается горизонтальным усилием, а также может быть подвергнут предварительному сжатию вертикальной нагрузкой. Сдвиговые деформации измеряются с помощью индикатора.

Для гидролизного лигнина были получены реологические характеристики в зависимости от удельного давления, влажности, дисперсности и степени переработки в шнековом аппарате-грануляторе [4].

Значительное влияние на реологические характеристики лигнина оказывает переработка лигнина в шнековом грануляторе.

На рис.1 приведены кривые течения гидролизного лигнина влажностью (W) 65% без приложения нормального напряжения ( $P=0$ ), переработанного в шнековом грануляторе-мясорубке 632-М 1, 3, 5 раз.

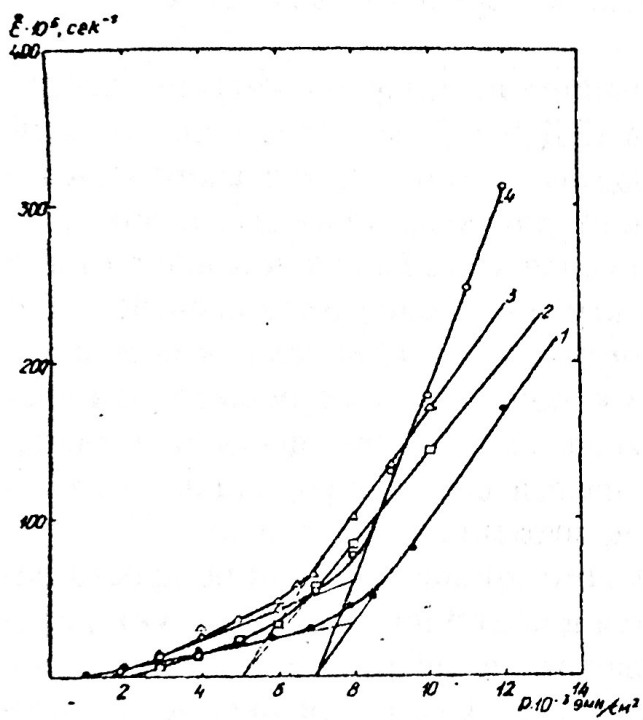


Рис.1. Кривые течения лигнина различной переработки ( $W=65\%$ ,  $P_v=0$ ) без приложения напряжения:  
1— исходный; 2— переработан 1 раз; 3 — переработан 3 раза; 4 — переработан 5 раз.

Из рис. 1 видно, что переработка изменяет реологические характеристики лигнина. Так, например, статическое предельное напряжение сдвига изменяется от  $0,93 \cdot 10^3$  дин/см<sup>2</sup> у исходного до  $1,5 \cdot 10^3$  дин/см<sup>2</sup> у лигнина 5-кратной переработки, пластическая вязкость по Шведову — от  $2,1 \cdot 10^8$  до  $1,02 \cdot 10^8$  пз.

Во время переработки лигнина в шнековых аппаратах-грануляторах происходят два противоположно направленных процес-

са. С одной стороны, уменьшается размер частиц вследствие разрушения грубодисперсных и части мелкодисперсных фракций и происходит объемное уплотнение массы лигнина под действием механических нагрузок, что приводит в итоге к росту числа контактов между частицами в единице объема. С другой стороны, при разрушении частиц происходит высвобождение части иммобилизованной воды, которая оказывает смазывающее действие и ослабляет силу взаимодействия между частицами. В результате реологические характеристики гидролизного лигнина в процессе его переработки изменяются.

Также существенно меняются реологические свойства лигнина при изменении влажности [5].

В нашей работе были проведены исследования и наполненных полимерных композиций. При наполнении эпоксидной смолы лигнином в количестве 10% и 20% контролировали объемные изменения ( $\Delta V$ ) композиции. Объемные изменения для древесно-эпоксидных композиций были получены нами ранее [1].

Так при наполнении лигнинной мукой ( $C = 10\%$ ,  $S_{уд} = 200 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) композиции претерпевают существенные объемные изменения:  $\Delta V = 8,7\%$ , что на 2% больше, чем при наполнении образцов древесной мукой (рис.2).

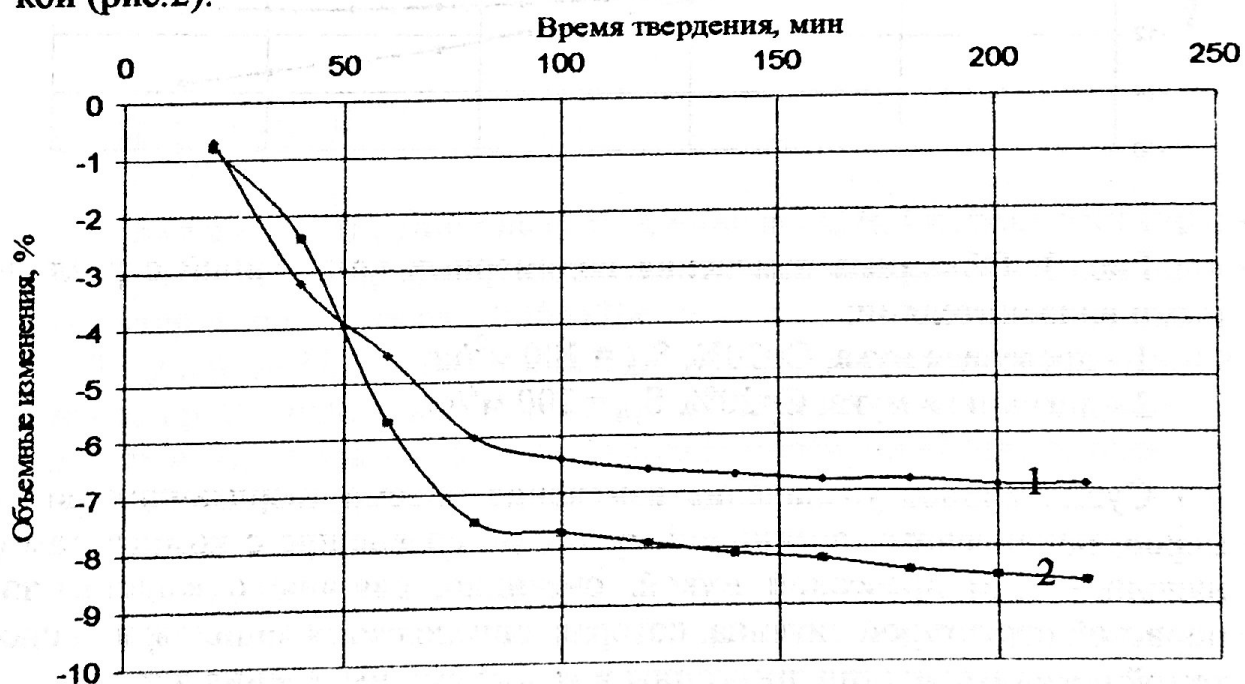


Рис. 2. Объемные изменения полимерных композиций с различными наполнителями:

1 - древесная мука,  $C=10\%$ ,  $S_{уд} = 200 \text{ м}^2/\text{кг}$ ;

2 - лигнинная мука,  $C=10\%$ ,  $S_{уд} = 200 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Так при наполнении лигнином ( $C = 20\%$ ,  $S_{уд} = 200 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) композиции претерпевают объемные изменения:  $\Delta V = 13,9\%$ , что практически в 1,3 раза больше, чем при наполнении образцов древесной мукой (рис.3).

Объемные деформации ПКМ вызваны целым рядом факторов [1] (процессами полимеризации органического материала, изменением плотности адсорбированных слоев на границе раздела «полимер-наполнитель»), и являются объективной характеристикой процессов структурообразования твердеющих полимерных композиционных материалов.

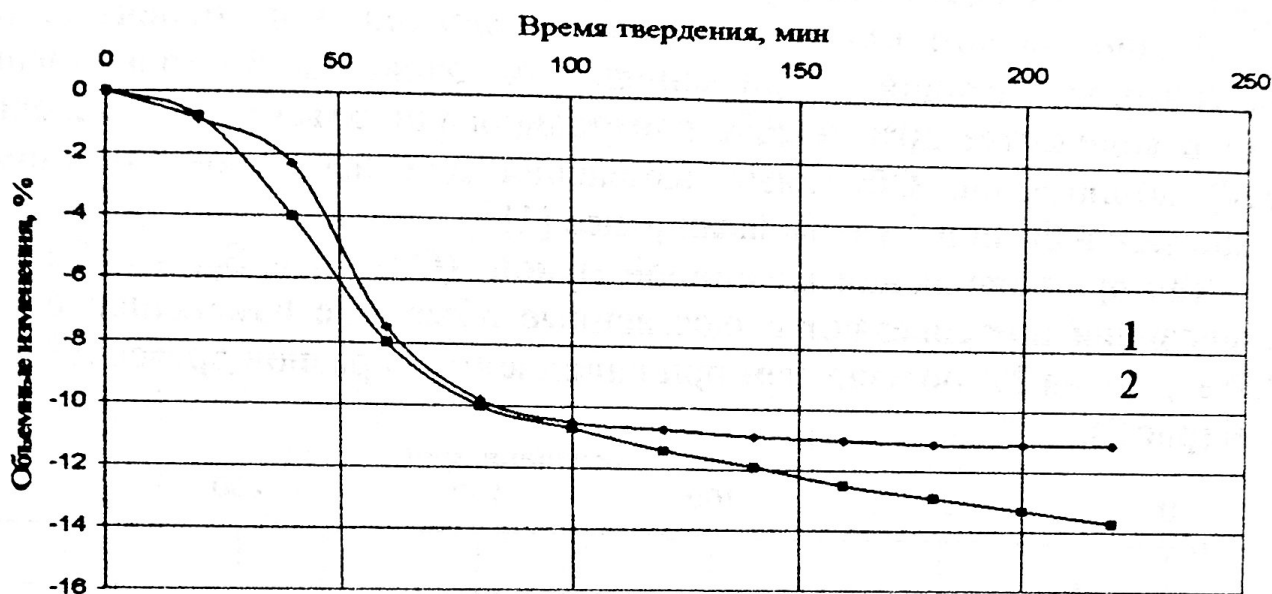


Рис. 3. Объемные изменения полимерных композиций с различными наполнителями:

- 1 - древесная мука,  $C=20\%$ ,  $S_{уд} = 200 \text{ м}^2/\text{кг}$ ;
- 2 - лигнинная мука,  $C=20\%$ ,  $S_{уд} = 200 \text{ м}^2/\text{кг}$ .

Существенное увеличение изменения объема твердеющих полимеров, наполненных лигнинной мукой, по сравнению с композитами, наполненными древесной мукой, очевидно, связано с капиллярно-пористой структурой лигнина, которая определяется капиллярной системой исходных частиц древесины и условиями выделения лигнина.

Таким образом, по результатам наших исследований можно сделать следующие выводы. Формирование структуры ПКМ определяется структурой и свойствами исходных составляющих а также характером взаимодействия между ними. Для лигнин-эпоксидных композиций особенности структурообразования в значительной мере зависят от особенностей структуры и свойств наполнителя.

При исследовании структурно-реологических свойств гидролизного лигнина разной степени переработки и влажности при приложении нормального давления от 0 до 1 кг/см<sup>2</sup> нами установлено, что:

- в результате переработки лигнина в шнековом аппарате существенно изменяются его структурные характеристики, причем наибольшее изменение реологических свойств лигнина достигается уже при однократной переработке;

- структурно-механические свойства гидролизного лигнина существенно зависят от влажности.

При изучении процессов структурообразования лигнин-эпоксидных композиций можно заключить, что такие композиции претерпевают значительные объемные изменения:  $\Delta V = 13,9\%$ , при  $C = 20\%$ ,  $S_{уд} = 200 \text{ м}^2/\text{кг}$ , что в 1,3 раза больше чем в древесно-эпоксидных композициях. Такие существенные объемные деформации вызваны объективными процессами структурообразования, а также связаны со структурными особенностями самого лигнина.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Выровой В.Н., Довгань И.В., Семенова С.В. Особенности структурообразования и формирования свойств полимерных композиционных материалов. –Одесса, 2004.-170с.

2. Довгань И.В., Медведева Е.И. Исследование строения лигнина с целью прогнозирования биостойкости получаемых из него строительных материалов. // Материалы 6-го симпозиума «Модификация древесины». – Польша, Познань, 1987.-С.217-223.

3. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики. Т 3.- Киев: Вища школа, 1977.-136с.

4. Довгань И.В., Кириленко Г.А., Семенова С.В. Структурно-механические свойства лигнинов различных растительных групп // Вестник ОГАСА.-2004г.-№15.-С.88-95.

5. Довгань И.В., Кириленко Г.А., Семенова С.В. Влияние влажности на структурно-механические свойства лигнинов // Материалы к международному научному семинару МОК-44.-Одесса, 2005.-С.146-147.