

УДК 541.64:546.21

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОРОДА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ЛИГНИНОМ

*Белова Л. Т., Любешкина Е. Г., Маркова Г. С.,  
Овчинников Ю. К., Гуль В. Е.*

Исследовано влияние кислорода на взаимодействие между радикалами лигнина и полипропилена, образующихся при переработке попролина. Показано, что процесс образования свободных радикалов лигнина в значительной степени интенсифицируется кислородом воздуха, присутствующего в системе, и процесс взаимодействия между свободными радикалами лигнина и полипропилена в условиях вакуума полностью отсутствует.

На основании рентгеноструктурного анализа установлено, что введение лигнина в расплав полипропилена не сопровождается изменением степени кристаллизации, морфологии кристаллических структур и параметров кристаллической решетки, поэтому наблюдаемые изменения свойств системы можно отнести за счет протекания химических свободно-радикальных процессов.

При введении в полипропилен (ПП), содержащий лигнин (попролин) пластификатора — диоктилсебацината (ДОС), получается морозостойкий материал, по прочности несколько превосходящий исходный (ПП) [1—4]. Морозостойкость модифицированного ПП в зависимости от содержания пластификатора может достигать  $-65^{\circ}$ .

Для более детального анализа механизма увеличения морозостойкости и прочности исследуемого материала, по сравнению с исходным ПП, нами было рассмотрено сначала взаимодействие лигнина с ПП в отсутствие пластификатора.

Радикальный механизм термоокислительной деструкции ПП установлен однозначно [5, 6]. Существует вероятность образования химических связей между радикалами ПП и лигнина при повышенных температурах.

Лигнин в процессе смешения и грануляции дробится до размеров от долей миллиметра до нескольких микрометров, поэтому можно предположить, что взаимодействие ПП и лигнина протекает на границе раздела фаз: расплав ПП — частицы лигнина. В результате реакции взаимодействия макрорадикалов ПП с радикалами лигнина может иметь место прививка макромолекул ПП к частицам лигнина. Однако то, что свободно-радикальный механизм взаимодействия ПП с лигнином определяет обнаруженный эффект увеличения морозостойкости и прочности, однозначно установлено не было. Изменение прочности можно было ожидать вследствие изменения либо степени кристалличности ПП, либо за счет образования новых кристаллических форм, благоприятствующих увеличению разрушающего напряжения [7].

Цель данного исследования — попытка получения информации о механизме взаимодействия расплава ПП с лигнином. Для этого представляется весьма существенным исследование влияния кислорода воздуха на процесс взаимодействия радикалов лигнина с ПП.

Объектами исследования служили изотактический нестабилизированный ПП, имеющий следующие характеристики: индекс расплава 0,48 г/10 мин; зольность

0,18%, влага 0,16%, кислотность 8,1%, содержание атактической фракции 1,5%; щелочной сульфатный лигнин (ЩСЛ) марки ПП-67, зольность 1,49%, влажность 4,7%, удельная поверхность частиц лигнина  $85 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Определение гель-фракции проводили поочередно в двух растворителях — декалине и дистиленгликоле в диапазоне температур 110—200°. Исследование было проведено как на гранулах, так и на изделиях (пленка, трубы, литьевые изделия). Так как растворение при повышенных температурах может сопровождаться химическими реакциями, изменяющими соотношение золь- и гель-фракций, был собран прибор,

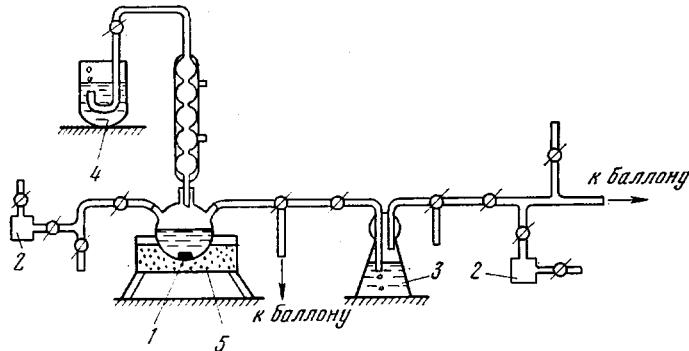


Рис. 1. Определение гель-фракции в атмосфере аргона:

1 — образец; 2 — индикаторы; 3 — растворитель; 4 — высококипящая жидкость; 5 — песчаная баня

позволяющий производить экстракцию в атмосфере аргона с точной подачей газа (рис. 1). Присутствие кислорода контролировали индикатором (амиачный раствор заскиси меди) [8]. Уже следы кислорода изменяли окраску индикатора, действие которого основывалось на превращении бесцветной заскисной соли меди в окисную при реакции с кислородом.

Опыты показали, что основная масса полимера растворяется в декалине. Определения гель-фракции, проведенные на воздухе и в атмосфере аргона, совпали и показали отсутствие геля, что может означать следующее: между радикалами ПП и лигнина нет химического взаимодействия; возможно также, что имеет место прививка полимерных цепей ПП к поверхности частиц лигнина, но не поперечное спшивание; наконец, может иметь место химическое взаимодействие, но степень поперечного спшивания настолько мала, что гель-фракцию определить практически невозможно. Подобные явления наблюдались ранее, когда спицкий полимер ведет себя в растворе подобно линейному [9].

Наличие химического взаимодействия радикалов лигнина и ПП устанавливали методом ЭПР. Изучение спектров ЭПР проводили на радиоспектрометре типа ЭПР-2М с высокочастотной модуляцией магнитного поля. Интенсивность сигнала от образца сравнивали с сигналом от эталонной навески Mn в кристаллической решетке MgO по площадям и амплитудам. Вес исследованных образцов был 0,04—0,05 г. Сигналы ЭПР записывали в непрерывном температурном интервале при 25, 50, 100, 170, 190, 210, 230 и 250°. Скорость нагрева образца 12 град/мин; время выдержки при заданной температуре 5 мин. Температуру образца измеряли при помощи термопары.

Интересно было проследить изменения, происходящие со свободными радикалами лигнина при температурных условиях, соответствующих условиям переработки попролина. С этой целью в незапаянных ампулах были приготовлены механические смеси лигнина с инертным веществом, в качестве которого была выбрана соль NaCl. Концентрация лигнина в смесях составляла 4 и 5 %. Использование таких смесей предотвращало «спекание» частиц лигнина друг с другом, происходящее при повышенных температурах. «Спекание» приводит к тому, что радикалы, присущие на поверхности частиц лигнина, не учитываются при определении зависимости относительной концентрации свободных радикалов чистого лигнина от температуры.

Измерение концентрации свободных радикалов было выполнено в относительных единицах [4], причем все вычисления относительной концентрации свободных радикалов делали с поправкой на закон Кюри.

Из рис. 2 видно, что с повышением температуры растет относительная концентрация свободных радикалов лигнина  $c/c_0$ . Начиная с 200—250°,

$c/c_0$  увеличивается почти в 15 раз. Чтобы выяснить, взаимодействуют ли в заданном температурном интервале свободные радикалы лигнина и ПП, были приготовлены образцы ПП, содержащие от 1 до 10% лигнина. Измерения проводили в незапаянных ампулах. Вследствие высокой активности и малого времени жизни радикалов ПП расчет проводили по более стабильным радикалам лигнина. Как видно из рис. 2, повышение температуры также приводит к росту относительной концентрации свободных радикалов в смесях ПП — лигнин. Но если смесь NaCl — лигнин, содержащая 5% лигнина, дает увеличение концентрации при  $210^\circ$  в 6 раз, при  $230^\circ$  — 8,6 раза, а при  $250^\circ$  — в 15 раз, то такие же концентрации смесей ПП — лигнин дают увеличение концентраций свободных радикалов при  $210^\circ$  в 3,3, при  $230^\circ$  — в 4, а при  $250^\circ$  — 4,6 раза.

Представляло интерес оценить активность свободных радикалов лигнина по реакции его с кислородом. Для этого были приготовлены запаянные ампулы, содержащие механические смеси лигнина с NaCl в тех же концентрациях. Предварительно из ампул был откачен воздух. Как видно из рис. 2 (кривая 1'), с повышением температуры не происходит заметного роста относительной концентрации свободных радикалов лигнина вплоть до  $230^\circ$ , незначительное увеличение относительной концентрации свободных радикалов наблюдается после достижения этой температуры. Далее было интересно посмотреть, как ведут себя смеси ПП—ЩСЛ, исследованные при тех же температурных условиях в вакууме. Для этого была получена кривая 2' (рис. 2), описывающая поведение системы, содержащей 5% лигнина в ПП. Как видно из рис. 2, эта кривая полностью совпадала с кривой 1'.

Таким образом, на основании сравнения кривых 1—4, 1' и 2' можно сделать вывод о том, что процесс образования свободных радикалов лигнина в значительной степени интенсифицируется кислородом воздуха, присутствующего в системе. Если изолировать систему, содержащую лигнин, от доступа кислорода, то не наблюдается значительного роста  $c/c_0$ . Тот факт, что кривые 1' и 2' полностью совпадают, указывает на отсутствие всякого взаимодействия между свободными радикалами лигнина и ПП в условиях вакуума. Процесс же переработки попролина происходит на воздухе. Как известно [10], концентрация оксидированного кислорода в изотактическом ПП и в кристаллическом полиэтилене одинакова и при давлении 1 атм составляет  $3,5 \cdot 10^{-7}$  моль/г. Таким образом, если эффект, наблюдаемый на кривых 1 и 2 (рис. 2), происходит только за счет различного содержания кислорода в сухой системе смеси ЩСЛ—NaCl и ЩСЛ—расплав ПП, можно ожидать, что при одинаковой концентрации ЩСЛ в ПП и кристаллическом полиэтилене кривые, описывающие зависимость относительной концентрации свободных радикалов от температуры, должны совпадать. С этой целью были приготовлены образцы кристаллического полиэтилена среднего давления (ПЭСД) — нестабилизированного, содержащего 5% ЩСЛ. Для этих образцов были выполнены исследования, аналогичные описанным ранее. Как видно из сравнения кривых 2 и 5

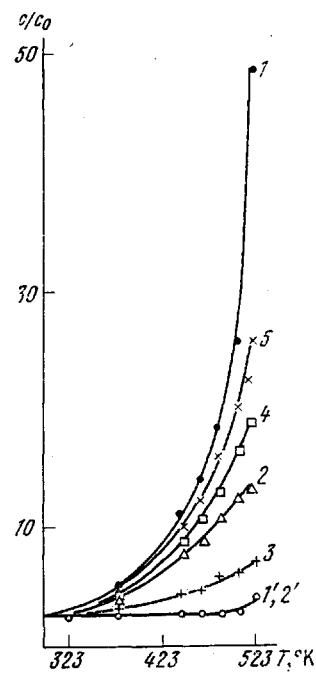


Рис. 2. Зависимость  $c/c_0$  от температуры для механических смесей 5% лигнина в NaCl (1, 1'), в ПП (2, 2'), в ПЭСД (5); 1% (3) и 10% лигнина в ПП (4) на воздухе (1—5) и в вакууме (1', 2')

(рис. 2), относительная концентрация свободных радикалов в системе ПЭСД — ЩСЛ больше, чем в системе ПП — ЩСЛ, причем с повышением температуры эта разница увеличивается.

Таким образом, сравнение хода кривых 2 и 5 дает основание считать, что свободные радикалы ПП, возникающие при взаимодействии с кислородом (при температурах переработки), являются активными поглотителями свободных радикалов лигнина. Не исключено, что в составе парамагнитных центров лигнина существуют различные типы свободных радикалов, существенно отличающихся по своей реакционной способности [11—13]. Наиболее реакционноспособные из них должны активироваться при повышении температуры в первую очередь, и может быть, именно они ответственны за образование предполагаемой химической связи в полипропилене.

Рентгеноструктурные исследования изотропных и растянутых на 400% образцов проводили на установке УРС-60. Исходный ПП на основании восьми независимых рефлексов индицируется в соответствии с данными Натта и Менчика [14, 15]. Оценка, проведенная на основании фотопрентгенограмм, показала, что никаких структурных изменений в системе ПП — ЩСЛ по отношению к ненаполненному ПП не происходит. Обнаружены лишь отличия в структуре систем, содержащих пластификатор (ДОС). Рентгенограммы от ориентированных пластифицированных систем отличаются большей долей неориентированной части и большим рассеянием текстуры. Рентгенограмма исходного ЩСЛ аморфна и представляет собой два диффузных гало с максимумами при 5,45 и 2,26 Å.

Московский технологический институт  
мясной и молочной промышленности  
Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
6 III 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, Е. Г. Любешкина, Докл. АН СССР, **165**, 110, 1965; В. Е. Гуль, Е. Г. Любешкина, А. М. Шаргородский, Механика полимеров, 1965, № 6, 3.
2. Е. Г. Любешкина, Н. Н. Павлов, В. Е. Гуль, Пласт. массы, 1967, № 7, 16.
3. В. Е. Гуль, Е. Г. Любешкина, М. С. Курило, Д. В. Иванюк, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Будапешт, 1969.
4. В. Е. Гуль, М. С. Курило, Е. Г. Любешкина, Высокомолек. соед., **A12**, 1829, 1970.
5. Сб. Полипропилен, под ред. В. И. Полицовского и И. К. Ярцева, «Химия», 1967.
6. Б. А. Кренцель, Л. Г. Сидорова, Полипропилен, «Техника», 1964.
7. В. Е. Гуль, В. В. Коврига, А. М. Вассерман, Докл. АН СССР, **146**, 656, 1962.
8. Б. А. Догадкин, Б. К. Кармин, И. И. Гольберг, Коллоидн. ж., **9**, 225, 1947.
9. Kang-Jen Lin, W. Burlant, J. Polymer Sci., **5**, A-1, 1407, 1967.
10. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. А. С. Кузьминского, «Химия», 1966, стр. 5.
11. М. А. Иванов, Б. М. Бухтеев, Бумажн. пром-сть, 1971, № 2, 8.
12. Г. Э. Домбург, В. Н. Сергеева, З. Я. Троис, Химия древесины, 1971, № 7, 55.
13. В. Н. Тропинин, В. В. Жданова, С. И. Ремпель, Сб. Современные методы исследования в химии лигнина, 1970, стр. 15.
14. G. Natta, R. Corradini, Nuovo Cimento, **15**, 40, 1960.
15. Z. Mencik, Chem. průmysl, **10**, 377, 1960.