

УДК 541.64:547.458.84

ПОЛИУРЕТАНЫ НА ОСНОВЕ ОКСИПРОПИЛИРОВАННОГО ЛИГНИНА

*Можейко Л. Н., Громова М. Ф., Бакало Л. А.,
Сергеева В. И.*

Изучен процесс оксипропилирования технических лигнинов в среде глицерина. Установлено, что при оксипропилировании гидролизного лигнина и лигносульфонатов с повышением температуры выше 100° реакционная способность фенольных и алифатических гидроксильных групп сближается. Показано, что продукты оксипропилирования названных видов лигнина представляют собой простые олигоэфир с полимодальной функцией молекулярно-массового распределения и параметром полидисперсности более пяти. В результате оксипропилирования реакционная способность лигнинов по отношению к изоцианатам значительно возрастает, что позволяет использовать их для получения пенополиуретанов и полиуретановых покрытий.

С точки зрения практического использования лигнина, являющегося многотоннажным отходом целлюлозно-бумажного и гидролизного производств, большой интерес представляют продукты его взаимодействия с изоцианатами — лигнополиуретаны. Эти продукты могут быть широко использованы в современной промышленности в качестве клеев, покрытий и пеноматериалов. Однако при непосредственном взаимодействии лигнина с изоцианатами большая часть его остается в виде нерастворимого остатка [1], что делает невозможным его использование. Это побудило к поискам метода модификации лигнина, который наряду с повышением растворимости привел бы к получению препаратов лигнина, характеризующихся повышенной реакционной способностью. С этой целью был всесторонне исследован процесс оксипропилирования лигнина и его модельных соединений [2], а также изучены свойства продуктов, полученных в результате этого процесса.

В целях практического использования технических лигнинов получение их оксипропилированных производных ввиду природной хрупкости лигнинов проводили в среде глицерина. В связи с этим была изучена также реакция гваякола с окисью пропилена в среде глицерина. Эксперимент показал, что наряду с основной реакцией, взаимодействием окиси пропилена с гваяколом, может протекать и реакция с участием глицерина. Однако в силу большей кислотности фенольного гидроксильного гваякола в изученных условиях доминирует реакция окиси пропилена с гваяколом [2, 3]. Константа скорости этой реакции ($k=2,35 \cdot 10^{-2} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) значительно превосходит константу скорости реакции с участием глицерина ($k=6,75 \cdot 10^{-4} \text{ л}^2/\text{моль}^2 \cdot \text{с}^{-1}$).

Суммарное кинетическое уравнение взаимодействия окиси пропилена с гваяколом в присутствии глицерина имеет следующий вид:

$$-\frac{d[\text{ОП}]}{d\tau} = \{k_1[\text{ArOH}] + k_2[\text{ROH}]\} [\text{ArONa}] [\text{ОП}],$$

где k_1 — константа скорости оксипропилирования гваякола, k_2 — константа скорости оксипропилирования глицерина, $-\frac{d[\text{ОП}]}{d\tau}$ — скорость суммарного процесса оксипропилирования.

С целью выяснения характера взаимодействия функциональных групп лигнинов с окисью пропилена при повышенных температурах была изучена зависимость давления в автоклаве при оксипропилировании гидролизного лигнина и лигносульфонатов в условиях основного катализа в среде глицерина от времени.

Для исследования был взят гидролизный лигнин Кедайнского биохимического завода, Литовская ССР (элементный состав, %: С 53,00, Н 6,64; О 38,8, N 1,13, S 0,36, общее содержание ОН-групп 9,78%, содержание кислотных ОН-групп 4,58%) и лигно-

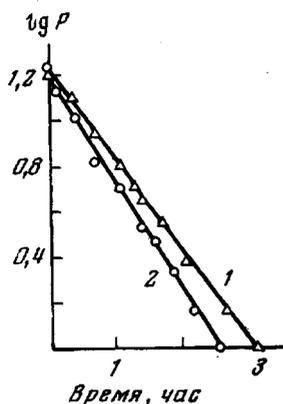


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость логарифма давления окиси пропилена в автоклаве от времени оксипропилирования гидролизного лигнина (1) и лигносульфонатов (2) при температуре $140 \pm 1^\circ$

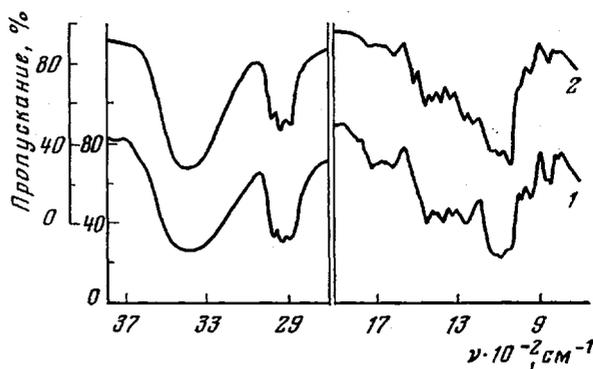


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектры продуктов оксипропилирования гидролизного лигнина (1) и лигносульфонатов (2)

носульфонаты Слоцкого целлюлозно-бумажного комбината, Латвийская ССР (элементный состав, %: С 51,15, Н 5,58, О 34,52%, S 5,03%, Са 2,15%, Na 1,12%, общее содержание ОН-групп 9,98%, в том числе фенольных 3,85%).

Оксипропилирование гидролизного лигнина и лигносульфонатов проводили в автоклаве из нержавеющей стали в среде глицерина при температуре $140 \pm 5^\circ$ и постоянном перемешивании. Катализатором служила гидроокись калия в количестве 1,4–2,5% от массы лигнина. Соотношение реагентов на одну весовую часть (вес. ч.) лигнина было следующим: глицерина — 0,8–1,0, окиси пропилена — 1,7–3,0. Завершение реакции констатировали по полному спаду давления окиси пропилена.

Как видно из рис. 1, где изображена зависимость логарифма давления в автоклаве при $140 \pm 1^\circ$ от времени оксипропилирования гидролизного лигнина и лигносульфонатов, реакционная способность фенольных и спиртовых ОН-групп в реакции с окисью пропилена при температурах более 100° сближаются.

В результате оксипропилирования были получены растворимые в органических растворителях оксипропилен-производные технических лигнинов. Продукты реакции в зависимости от количества присоединившихся молекул окиси пропилена (0,9–1,6 на гидроксильную группу исходной смеси) содержат от 14 до 30% гидроксильных групп, характеризуются средневесовой молекулярной массой 2740–8250 при полидисперсности 2,48–11,05 и средней функциональности 3,3–11,0. Вязкость оксипропилированных производных по Гепплеру при 25° в зависимости от вида исходного лигнина и условий оксипропилирования составляет 810–75 600 сП.

Исследование ИК-спектров полученных продуктов (рис. 2) позволило отнести их к классу простых олигоэфиров, для которых характерно наличие следующих полос поглощения: $3200-3600\text{ см}^{-1}$ (колебания свободных и включенных в водородные связи ОН-групп) $2800-3200\text{ см}^{-1}$ — колебания СН-связи в CH_2 - и CH_3 -группах, $1000-1200\text{ см}^{-1}$ — колебания С—О-связи в простой эфирной группировке.

Наличие специфических полос поглощения при 1515 и 1600 см^{-1} в ИК-спектрах полученных олигоэфиров объясняется колебаниями СН-связи в ароматическом скелете лигнинной составляющей олигоэфиров. (ИК-спектры олигоэфиров были сняты в виде раздавленной капли на стекле KRS-5.)

Исследование растворимости продуктов оксипропилирования лигносульфонатов и гидролизного лигнина показало, что процесс оксипропилирования сообщает лигнинам растворимость в органических растворителях. Так, если исходные лигносульфонаты растворимы лишь в воде, то олигоэфиры на их основе полностью растворяются в ДМФ, ДМСО, метаноле, смеси этанола с водой и частично — в диоксане, ацетоне, этилацетате [4].

Гидролизный лигнин практически не растворяется ни в одном из известных органических растворителей, тогда как простые олигоэфиры на его основе растворимы в ДМФ, ДМСО, ацетоне, спиртах, бензоле, этилацетате, диоксане и др. Очевидно, растворимость оксипропилированных производных гидролизного лигнина обусловлена частичной деструкцией макромолекул лигнина, протекающей в условиях оксипропилирования.

Растворимость олигоэфиров на основе лигнинов в органических растворителях позволила провести исследование их состава и ММР методом ГПХ и получить данные об их средней функциональности.

Исследование ММР олигоэфиров на основе гидролизного лигнина и лигносульфонатов было проведено на гель-хроматографе фирмы «Waters» при температуре 25° и скорости элюирования $1,2\text{ мл/мин}$. Детектор — проточный дифференциальный рефрактометр с чувствительностью $10^{-2}-10^{-3}\%$. При исследовании олигоэфиров гидролизного лигнина использовали систему стирогелевых колонок с пропускной способностью 200, 500 и 1000 \AA . В качестве элюента применяли ТГФ; калибровку колонок осуществляли полиэфирами диглицидиловых эфиров и этиленгликоля. Значения средневесовых и среднечисленных молекулярных масс (M_w и M_n) соответственно рассчитывали из площадей, как описано в работе [5]. Метод измерения тепловых эффектов конденсации [6] с точностью $\pm 3\%$ подтвердил данные, полученные методом ГПХ*.

При исследовании олигоэфиров на основе лигносульфонатов применяли систему стирогелевых колонок с пропускной способностью 10^4 , 10^3 , 10^2 и 500 \AA . Элюентом служил ДМФ. Калибровку системы осуществляли узкими фракциями олигоэфиров на основе окиси пропилена — пентолами. Значения M_w и M_n рассчитаны на ЭВМ по программе, составленной совместно СКБ АП и ИВС АН СССР, коэффициенты в уравнении Мура получены из калибровочной зависимости [7]**.

Кривые ММР, полученные методом ГПХ, олигоэфира на основе гидролизного лигнина и олигоэфира на основе лигносульфонатов приведены на рис. 3.

Как следует из данных ГПХ, продукты оксипропилирования лигнина в среде глицерина представляют собой смесь олигоэфиров лигнина и глицерина. На кривой ММР оксипропилированного гидролизного лигнина к оксипропилированному глицерину был отнесен пик с максимумом при $160 < M_r < 400$, тогда как на кривой ММР оксипропилированных лигносульфонатов аналогичное отнесение было сделано для пика с максимумом при $280 < M_r < 630$, что объясняется спецификой калибровки колонок.

Как видно из рис. 3, оксипропилированные препараты лигнинов являются полидисперсными (значения полидисперсности составляют $2,5-9,8$), что в значительной мере обусловлено полидисперсностью исходных лигнинов. Молекулярно-массовые характеристики и значения средней функцио-

* Исследование проведено А. И. Кузаевым (ОИХФ АН СССР).

** Исследование проведено И. А. Вахтиной (ВНИИСС).

нальности олигоэфиров на основе лигнинов, рассчитанные из данных ГПХ (рис. 3), приведены в табл. 1.

Растворимость полученных олигоэфиров в органических растворителях позволила исследовать взаимодействие этих олигоэфиров с изоцианатами. Такое исследование было проведено на примере фенилизотиоцианата (ФИ) с целью определения сравнительной активности исходных и оксипропилированных лигнинов в процессе поликонденсации этих гидроксилсодержащих соединений с изоцианатами.

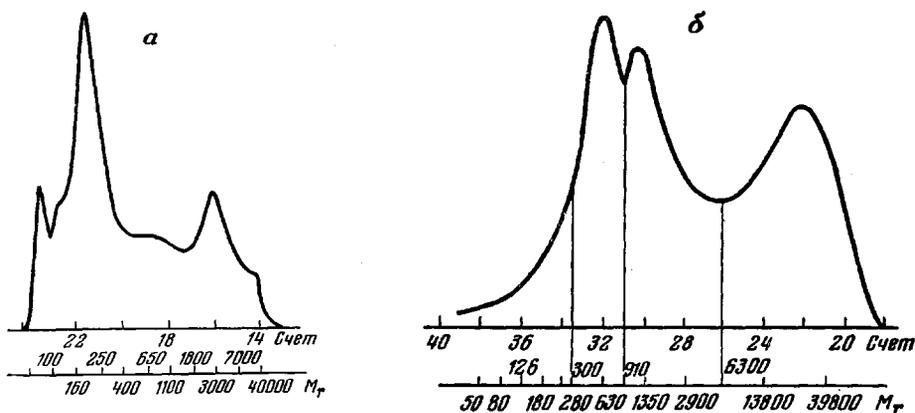


Рис. 3. ММР олигоэфира на основе гидролизованного лигнина (а) и на основе лигносульфонатов (б)

Реакцию оксипропилированного лигнина с ФИ проводили в термостатируемом четырехгорлом реакторе в атмосфере сухого аргона. Кинетику реакции изучали методом отбора проб; концентрацию изоцианата в каждой пробе определяли по Стэггу [9]. Точку эквивалентности устанавливали методом потенциометрического титрования, так как растворы лигнина были окрашены в коричневый цвет. Реакцию проводили в циклогексаноне при эквивалентном соотношении реагирующих веществ; концентрация ФИ — 0,5 моль/л. Температуру реакции изменяли в пределах 50–70°. Данные кинетических измерений обрабатывали в предположении о подчинении реакции уравнению второго порядка [10].

Таблица 1

Условия получения и свойства олигоэфиров на основе гидролизованного лигнина (1) и лигносульфонатов (2)

Исходный продукт	Количество реагентов на 1 вес. ч. лигнина, вес. ч.		T°	Давление в автоклаве, ат	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Средняя функциональность \bar{f}_n^*
	глицирина	окси пропилена					
Гидролизный лигнин	1,0	3,0 **	140±5	до 25	1940	5,88	3,46
Лигносульфонаты	0,8	2,5 **	140±5	до 25	8800	11,05	7,50

* Рассчитана из отношения среднечисленной молекулярной массы \bar{M}_n к эквивалентной M_0 ($\bar{f}_n = \bar{M}_n/M_0$), как показано в работе [8].

** 1,32 и 1,37 моля окси пропилена на один моль OH-групп оксипропилируемой смеси соответственно.

Сравнительная реакционная способность ряда немодифицированных лигнинов и оксипропилированного гидролизованного лигнина приведена в табл. 2. Как видно из таблицы, в отсутствие катализатора исходные лигнины не взаимодействуют с фенилизотиоцианатом, тогда как оксипропилированный гидролизный лигнин в этих условиях реагирует с ФИ с заметной скоростью. Активным катализатором реакции является дибутилдилауринат олова, причем его эффективность в реакции ФИ с оксипропилированным

Таблица 2

Значения констант скорости взаимодействия лигнина с фенилизотиоцианатом при 50° и эквимольных соотношениях реагирующих веществ

Лигнин	Концентрация фенилизотиоцианата, моль/л	Концентрация катализатора *, моль/л	Константа скорости реакции $k \cdot 10^2$, л/моль·мин
Диоксидный	0,5	—	Реакция не идет
Гидролизный	0,5	—	Реакция не идет
Оксипропилированный гидролизный	0,5	—	0,25
Щелочной	0,2	0,0010	3,00
Оксипропилированный гидролизный	0,5	0,0001	6,30

* Дибутилдилауринат олова.

Таблица 3

Состав пенокомпозиций 1 и 2 на основе олигоэфиров лигносульфонатов

Компоненты	Концентрация компонентов (г) в композициях	
	1	2
Олигоэфир	100	100
Диэтилдикаприлат олова	1,04	—
Триэтиламин	0,73	—
Триэтилендиамин	—	0,37
Диметилаэтаноламин	—	1,49
КЭП-1	2,0	1,0
Фреон-11	—	20,0
Вода	3,0	1,0
Полиизоцианат *	По расчету (1,1 от стехиометрии)	

* Смесь 4,4'-дифенилметандиизоцианата с полифункциональными изоцианатами в отношении 50 : 50 (вес. ч.), содержание NCO-групп 30%.

Таблица 4

Физико-механические свойства пенополиуретанов на основе лигносульфонатов

Показатели	ППУ на основе лигносульфонатов	ППУ 305А
Кажущаяся плотность γ , кг/м ³	70,0–73,2	100–207
Предел прочности при сжатии $\sigma_{сж}$, кг/см ²	3,3–6,7	≥ 8,0
Приведенная прочность $\sigma_{сж}/\gamma$	0,047–0,092	0,018–0,040
Диэлектрическая проницаемость ϵ	1,1–1,2	≤ 2,0
Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta \cdot 10^{-3}$ при частоте 10 ⁵ гц	2,0–4,0	≤ 7,0
Удельная ударная вязкость, кг·см/см ²	0,2	≥ 0,2
Теплостойкость, °С	160–170	≥ 130
Линейная температурная усадка за 4 час при 100°, %	0,44	≤ 1,00

гидролизным лигнином значительно выше, чем в реакции со щелочным лигнином.

Полученные данные позволяют сделать заключение о том, что реакция оксипропилирования является эффективным способом активирования лигнинов для их использования в процессе уретанообразования. Высокий эффект активирования лигнина при оксипропилировании происходит как в результате изменения природы реакционноспособного центра, так и вслед-

Сравнительная характеристика основных показателей покрытий на основе лигнополиуретанов и лака УР-277М

Наименование показателей	Покрытие лигнополиуретанов	Покрытие на базе лака УР-277М
Толщина покрытия, образованного двухразовым нанесением (ГОСТ 13639-68), мм	60-70	70-80
Стойкость пленки к фотохимическому старению (облучение под УФ-лампой в течение 30 час)	Без изменений	Пожелтение
Стойкость к истиранию (поступательно-возвратное движение щетки; длина хода 100 мм, число ходов - 16 с ⁻¹ . Удельное давление щетки 20 Г/см ² , до 20 000 ходов)	Без изменений	Без изменений
Твердость по ПМТ-3 (ГОСТ 16838-71) кг/мм ²	32,5	30,0
Блеск по фотоэлектрическому блескомеру ФБ-5 (ГОСТ 16143-70), %	68-70	68-70
Водостойкость (24 час)	Без изменений	Без изменений
Влагопоглощение (24 час при 60°, относительной влажности 90%)	Без изменений	Без изменений
Стойкость к воздействию 50%-ного этилового спирта в течение 18 час	Без изменений	Без изменений
Стойкость к ацетону в течение 1 час	Без изменений	Без изменений

ствие удаления его от ароматического ядра с громоздкими заместителями, что приводит к понижению стерических препятствий при взаимодействии с изоцианатами.

Значительное повышение растворимости лигнинов в органических растворителях, достигаемое в процессе оксипропилирования, является предпосылкой для создания безотходного процесса переработки их в полимерные материалы.

Активирование гидролизного лигнина и лигносульфонатов в результате оксипропилирования дало возможность получить на основе этих видов лигнина полиуретановые пены и покрытия.

Жесткие пенополиуретаны были получены из олигоэфиров на основе лигносульфонатов вспениванием композиций 1 и 2 (табл. 3).

В табл. 4 приведены свойства пенополиуретанов (ППУ) на основе лигносульфонатов с кажущейся плотностью 70,0-73,2 кг/м³. Как видно из таблицы, по всем показателям эти ППУ не уступают промышленным ППУ, в частности, ППУ 305А, выпускаемым на основе Лапрола 805 [11].

На основе оксипропилированного гидролизного лигнина предложены составы полиуретановых покрытий на дереве. В качестве полиизоцианатной составляющей испытаны: гексаметилендиизоцианат, полиизоцианат-бигурет, смесь изомеров толуилендиизоцианата (80:20) и аддукт толуилендиизоцианата и метилпропана (содержание NCO-групп - 12,3%).

К раствору оксипропилированного лигнина (ОПЛ) в циклогексаноне (23%-ный раствор) добавляли диизоцианат в количестве, эквивалентном по отношению к ОН-группам полиэфира. Смесь тщательно перемешивали и отбирали пробу для определения жизнеспособности. Оставшуюся смесь через определенные промежутки времени наносили на деревянные подложки, предварительно высушенные в течение 2 час при 50°. Составы отверждали при обычных условиях в течение двух суток. Жизнеспособность композиции существенно зависела от содержания остаточного K⁺ в ОН-содержащем олигомере.

Для покрытия определяли твердость (прибор МЭ-3 согласно ТУ № К 4536-60), истирание (после 25 000 колебаний), устойчивость к различным средам: влагостойкость (в течение 24 час при 60° и относительной влажности 90%), чернилотстойкость, устойчивость к ацетону и спирту (в течение 18 час), а также устойчивость к УФ-облучению*.

* Испытание эксплуатационных свойств покрытий проводили в Центральном проектно-конструкторском и технологическом бюро Министерства деревообрабатывающей промышленности ЛатвССР.

Покрyтия на основе оксипропилированного лигнина, гексаметилендиизоцианата и полиизоцианатбурета были непрозрачными и проявляли низкую адгезию к подложке. Лучшие эксплуатационные показатели имели покpытия, полученные из 15–20%-ного раствора оксипропилированного лигнина и аддукта толуилендиизоцианата с метилолпропаном в смеси циклогексанона с этилацетатом. Результаты испытаний некоторых эксплуатационных свойств полученных покpытий в сравнении с данными для покpытий на базе промышленного лака УР-277М представлены в табл. 5.

Созданные на основе лигнополиуретанов покpытия по физико-механическим свойствам не уступают покpытиям на базе лака УР-277М, но являются более стойкими к фотохимическому старению и воздействию ацетона.

Институт химии древесины
АН ЛатвССР

Поступила в редакцию
1 XI 1979

Институт органической
химии АН УССР

Литература

1. В. Р. Яунземс, В. Н. Сергеева, Л. Н. Можейко, А. Е. Сурмонина, Изв. АН ЛатвССР, серия химич., 1968, № 2, 232.
2. М. Ф. Громова, Л. Н. Можейко, В. Н. Сергеева, Л. А. Бакало, Химия древесины, 1977, № 2, 29.
3. Н. Н. Лебедев, В. Ф. Швец, Кинетика и катализ, 2, 504, 1968.
4. В. Н. Сергеева, Л. Н. Можейко, Д. Ю. Балцере, М. Ф. Громова. Химия древесины, 1976, № 3, 79.
5. А. И. Кузавев, Г. А. Миронцева, Е. Н. Сулова, В сб. Синтез и физикохимия полимеров, вып. 17, «Наукова думка», 1975, стр. 35.
6. Е. Ю. Везли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, Высокомолек. соед., А9, 2754, 1967.
7. Л. Н. Можейко, М. Ф. Громова, И. А. Вахтина, В. Н. Сергеева, Химия древесины, 1977, № 4, 75.
8. С. Г. Энгелис, Доклады I Всесоюзной конференции по химии и физике полимеризационноспособных олигомеров, Черноголовка, ОИХФ АН СССР, 1977, стр. 183.
9. H. E. Stagg, Analyst, 71, 447, 1946.
10. К. Д. Лейдлер, Кинетика органических реакций, «Мир», 1966, стр. 20.
11. Вспененные пластические массы, Каталог-справочник, Черкассы, 1973, стр. 13.

POLYURETHANES FROM OXYPROPYLATED LIGNIN

Mozhetko L. N., Gromova M. F., Bakalo L. A., Sergeyeva V. N.

Summary

The process of the oxypropylation of technical lignins in glycerol medium has been studied. The decrease of the difference between reactivities of phenolic and aliphatic hydroxyls during the oxypropylation of hydrolysed lignin at enhancing of the temperature above 100° was found. It has been shown that the products of oxypropylation are oligoethers with polymodal function of molecular mass distribution having parameter of polydispersity more than 5. As a result of oxypropylation the reactivity of lignins towards isocyanates is essentially increased, and they can be used for synthesis of polyurethane foams and coatings.