

УДК 668.474:678.742

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ПОЛИПРОПИЛЕНА СО ЩЕЛОЧНЫМ СУЛЬФАТНЫМ ЛИГНИНОМ
ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

B. E. Гуль, M. C. Курило, E. G. Любешкина

Ранее [1—4] было показано, что введение небольших количеств щелочного сульфатного лигнина (Л) в полипропилен (ПП) в процессе переработки (экструзия, литье) приводит к увеличению морозостойкости и светостойкости. Прочность модифицированного лигнином ПП с введением пластификаторов понижается незначительно и приближается к прочности исходного ПП.

Получены косвенные доказательства того, что при повышенной температуре происходит «сшивание» макромолекул ПП лигнином или продуктами его деструкции. Это подтверждается увеличенным по сравнению с исходным ПП содержанием гель-фракции, увеличением относительной доли обратимой деформации в общей деформации, а также реологическими исследованиями образцов из ПП модифицированного лигнином.

Для переработки модифицированного ПП в конкретные изделия, например в пленку, имеет большое значение знание температуры, соответствующей максимальному протеканию процесса сшивания. Настоящая работа посвящена выяснению характера взаимодействия ПП и Л при повышенных температурах с целью выбора оптимального технологического режима при переработке.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования был взят отечественный изотактический нестабилизированный ПП со следующей характеристикой: содержание атактической части — 6,65%; зональность — 0,082%, η в декалине при 135° 3,8 дл/г, т. пл.— 162°. Характеристика Л приведена в работе [2].

Просеянные порошкообразные ПП и Л смешивались в шаровой мельнице в течение 8 час. Механические смеси исследовали методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и дериватографии.

Изменение концентрации свободных радикалов изучали на радиоспектрометре ЭПР-2М. Чувствительность прибора — 3,10¹¹ пмч по дифенилпикрилгидразилу. Спектры снимались в атмосфере воздуха в пробирках. Вес образцов — 50—100 мг. Режим работы радиоспектрометра: ток СВЧ детектора — 0,5 мА, амплитуда ВЧ модуляции — 30, диапазон развертки — 100 э. Нагревание образцов осуществляли в резонаторе воздухом, который пропускали через электронагреватель. Контроль температуры проводили с помощью электронного регулятора и потенциометра. Концентрацию свободных радикалов рассчитывали по площади сигнала ЭПР образца относительно площади сигнала эталона с дифенилпикрилгидразилом известной концентрации [5].

В работе использовали дериватограф системы Паулик (Венгрия). Скорость роста температуры в камере составляла — 5 град/мин. Нагревание осуществляли в воздушной среде. Скорость пропускания воздуха — 6 л/мин. Вес образца — 200 мг.

Распределение Л в ПП наблюдали на пленках из модифицированного ПП. Пленки получали экструзией с раздувом рукава на червячном прессе типа ИР-30 (фирмы «Гростер»). Для сравнения получали пленку из исходного ПП при том же технологическом режиме. Температурный режим получения пленок (по зонам цилиндра): I — 70; II — 190; III — 210°; головка — 230°. Число оборотов шнека — 15 об/мин. Сте-

К статье В. Е. Гуля и др., к стр. 1829

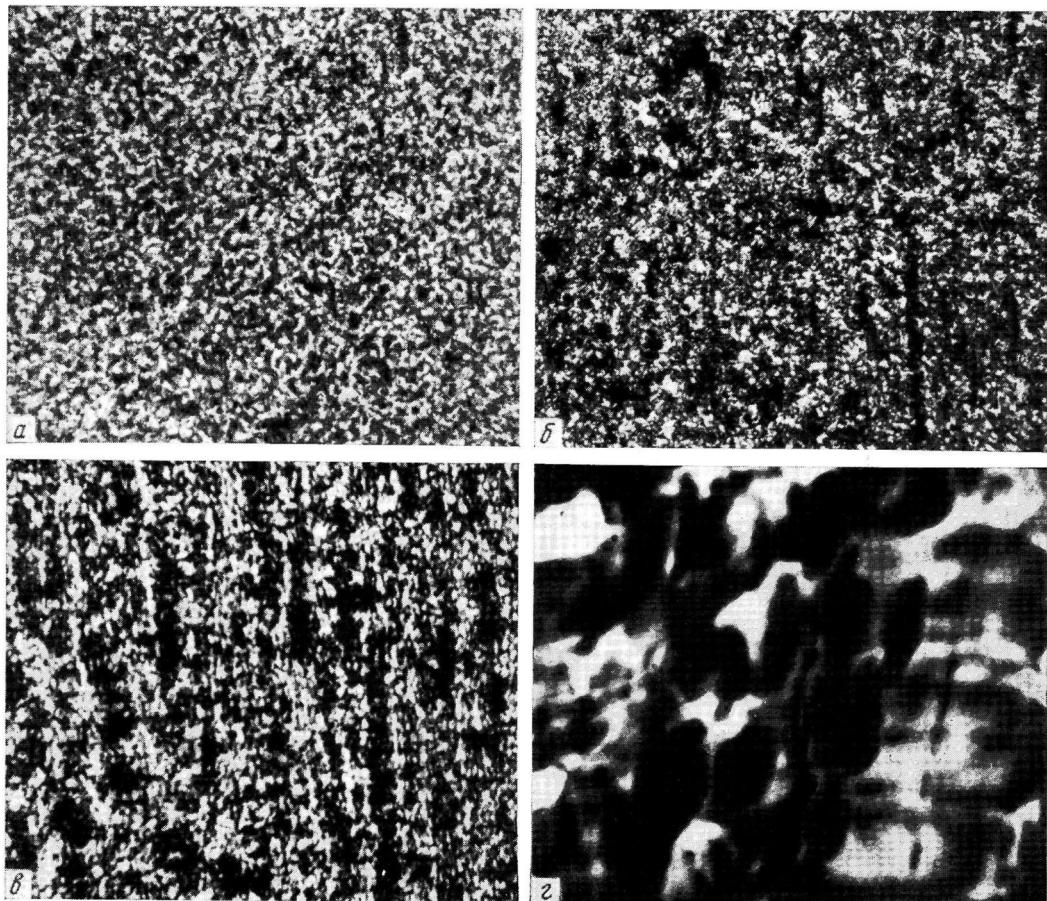


Рис. 5. Структуры пленок ПП:

a — исходного ($\times 200$); б, е — модифицированного ($\times 200$ и 500 соответственно); г — ультратонкий срез пленки из модифицированного ПП ($\times 15\,000$)

пень раздува — 3 : 1. Степень продольной вытяжки 4 : 1. Охлаждение без обдува при температуре окружающего воздуха.

Для наблюдения распределения Л в пленках использовали поляризационный микроскоп МП-7 с осветителем от микроскопа МУФ-3. Получали также ультратонкие срезы пленок в плоскости экструзии, которые изучали на электронном микроскопе ЭМ-7.

Обсуждение результатов

В исходном Л содержатся устойчивые свободные радикалы. Концентрация свободных радикалов в Л с ростом температуры непрерывно повышается (рис. 1). В процессе переработки ПП за счет термоокислительной деструкции [6] и механодеструкции [7] также образуются свободные радикалы. Поэтому было высказано предположение о радикальном механизме взаимодействия ПП и Л в процессе экструзии.

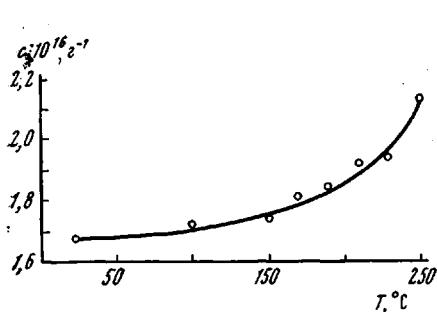


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость концентрации свободных радикалов (c) щелочного сульфатного лигнина от температуры

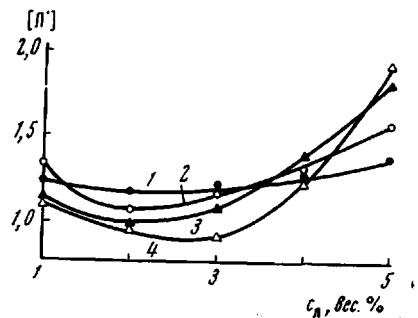


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость относительной концентрации свободных радикалов $[L']$ в системе полипропилен — лигнин от концентрации лигнина $c_{\text{л}}$ при разных температурах: 1 — 170, 2 — 210, 3 — 230, 4 — 250°

Для изучения изменения концентрации свободных радикалов в системе ПП — Л в зависимости от содержания Л при различных температурах удобнее пользоваться относительной концентрацией. Относительная концентрация рассчитывалась по отношению площади сигнала ЭПР, снятого при температуре нагрева, к площади сигнала, снятого при комнатной температуре.

Поскольку свободные радикалы ПП весьма активны и время их жизни мало, нами при описанных условиях опыта замерялась концентрация более стабильных радикалов Л, которые являются удобными «свидетелями» изменений в системе.

При отсутствии взаимодействия свободных радикалов ПП и Л зависимости относительных концентраций свободных радикалов от концентрации Л при одинаковой температуре на графике «относительная концентрация радикалов $[L']$ — концентрация лигнина $c_{\text{л}}$ » будут представлять прямые линии, параллельные оси абсцисс. Химическое взаимодействие с участием свободных радикалов Л должно приводить к изменению характера этой зависимости.

Уменьшение относительной концентрации свободных радикалов Л с повышением его содержания в смеси будет указывать на взаимодействие последних с радикалами, образующимися при термоокислительной деструкции ПП.

Свободные радикалы исчезают при взаимодействии с радикалами деструктирующего ПП. Следует ожидать, что уменьшение свободных радикалов в системе должно наблюдаться до определенного содержания Л. При дальнейшем увеличении содержания Л в смеси его непрореагировавших свободных радикалов станет больше, что приведет к возрастанию относи-

тельной концентрации свободных радикалов Л в системе. Поэтому при взаимодействии свободных радикалов Л и ПП кривая $[L'] = f_{c_L}$ должна быть немонотонна и характеризоваться наличием минимума.

На рис. 2 приведены кривые зависимости относительной концентрации радикалов в системе ПП — Л от концентрации Л. Видно, что все изотермы зависимости имеют нелинейный характер, причем чем выше температура, тем более выражена вогнутость этих кривых. Минимум кривых соответствует оптимальной концентрации Л в ПП, обеспечивающей максимальное «спшивание» макромолекул ПП.

Понижение минимума с ростом температуры объясняется облегчением взаимодействия ПП и Л за счет уменьшения вязкости системы, а также образованием большего количества свободных радикалов в ПП вследствие интенсификации окисления.

Сдвиг минимума кривых $[L'] = f_{c_L}$ в сторону больших концентраций Л, наблюдающихся с повышением температуры, обусловлен более быстрым увеличением содержания свободных радикалов ПП по сравнению с Л. Поэтому для достижения «эквимолекулярности» с повышением температуры требуется большое количество Л.

Резкое увеличение относительной концентрации свободных радикалов при содержании Л выше 2—3% объясняется следующим. Л, имеющий в своем составе фенольные группы [8], при больших концентрациях его в системе начинает играть роль слабого антиоксиданта. Поскольку в данной схеме опыта механодеструкция вряд ли имеет место, радикалы в ПП могут образоваться только за счет термоокислительных и вызванных избыточным содержанием свободных радикалов Л деструктивных процессов. Фенольные группы Л при больших содержаниях его заметно начинают ингибировать процесс окисления, а такое ингибирование протекает с образованием дополнительного количества фенольных радикалов [9, 10].

Представляло интерес изучить тепловые эффекты, сопровождающие реакцию взаимодействия ПП и Л с помощью ДТА. На рис. 3 приведены термограммы ПП и смесей его с различным содержанием Л*. На термограмме ПП наблюдается эндотермический пик плавления (165°), за которым следует экзотермический подъем кривой (317°), связанный с окислительными процессами.

Введение 2% Л в ПП вызывает появление на термограмме еще одного экзотермического пика (начало при 200°). Этот пик свидетельствует о протекании химической реакции, которая, по-видимому, является реакцией «спшивания». Интересно отметить, что с дальнейшим возрастанием содержания Л в ПП величина этого пика уменьшается. Сам Л начинает окисляться при относительно низкой температуре (рис. 4). Сравнение рис. 3 и 4 дает основание утверждать, что в области 200° Л подвергается деструкции, а в смеси его с ПП протекает экзотермическая реакция спшивания ПП (реакция протекает наиболее интенсивно при содержании Л порядка 2% и температуре 230°). При увеличении содержания Л непрореагировавшие с ПП избыточные свободные радикалы его вызывают, по-видимому, деструктивные процессы в ПП (отрыв атомов водорода от полимерной цепи и др.). Поскольку деструктивные процессы являются эндотермическими, то, накладываясь на экзотермический эффект «спшивания», они приводят к уменьшению пика на термограммах при увеличении содержания Л в смеси.

Мы считали необходимым выяснить, каким образом введение 2—3% Л после взаимодействия с ПП в процессе экструзии пленки столь существенно изменяет свойства последнего. Следует отметить, что Л, введенный в ПП в виде тонкодисперсного порошка, при нагревании не плавится, а лишь

* Исследование взаимодействия ПП и Л с помощью дериватографа проводилось в лаборатории НИИПМ под руководством Б. М. Коварской, которой авторы выражают признательность.

размягчается. Таким образом, взаимодействие Л и ПП происходит на границе раздела фаз.

Для этого изучались структуры пленок из исходного ПП и ПП, модифицированного Л.

При получении пленки из ПП в зависимости от интенсивности охлаждения и условий вытяжки формируется мелкосферолитная структура с размерами сферолитов от долей микрона до нескольких микрон (рис. 5, а, см. вклейку к стр. 1827).

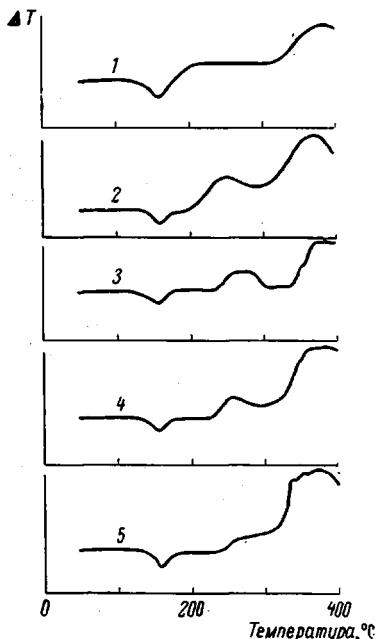


Рис. 3

Рис. 3. Термограммы полипропилена с различным содержанием лигнина: 1 — 0, 2 — 2, 3 — 4, 4 — 5, 5 — 9 вес. %

Рис. 4. Дериватограмма щелочного сульфатного лигнина

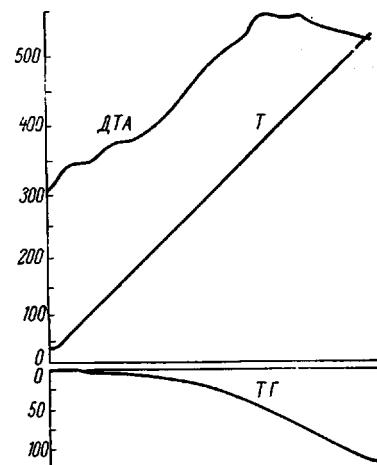


Рис. 4

На рис. 5, б приведена структура пленки из модифицированного ПП. Заметно, что эта структура более мелкосферолитная, чем приведенная на предыдущем рисунке, хотя в ней и встречаются крупные темные частицы Л. Эти частицы резко выделяются на фоне общей структуры. Но они расположены довольно редко и не могут обеспечить изменение свойств по всему объему материала.

Обращают на себя внимание цепочечные структуры, расположенные в направлении экструзии пленки. Из рис. 5, в видно, что кроме больших цепочечных структур, лишь кое-где видимых на рис. 5, б, имеются более мелкие цепочечные образования. Эти образования, состоящие из раздробленных частиц Л и ориентированные при течении расплава модифицированного ПП, представляют собой более или менее правильный каркас.

Фотография ультратонкого среза пленки из модифицированного ПП, приведенная на рис. 5, г, свидетельствует о том, что частицы Л в процессе экструзии дробятся до размеров порядка долей микрона.

При данных условиях получения пленки, когда Л при смешении с ПП не диспергируется до молекулярного уровня, часть свободных радикалов Л продолжает оставаться стабилизованными в мельчайших его частицах, как в матрице. Взаимодействие макрорадикалов ПП с такими радикалами становится невозможным, что приводит к наблюдению какого-то остаточного количества свободных радикалов Л.

Авторы выражают глубокую признательность В. А. Каргину за обсуждение этой работы и сделанные им ценные замечания, которые были учтены в ходе ее выполнения.

Выводы

1. Высказано предположение, что при экструзии пленок из модифицированного полипропилена (ПП) имеет место свободно-радикальный механизм взаимодействия ПП с лигнином (Л). Существует оптимальная концентрация Л, приводящая к максимально возможной при данных условиях «сшивке» ПП. С повышением температуры оптимальная концентрация сдвигается в сторону больших значений Л.

2. Раздробленные при переработке частицы Л распределяются за счет течения расплава по объему с образованием трехмерных цепочечных структур.

Московский технологический
институт мясной и молочной
промышленности

Поступила в редакцию
6 VI 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, Е. Г. Любешкина, Докл. АН СССР, 165, 110, 1965.
2. В. Е. Гуль, Е. Г. Любешкина, А. М. Шаргородский, Механика полимеров, 1965, № 6, 3.
3. Е. Г. Любешкина, Н. Н. Павлов, В. Е. Гуль, Пласт. массы, 1967, № 7, 16.
4. Е. Г. Любешкина, Р. В. Торнер, В. Е. Гуль, Механика полимеров, 1967, 200.
5. G. Foerster, Z. Naturforsch., A15, 1079, 1960.
6. Старение и стабилизация полимеров, под ред. А. С. Кузьминского, изд-во «Химия», 1966.
7. В. А. Радциг, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., А9, 2549, 1967.
8. Ф. Э. Браунс, Д. А. Браунс, Химия лигнина, изд-во «Лесная пром-сть», 1964.
9. Н. Грасси, Химия процессов деструкции полимеров, Изд-во иностр. лит., 1959.
10. М. Б. Нейман, Ю. Г. Мамедова, П. Бланке, А. Л. Бучаченко, Докл. АН СССР, 144, 392, 1962.

INTERACTION OF PROPYLENE WITH ALCALINE SULPHATE LIGNIN AT ELEVATED TEMPERATURES

V. E. Gul', M. S. Kurtlo, E. G. Lubeshkina

Summary

As shown by means of ESR, DTA and DTG at heightened temperatures polypropylene reacts with lignin on free radical mechanism. Grinded lignin particles are spreaded on volume of polypropylene melt to give rise to tridimensional structures.
