

## СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИГНИНОВ РАЗЛИЧНЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ ГРУПП

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

Одесская Государственная Академия Строительства и  
Архитектуры

**Исследованы структурно-механические свойства гидролизных лигнинов. Получены реологические характеристики лигнина в зависимости от удельного давления, влажности, дисперсности и степени переработки в шнековом аппарате-грануляторе.**

Процессы структурообразования в полимерных композиционных материалах определяются свойствами матричного материала, наполнителя и характером взаимодействия между ними [1].

Эффективным наполнителем для полимерных композиций является лигнинная мука [2] – продукт сухого механического измельчения щелочного или гидролизного лигнина, получаемых как промышленный отход в производстве целлюлозы. Поэтому представляет интерес анализ структурно-механических свойств лигнина для прогнозирования структуры и свойств наполненных полимеров.

Согласно современным представлениям, гидролизный лигнин следует рассматривать как сложную полидисперсную систему с размерами частиц от нескольких сантиметров до микрометра и меньше. Влажный лигнин представляет собой трехфазную полидисперсную систему, состоящую из твердого вещества, воды и воздуха. В свою очередь, твердое вещество лигнина химически неоднородно и состоит из ряда компонентов: высокомолекулярных соединений, представленных собственно лигнином, остатками полисахаридов целлюлозной части древесины, группой веществ лигногуминового комплекса, неотмытых при гидролизе сахаров, минеральных и органических кислот, зольных элементов и др. В пределах одной частицы лигнина эти вещества могут сосуществовать, образуя гамму переходных состояний.

В то же время частица лигнина не является плотным телом с определенной границей раздела, она имеет развитую систему микро- и макропор, проницаемых для молекул воды и воздуха. По данным литературы [3] капиллярно-пористая структура лигнина определяется

капиллярной системой исходных частиц древесины и условиями выделения лигнина. Согласно учению П.А.Ребиндера [4] о структурообразовании дисперсных систем, можно представить, что частицы лигнина не разрозненны, а находятся в определенных структурных взаимосвязях друг с другом и с дисперсной средой, составляя единую систему, характеризующуюся определенными физико-химическими и структурно-механическими свойствами.

Таким образом, гидролизный лигнин является сложной трехфазной многокомпонентной полидисперсной системой, на которую могут быть распространены общие положения физико-химической механики дисперсных структур.

В процессе гидролитического распада древесины изменяются дисперсность, влажность, химический состав и другие характеристики получаемого лигнина. Механическое воздействие в различного рода формующих и прессующих аппаратах, сушка неминуемо вызывают изменение структурно-механических свойств лигнина. Для теоретического и физического обоснования процессов формования и рациональных режимов сушки необходимо изучение структурно-механических и водных свойств гидролизного лигнина.

В нашей работе исследовались структурно-механические свойства гидролизного лигнина методами реологии [5].

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.

Объектом исследований были выбраны гидролизные лигнины различных растительных групп. Типичные для лигнина кривые кинетики развития (при  $P=\text{const}$ ) и спада деформаций (при  $P=0$ ) приведены на рис.1. Анализ этих кривых показывает, что полная деформация  $\epsilon$  состоит из условно-мгновенной  $\epsilon_0$ , эластической  $\epsilon_2$  и остаточной  $\epsilon_{ост}$ , т.е. деформации течения.

На рис.2 представлена характерная кривая течения гидролизного лигнина. По характеру развития деформации при различных

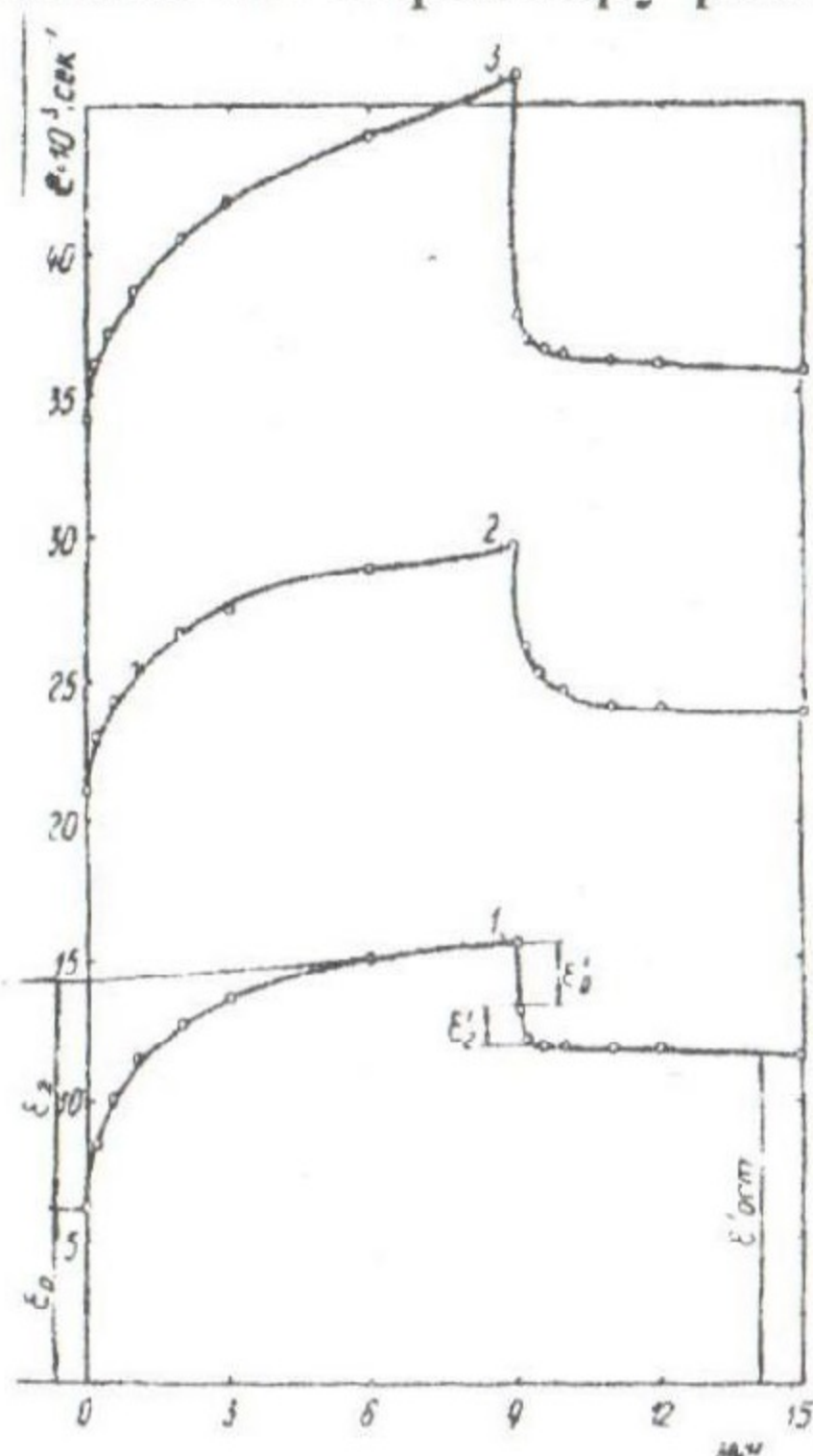


Рис.1. Кривые кинетики развития и спада деформаций исходного лигнина ( $W=50,4\%$ ) при  $P_v=0$ : 1 -  $P=10\text{г/см}^2$ ; 2 -  $P=12\text{г/см}^2$ ; 3 -  $P=14\text{г/см}^2$ .

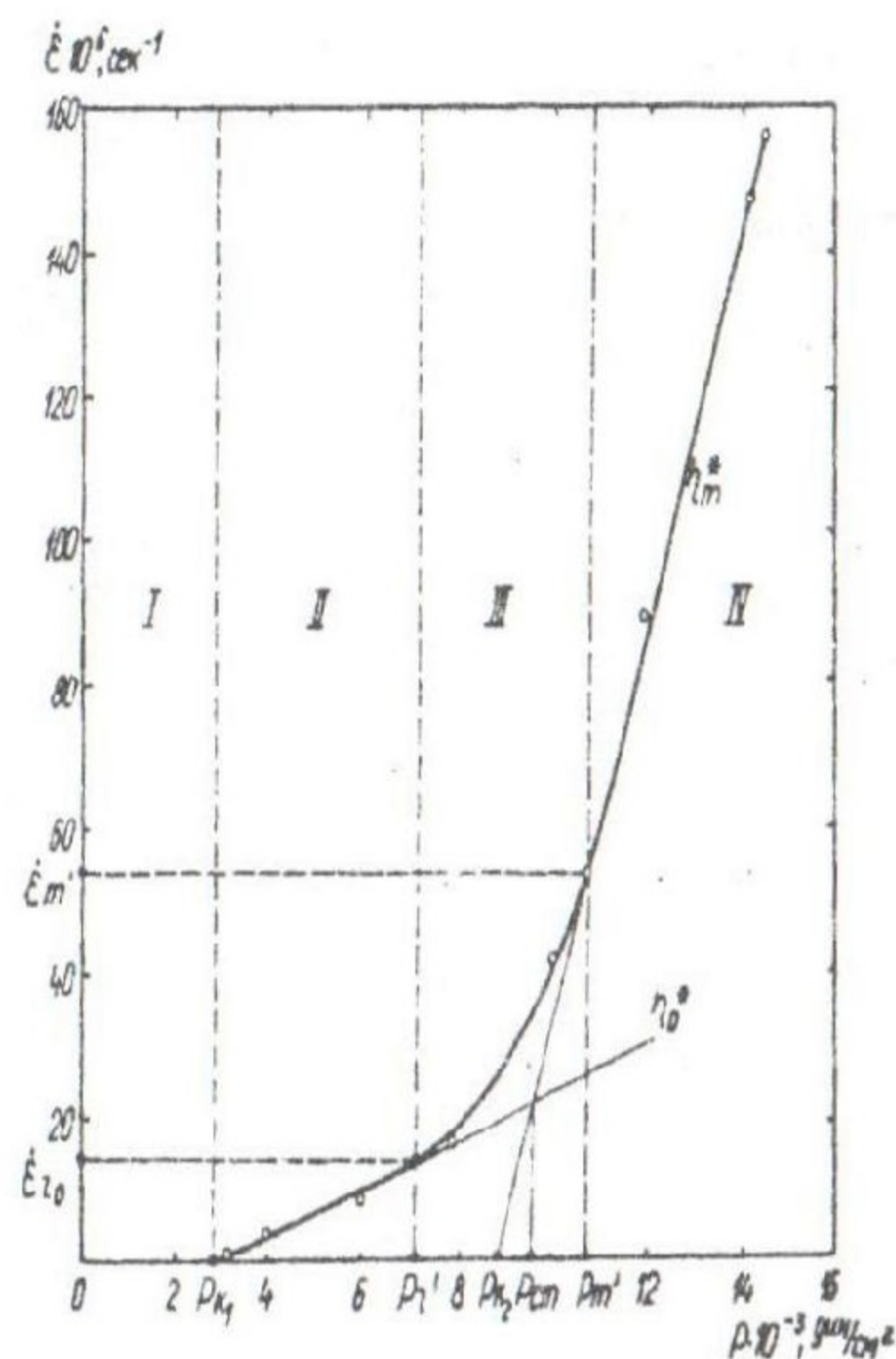


Рис.2. Кривая течения исходного лигнина ( $W=50,4\%$ ) при  $P_v=0$

напряжениях сдвига в общем процессе течения материала можно условно выделить четыре специфические области:

I - условно-упругая область деформационного состояния материала, когда напряжение сдвига меньше условного предела упругости

$$P < P_{kl};$$

II - область шведовской ползучести, когда напряжение сдвига больше условного предела упругости и меньше предельного напряжения, соответствующего практически неразрушенной структуре материала

$$P_{kl} > P > P_r^1;$$

III - переходная область течения, когда напряжение сдвига больше верхнего предела области ползучести и меньше нижнего предела практически предельно разрушенной структуры материала

$$P_r^1 > P > P_m^1;$$

IV – область бингамовского пластического течения, когда предельное напряжение сдвига превышает верхний предел переходной области течения

$$P > P_m^1.$$

Наибольший интерес при изучении лигнина представляют две области:

- область II, характеризующаяся постоянными параметрами: наибольшей пластической вязкостью по Шведову  $\eta^*_{0}$ , статическим предельным напряжением сдвига  $P_{k1}$ , предельным напряжением  $P'_r$ , соответствующим практически неразрушенной структуре, и периодом релаксации

$$\Theta = \eta^*_{0} / E;$$

- область IV, характеризующаяся следующими параметрами: наименьшей пластической вязкостью по Бингаму  $\eta^*_{m}$ , динамическим предельным напряжением сдвига  $P_{k2}$ , предельным напряжением  $P'_m$ , соответствующим практически предельно разрушенной структуре, периодом релаксации

$$\Theta = \eta^*_{m} / E.$$

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

На рис.3 приведены кривые течения исходного лигнина влажностью 65% под действием вертикальных нагрузок в пределах до  $1 \text{ кг/см}^2$ .

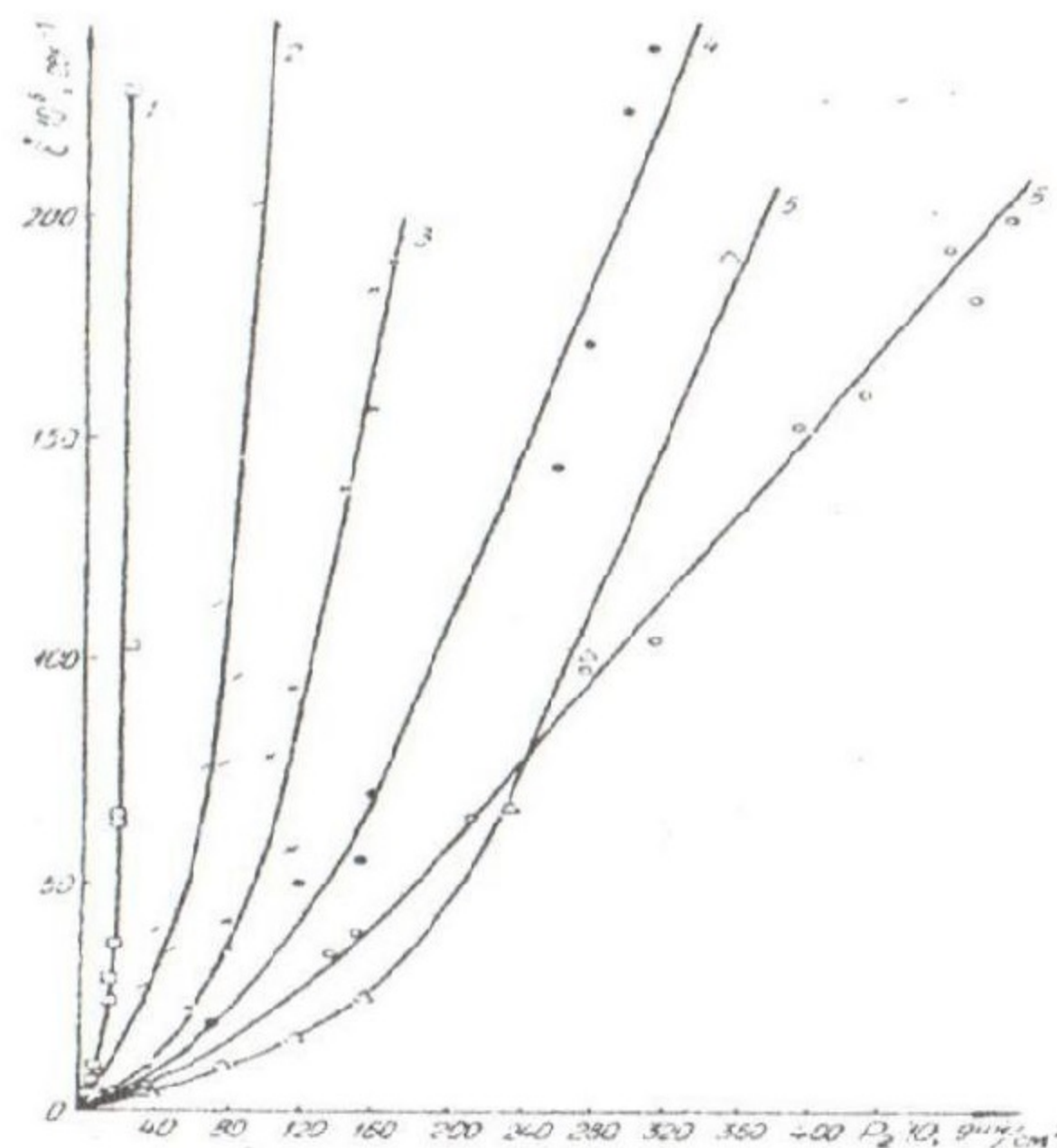


Рис.3. Кривые течения  $\varepsilon=f(P_r)$  лигнина ( $W=65\%$ ) в зависимости от вертикальных нагрузок ( $\text{кг/см}^2$ ): 1 – 0; 2 – 0,1; 3 – 0,3; 4 – 0,5; 5 – 0,7; 6 – 1,0.

Как видно из рис.3. структурно-реологические свойства лигнина при действии на него вертикальных нагрузок уже начиная с  $0,1 \text{ кг/см}^2$  существенно изменяются. Так, статическое предельное напряжение сдвига возрастает от  $4 \cdot 10^3$  до  $36 \cdot 10^3 \text{ дин/см}^2$ , динамическое – от  $10 \cdot 10^3$  до  $180 \cdot 10^3 \text{ дин/см}^2$ , пластическая вязкость по Шведову – от  $6 \cdot 10^8$  до  $45 \cdot 10^8 \text{ пз}$ , вязкость по Бингаму – от  $1,6 \cdot 10^8$  до  $9 \cdot 10^8 \text{ пз}$  при изменении нормального напряжения от  $0,0$  до  $0,7 \text{ кг/см}^2$ .

Изменение основных реологических характеристик лигнина под действием вертикальной нагрузки вызвано сближением частиц лигнина и увеличением за счет этого числа контактов в единице объема, уплотнением массы и упрочнением ее структурного каркаса. Характер кривых течения в исследованном интервале вертикальных нагрузок сохраняется.

Опытные данные для лигнина, подвергнутого действию вертикальной нагрузки  $1 \text{ кг/см}^2$ , несколько выпадают из наблюдаемой общей зависимости, что, по всей видимости, связано с изменением влажности лигнина за счет имеющего место отжатия воды.

На рис.4 приведены кривые течения гидролизного лигнина влажностью  $65\%$  без приложения нормального напряжения, переработанного в шнековом грануляторе-мясорубке 632-М 1, 3, 5 раз.

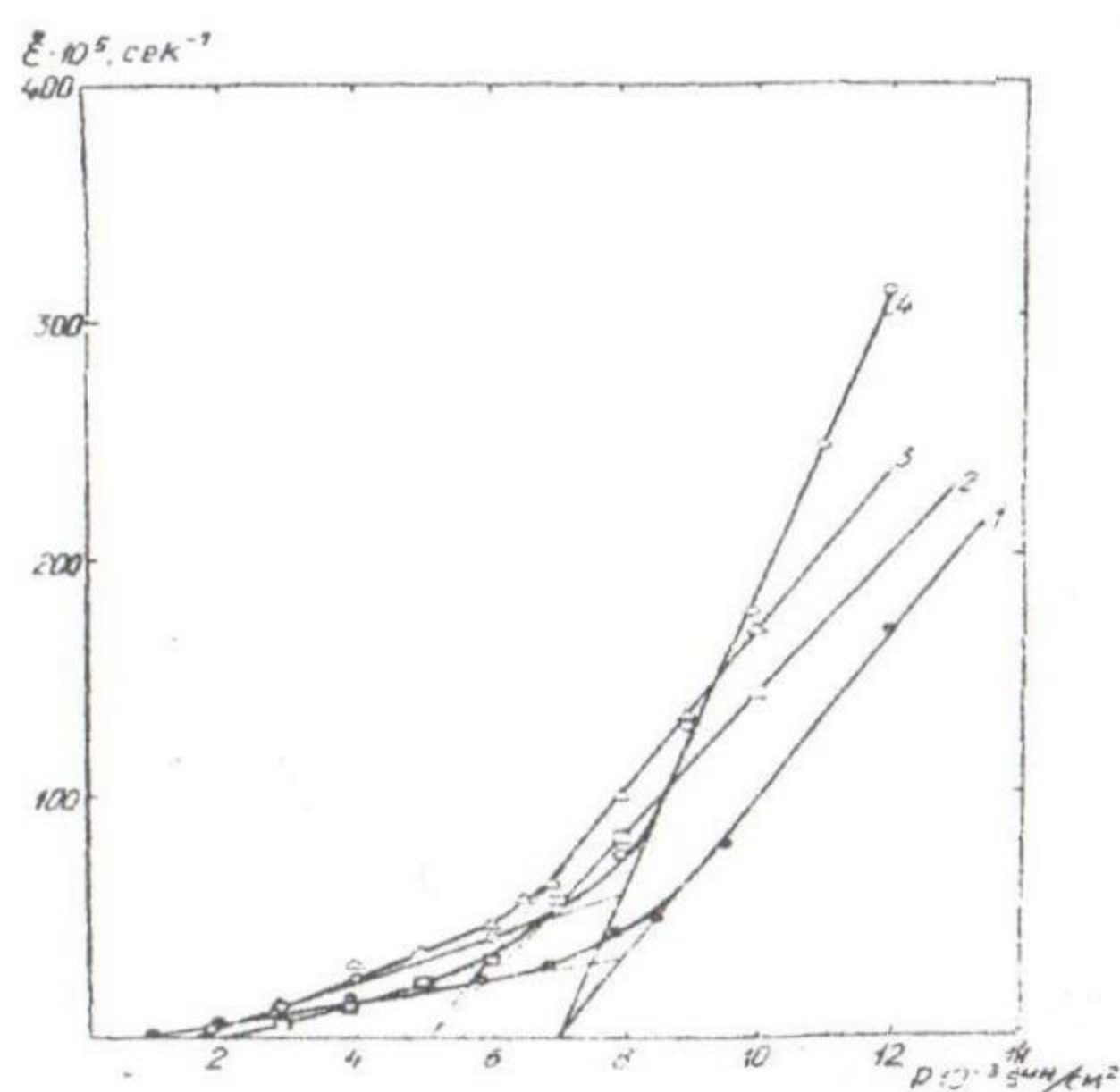


Рис.4. Кривые течения лигнина различной переработки ( $W=65\%$ ,  $P_B=0$ ) без приложения напряжения: 1 – исходный; 2 – переработан 1 раз; 3 – переработан 3 раза; 4 – переработан 5 раз.

Из рис. 4 видно, что переработка изменяет реологические характеристики лигнина. Так, например, статическое предельное напряжение сдвига изменяется от  $0,93 \cdot 10^3 \text{ дин/см}^2$  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, а динамическое предельное напряжение сдвига изменяется незначительно.

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

На приборе для испытания на сдвиг были определены также реологические характеристики исходного гидролизного лигнина влажностью 40, 50, 60, 65, 70% без приложения нормального напряжения и при действии напряжений, равных 0,5 и 1,0 кг/см<sup>2</sup>. Полученные кривые течения представлены на рис.5-7.

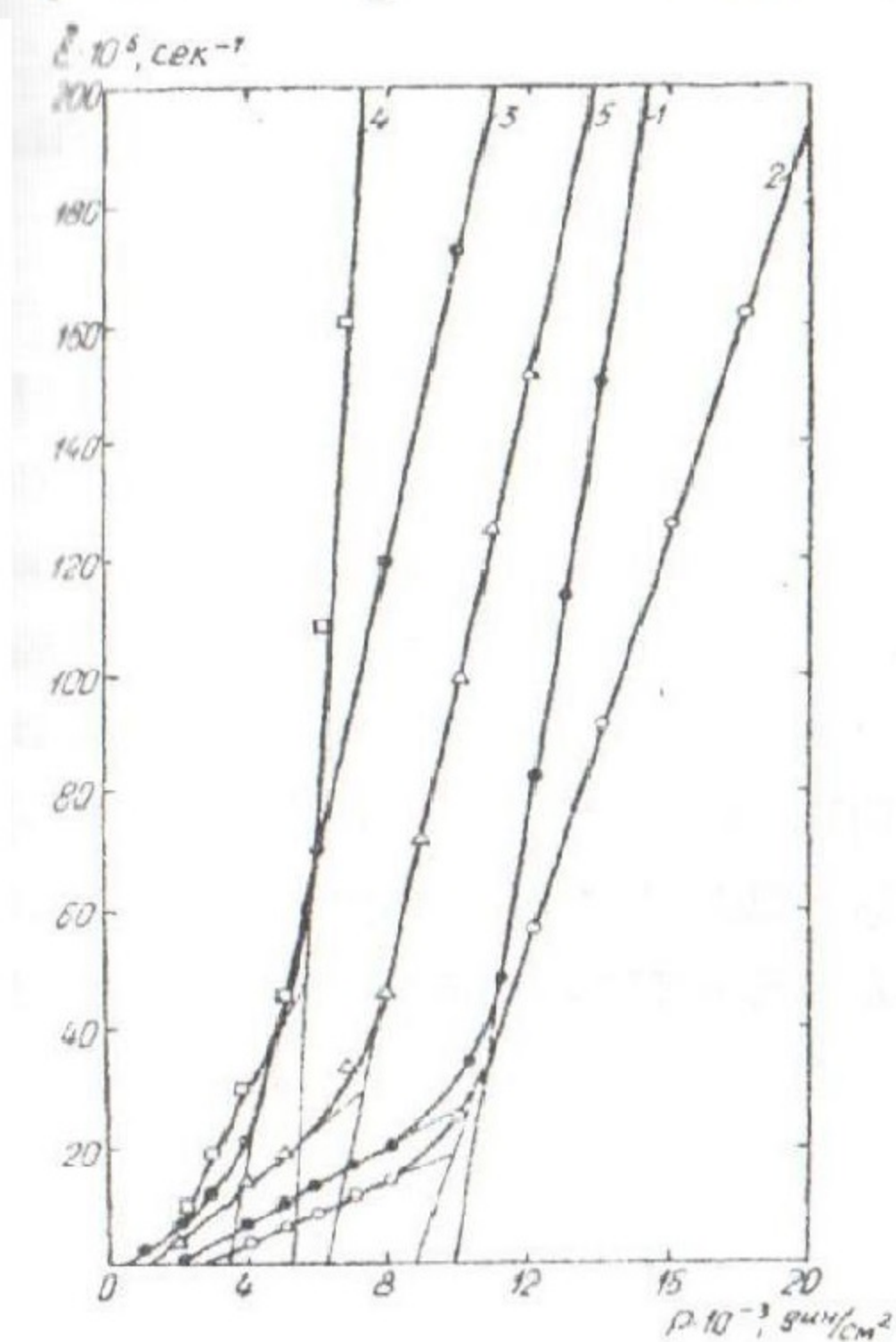


Рис.5. Кривые течения лигнина при  $P_B=0$  в зависимости от влажности 1 – 40%; 2 – 50%; 3 – 60%; 4 – 65%; 5 – 70%

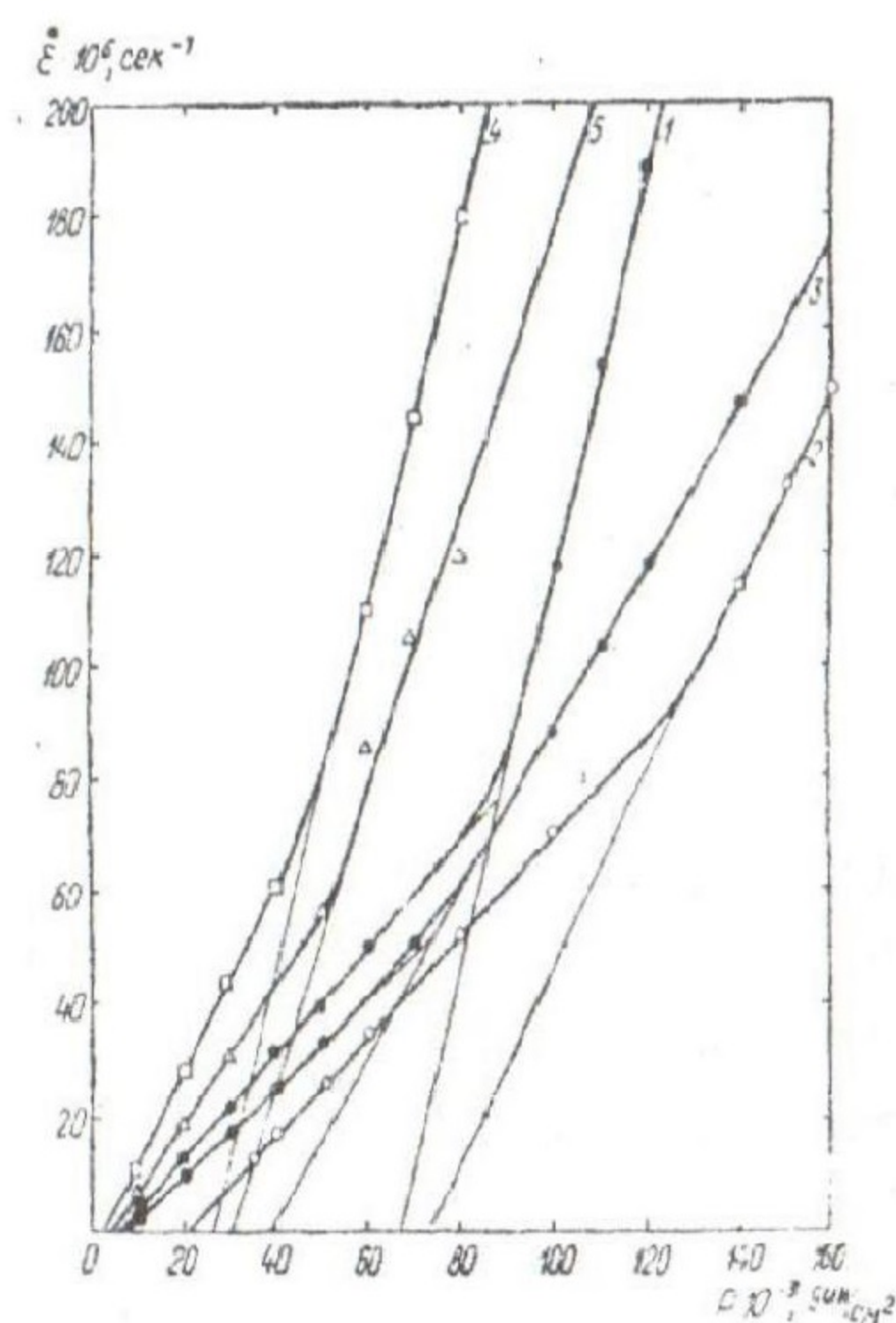


Рис.6. Кривые течения гидролизного лигнина при  $P_B=0,5$  кг/см<sup>2</sup> в зависимости от влажности: 1 – 40%; 2 – 50%; 3 – 60%; 4 – 65%; 5 – 70%

Как видно из рис.5-7, реологические характеристики гидролизного лигнина как при приложении нормального напряжения, так и без него существенно зависят от его влажности.

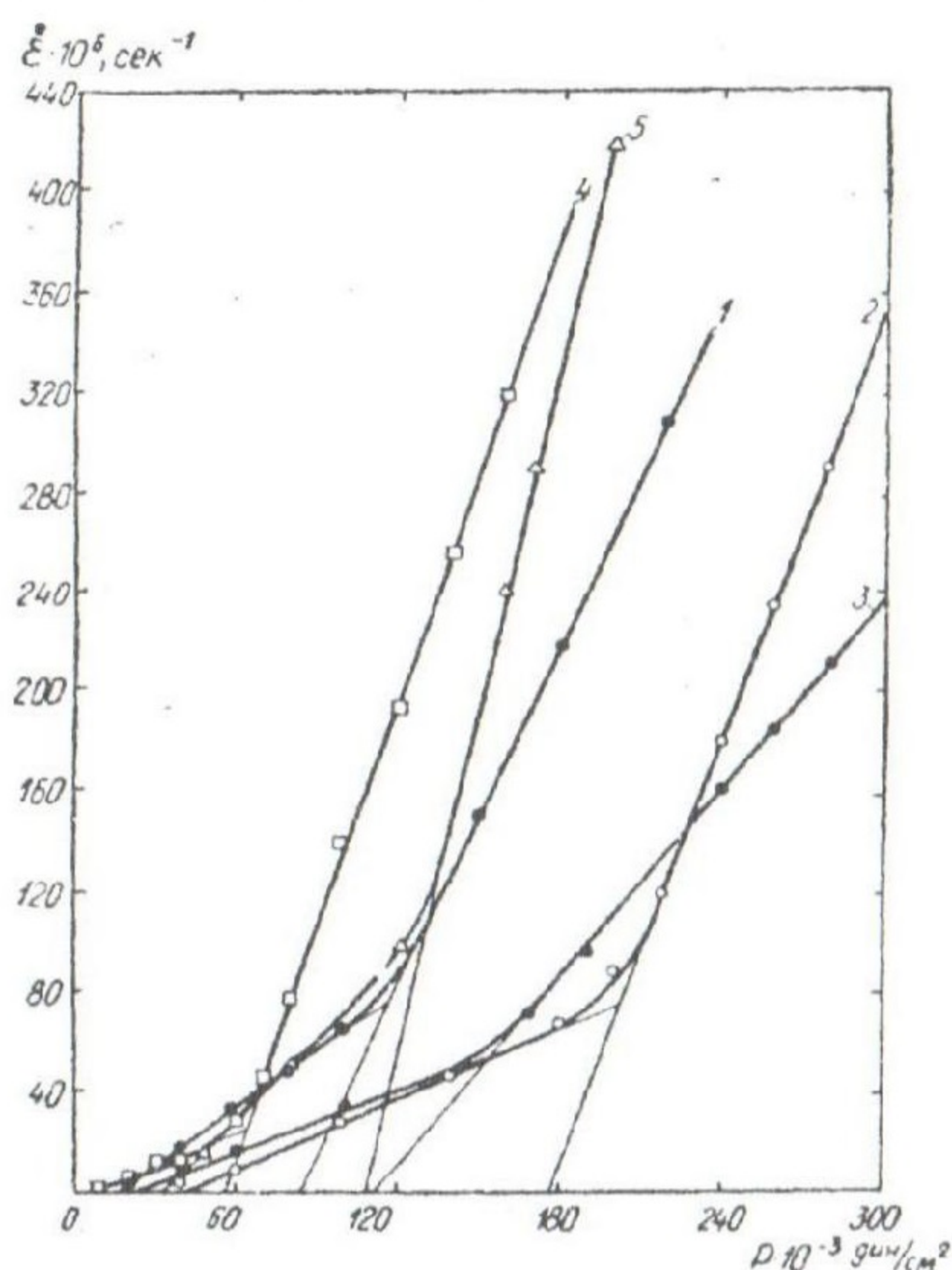


Рис. 7. Кривые течения лигнина при  $P_v=1 \text{ кг/см}^2$  в зависимости от влажности: 1 – 40%; 2 – 50%; 3 – 60%; 4 – 65%; 5 – 70%.

Статическое предельное напряжение сдвига при  $P_v = 0$  изменяется от  $2,7 \cdot 10^3$  при влажности лигнина 50% до  $0,6 \cdot 10^3$  дин/см<sup>2</sup> при влажности 60%. В этом диапазоне значений влажности реологические параметры лигнина наиболее сильно изменяются при  $P_v = 0$ . Можно предположить, что именно в этом интервале значений влажности в условиях отсутствия нормального напряжения наиболее сильно изменяется энергия взаимодействия между частицами. При влажности лигнина 50% энергия взаимодействия частиц друг с другом значительно больше, чем при влажности 60%; структура лигнина как трехфазной полидисперсной системы много прочнее.

При приложении нормальных напряжений ( $P_v=0,5 \text{ кг/см}^2$  и  $P_v = 1,0 \text{ кг/см}^2$ ) на реологические характеристики лигнина, видимо, существенное влияние оказывает отжатие воды из образцов и ее смазывающее действие. Как и в первом случае наиболее прочным оказывается лигнин влажностью 50% (см.рис.6,7).

Реологические характеристики гидролизного лигнина при влажности 60 и 70% уменьшаются очевидно, за счет упомянутого смазывающего влияния отжатой воды.

Для лигнина влажностью 40% кривая течения занимает промежуточное положение между кривыми течения лигнина влажностью 60 и 70%. Можно предположить, что такое аномальное поведение лигнина обусловлено переходом лигнина при этой влажности в полутвердое состояние, когда представления о статическом предельном напряжении  $P_{kl}$  и пластической вязкости  $\eta^*_0$  теряют смысл. Тогда разрушение структуры сопровождается разрывом сплошности: образец делится на несколько частей и становится хрупким. Полученные экспериментальные данные показывают, что наименьшую прочность лигниновая система имеет при влажности около 65%.

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> установлено, что:

- гидролизный лигнин относится к типичным твердообразным структурам;

- структурно-механические свойства гидролизного лигнина существенно зависят от влажности, причем наибольшую прочность лигнин имеет при влажности около 50%;

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

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

2. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. Г.С.Каца : Пер. с англ. - М.: Химия, 1981.-370с.

3. 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.

4. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика: Избранные труды. - М.: Наука, 1979.-384с.

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