

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Берлин, В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, Р. Л. Никитина, Н. М. Кофман, Докл. АН СССР, 209, 1333, 1973.
2. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Берлин, О. Я. Нейланд, Я. И. Скуя, Высоко-молек. соед., А14, 1770, 1974.
3. М. М. Попов, В. П. Колесов, Ж. общ. химии, 26, 2385, 1956.
4. М. М. Попов, Г. Л. Гальченко, Ж. общ. химии, 21, 2220, 1951.
5. В. И. Тельной, К. В. Кирьянов, Труды по химии и химич. технологии, Горький, 1975, вып. 4, стр. 109.
6. В. W. F. Giange, J. W. Stout, J. Amer. Chem. Soc., 58, 1144, 1936.

УДК 541.64:668.474

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СШИТЫХ ПОЛИЭПОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА И ОЛИГОМЕРА ЭД-20

Коваленко Е. И., Смирнов В. А., Кошутин В. И.

Гидролизный лигнин успешно используют в качестве активного наполнителя различных полимеров [1, 2], которым он придает комплекс своеобразных свойств. Особенно интересно использование лигнина в тех случаях, когда он вступает в химическое взаимодействие с полимерами, являясь сшивющим агентом, например ПП [3–5].

Благодаря наличию в молекуле лигнина активных функциональных групп (спиртовых и фенольных гидроксилов, карбоксильных) он может быть использован в качестве сшивющего агента различных эпоксидных смол.

Настоящая работа посвящена изучению физико-химических свойств лигнин-эпоксидных полимеров.

В качестве объектов исследования были выбраны гидролизный лигнин и эпоксидный олигомер ЭД-20. Гидролизный лигнин — промышленный лигнин Ленинградского гидролизного завода: зольность — 1,5%; С 63,64%, Н 5,70%, О 30,66%; карбоксильных — 0,61, фенольных ОН-групп — 3,89 мг-экв/г. Для исследования была выбрана фракция с диаметром частиц <0,071 мм. ЭД-20 — промышленный образец эпоксидной смолы с молекулярной массой 370–450.

Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре УРС-50И с CuK_α -излучением и дифференциальным фильтром. Термическую устойчивость шитых полиэпоксидов исследовали на дериватографе в воздушной среде. Навески образцов 300 мг, скорость нагревания 6 град/мин. Кинетические параметры термической деструкции определяли методом Фримена и Кэрола [6].

ИК-спектры снимали на приборе «Spekord»; образцы твердых продуктов готовили в виде суспензии в вазелиновом масле.

Отверждение лигнин-эпоксидной композиции проводили при 180–200° и содержании лигнина 10–33% до постоянного значения диэлектрической проницаемости компаунда.

По сравнению с широко применяемыми отвердителями горячего отверждения, такими как малеиновый и фталевый ангидриды, гидролизный лигнин обладает повышенной реакционной способностью по отношению к эпоксидным смолам (рис. 1). Экзотермические максимумы на кривой ДТА отвечают реакции отверждения эпоксидной смолы, причем тепловой эффект в случае лигнина в 3 раза больше, чем для малеинового ангидрида. Результаты ДТА подтверждаются данными по изотермическому отверждению ЭД-20 лигнином и малеиновым ангидридом. При 200° С и содержании отвердителя 23% лигнин отверждает ЭД-20 за 4–5 час., а малеиновый ангидрид за 12–15 час.

Сравнивая ИК-спектры исходных веществ и отверженной композиции, следует отметить, что в спектрах поглощения компаунда практически исчезают полосы 860 и 915 cm^{-1} , связанные с колебаниями оксиранового цикла. Значительно уменьшается интенсивность полосы 1720 cm^{-1} , относящейся к валентным колебаниям карбоксильных групп лигнина и полосы 3300 – 3400 cm^{-1} , связанной с валентными колебаниями фенольных и спиртовых OH-групп лигнина, а также спиртовых гидроксилов ЭД-20

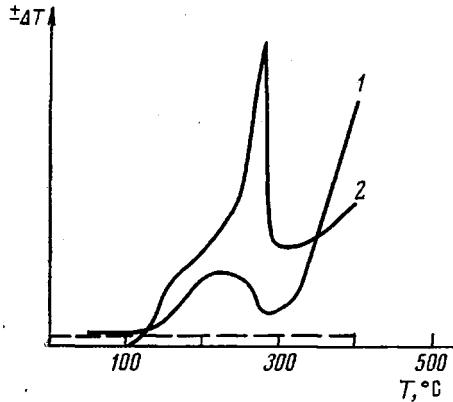


Рис. 1

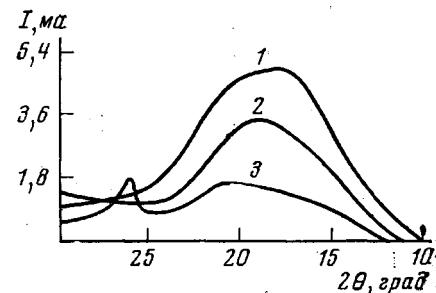


Рис. 2

Рис. 1. Термограммы композиций:
1 — ЭД-20+30% малеинового ангидрида, 2 — ЭД-20+30% гидролизованного лигнина

Рис. 2. Рентгенограммы образцов полимер-эпоксидов, содержащих 23 (1); 33 (2) и 90% лигнина (образец получен прессованием композиции при 130 – 140° и 500 кГ/см^2 в течение 3–4 мин.) (3)

Рис. 3. Кривые ДТА и ТГА:
1 — лигнин; 2—4 — компаунды с содержанием лигнина 33 (2), 23 (3) и 7% (4)

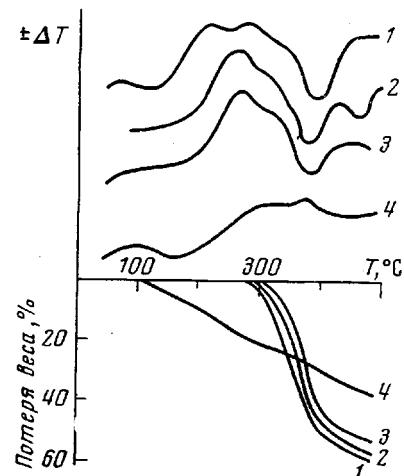


Рис. 3

[7, 8]. Можно полагать, что отверждение ЭД-20 происходит в основном при взаимодействии эпоксидного цикла смолы с карбоксильными и фенольными группами лигнина; участие спиртовых гидроксилов лигнина в процессе отверждения весьма сомнительно, так как спиртовые группы реагируют с заметной скоростью с эпоксидной смолой при 220 – 230° [7]. Отверженные лигнином эпоксидные смолы представляют собой стеклообразные твердые тела темно-коричневого цвета. С увеличением количества лигнина повышается их аморфность. Кривые распределения интенсивности рентгеновского излучения имеют диффузное гало с центром 20 – 18 – 22° (рис. 2), причем с возрастанием количества лигнина высота гало уменьшается и оно становится более пологим.

Введение в эпоксидную композицию лигнина способствует повышению ее термостойкости по сравнению с отвердителями типа малеинового ангидрида, обусловленному своеобразием структуры макромолекулы лигнина [8].

Термостойкость полиэпоксидов сравнительно высока. Полимеры начинают разлагаться при 300–310°, а при 350–420° деструкция протекает с максимальной скоростью, причем наблюдается совпадение температур максимальной скорости деструкции, полученное по данным ДТА и ТГА (рис. 3). До 420° полиэпоксиды теряют в весе ~50–55%, а распад полимеров заканчивается при 450–480° (таблица).

Кинетические параметры термической деструкции лигнин-эпоксидных компаундов

Лигнин, вес.%	Интервал тем- ператур по ДТГ, °C	E_a , ккал/моль	Порядок реакции	Потеря в весе при 300–420°, %
16,7	350–420	32,2±2	0,30	55
23,0	350–420	38,3±2	0,24	52
33,0	350–420	48,0±2	0,22	46
90,0	300–400	12,7±2	0,50	22

По кривым ТГА методом Фримена и Кэрола [6] были рассмотрены энергии активации деструкции E_a , соответствующие участкам интенсивного разложения лигнин-эпоксидных полимеров, причем энергия активации процесса деструкции в значительной мере зависит от содержания лигнина в компаунде.

Новочеркасский политехнический
институт

Поступила в редакцию:
2 XII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Ванина, А. Законщикова, Гидролизная пром-сть, 1970, № 1, 10.
2. Г. А. Часовщикова, Ф. Ф. Кошелев, Ю. Д. Кораблев, Б. Г. Богомолов, В. М. Спиричнова, Сб. Полимеры, Изд-во МГУ, 1965, стр. 414.
3. В. Е. Гуль, М. С. Курило, Е. Г. Любешкина, Высокомолек. соед., A12, 1869, 1970.
4. В. Е. Гуль, Е. Г. Любешкина, Пласт. массы, 1966, № 1, 63.
5. В. Е. Гуль, Е. Г. Любешкина, Докл. АН СССР, 165, 110, 1965.
6. E. S. Freeman, B. Carroll, J. Phys. Chem., 62, 394, 1958.
7. Х. Ли, К. Невилл, Справочное руководство по эпоксидным смолам, «Энергия», 1973.
8. О. П. Грушников, В. В. Елкин, Достижения и проблемы химии лигнина, «Наука», 1973.

УДК 541.64:536.495

**ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И СТРОЕНИЕ
ПОЛИШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ**

Василенко Н. А., Праведников А. Н.

Известно, что термическая устойчивость полисопряженных систем обусловлена как прочностью связей в макромолекулах, так и жесткостью полимерных цепей и значительным межмолекулярным взаимодействием [1]. Вместе с тем, связь термостойкости полишиффовых оснований со строением полимеров большинством авторов рассматривается только на основе представлений о повышенной устойчивости связей в полисопряженных молекулах. С этих позиций трактуется зависимость термостойкости полишиффовых оснований от химического строения их цепей (наличия несопряженных фрагментов, типа ароматического радикала и т. п.) [2–6]. И лишь в сообщении [5] указана структура порошка исследованного полимера.

Цель настоящей работы – установление влияния жесткости макромолекул и структуры полимеров на термическую устойчивость полишиффовых оснований (ПШО). В качестве объекта исследования были выбраны