

7. Алымов А.В., Киселев А.П. Реология и прогноз технологических свойств высоковязких полимерных термопластов. // Пластические массы. - 2010. № 6. С.38 - 43.
8. Аббасов А.М., Билалов Я.М., Аббасова Л.М. Исследование влияния экструзионной переработки полиэтиленов на их молекулярно-массовые и физико-механические характеристики // Пластические массы. 2010. № 8. С.59 - 62.
9. Альтцигер В.С., Береснев В.А. Интенсификация технологий переработки эластомерных материалов // Каучук и резина. 1997. № 6. С. 17 - 23.
10. Корчагин В.И. Критические параметры деформирования высоконаполненных каучуков при течении в канале круглого сечения // Каучук и резина. 2004. № 6. С. 4 - 7.

УДК 678

Высоконаполненные полиолефиновые композиции. Сообщение 1. ЭПР спектроскопическое исследование изменений в структуре полиолефинов и древесины.

Ф.А. МАГРУПОВ, И.М. АЛИМОВ, С.М. ТУРАБДЖАНОВ

Ташкентский химико-технологический институт
tashcti@ishonch.uz

Изучены условия образования макрорадикалов, химической связи между полиолефинами и лигнином древесины при термоокислительном воздействии на полиолефины, древесные частицы и их бинарной смеси.

Ключевые слова: Полиэтилен, полипропилен, частицы древесины, термоокислительная деструкция, концентрация макрорадикалов, высоконаполненные полимерные материалы.

The aim of this study was to research conditions of formation of the macro radicals, chemical bonding between polyolefins and wood's lignin with thermo-oxidative effects on polyolefins, wood particles and their the binary mixtures.

Keywords: Polyethylene, polypropylene, wood particles, thermo-oxidative degradation, the concentration of macro radicals, highly filled polymeric materials.

Ускоренные темпы роста производства полимерных материалов и в особенности полиолефинов в условиях истощения запасов нефти, и природного газа, ставят перед наукой, и промышленностью новые задачи по освоению, и реализации резервов, а также рациональному использованию имеющихся ресурсов.

С этих позиций одним из перспективных направлений является создание высоконаполненных полимерных материалов на основе полиолефинов и древесины, который ежегодно возобновляется природой.

До настоящего времени во многих странах проведено огромное количество работ в этом направлении [1–4]. Необходимо отметить, что в этих работах основной упор делается на полярность термопластов и так как основные виды полиолефинов (ПО) полиэтилен (ПЭ), и полипропилен (ПП) являются неполярными, то считают, что адгезионная связь между неполярными ПО, и древесиной очень низка [5–6]. Такой подход при разработке высоконаполненных древесиной полимерных материалов (ВПМ) приводит к большим расходам ПО, что является причиной резкого удорожания ВПМ. Так ВПМ удовлетворяющие предъявляемым к ним требованиям обычно получают из композиций, содержащих в своём составе 40–50% ПО [5–6].

В то же время известно, что как ПЭ, так и ПП при определённых температурных условиях подвергаются термоокислительной деструкции с образованием макрорадикалов, которые в дальнейшем претерпевают изменения в результате различных химических превращений [7]. Когда сами ПО подвергаются термоокислительной деструкции наблюдаемое приводит к резкому снижению их молекулярной массы и прочностных показателей [8–9].

Наряду с этим технический лигнин (выделенный из древесины разными способами) по данным Любешкиной Е.Г. [11] при температурах 433–463 К распадается на макрорадикалы и проявляет высокую реакционную активность.

Как известно, лигнин (содержание лигнина в древесине составляет 25–30%) придаёт жесткость клеточным стенкам древесины и действует как межклеточное связующее вещество, обеспечивая древесине устойчивость к ударам, сжатию и изгибу. Лигнин сравним в этом смысле с цементом в железобетонных конструкциях [12, 13].

В работах [11, 14] указано, что технический лигнин при определённых условиях термоокислительного воздействия проявляет высокую реакционную активность и вступает в химическое взаимодействие с ПП.

Краткий анализ литературных данных показывает, что при определённых условиях как ПО, так и технический лигнин подвергаются термоокислительной деструкции, в результате взаимодействия продуктов деструкции которых происходит химическое связывание макромолекул ПО с макромолекулами технического лигнина.

Если учесть более высокую реакционную активность природного лигнина, чем технический лигнин, то вполне правдоподобно предположить, что при определённых условиях термоокислительного воздействия на композицию, состоящую из ПО и древесины, произойдёт химическое взаимодействие между ПО и природным лигнином древесины.

Исходя из вышесказанных соображений в данной работе нами проведены исследования по определению изменений в структурах ПО, древесины и их смесей при определённых термоокислительных воздействиях на них.

Экспериментальная часть.

В качестве объектов исследования использовали ПЭ марки (плёночный ШГХК) F-0346 и ПП марки Каплен-0130 производства Российской Федерации. Перед исследованием гранулы ПО измельчали до частиц размером не более 0,2 мм путём измельчения на ножевой дробилке германской фирмы "E GUNZEL K.G." (Дрезден. Германия) и RETSCH SM 100 (количество ножей – 3, частота оборота ножевого вала – 1390 оборотов в минуту, мощность привода – 1,5 киловатт. Германия). Измельчённые ПО просеивали и разделяли на фракции набором сит.

В качестве древесных частиц использовали древесную стружку полученную на предприятии по производству древесностружечных плит "Новатор", расположенный в промышленной зоне Сергелийского района города Ташкента.

Измельчённые частицы древесины использовались без содержания коры.

Концентрацию макрорадикалов определяли на радиоспектрометре ER200D BRUKER ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE. Чувствительность прибора – 10^{14} парамагнитных центров/см³. Спектры снимались в атмосфере воздуха в пробирках. Вес образцов – 10–15 гр. Концентрацию макрорадикалов изучали в режиме непрерывного прохождения. Ток СВЧ детектора – 200 микроампер, амплитуда ВЧ модуляции – 1 Гс, диапазон развертки – 200 Гс.

Нагревание образцов осуществляли в резонаторе воздухом, который пропускали через электронагреватель. Контроль температуры проводили с помощью электронного регулятора и потенциометра. Относительную концентрацию макрорадикалов рассчитывали по формуле:

$$o_k = \frac{In}{I_0};$$

где In – амплитуда сигналов ЭПР образца при данной температуре;

I_0 – амплитуда сигнала ЭПР образца при комнатной температуре (или первого сигнала);

Материалы эксперимента и их обсуждение.

Проведённые ЭПР-спектроскопические исследования ПО при различных температурах показали, что в ПП при 433 К, а в ПЭ при 453 К проявляются первые сигналы макрорадикалов (рис. 1).

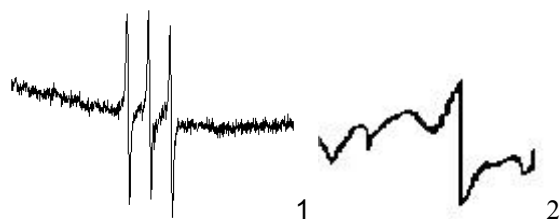


Рис. 1. ЭПР сигналы ПЭ (1) и ПП (2) снятые при температуре 453 К (1) и 433 К (2).

Начиная с температуры 453 К в спектре ПП (рис. 2, кр. 2), а с температуры 463 К в спектре ПЭ (рис. 2, кр. 1) начинается относительное увеличение концентрации макрорадикалов количество которых существенно увеличивается для обоих полимеров начиная с 473 К.

Как показывают данные рис. 2 в интервале температур 473–493 К в обоих ПО происходит резкое возрастание концентрации макрорадикалов. Так при повышении температуры от 473 К до 493 К концентрация макрорадикалов ПЭ возрастает от 0,088 до 0,94 относительных единиц, а ПП от 0,8 до 3,2 относительных единиц.

Как известно время воздействия на ПО высоких температур оказывает существенное влияние на ход термоокислительной деструкции. Из данных рис. 3 видно, концентрация макрорадикалов с увеличением времени термоокислительного воздействия повышаются при всех исследуемых температурах. Если эти изменения при 453 К не очень значительны, то уже при температуре 473 К и в особенности при 493 К существенны. Так если при 453 К термообработка в течении 15 мин. приводит к возрастанию концентрации макрорадикалов в ПЭ с 0,03 до 0,087 (кр. 1), а в ПП с 0,4 до 0,51 (кр. 2), то при 473 К эти показатели возрастают соответственно в ПЭ (кр. 3) от 0,088 до 0,14 и в ПП (кр. 4) от 0,8 до 1,21 относительных единиц.

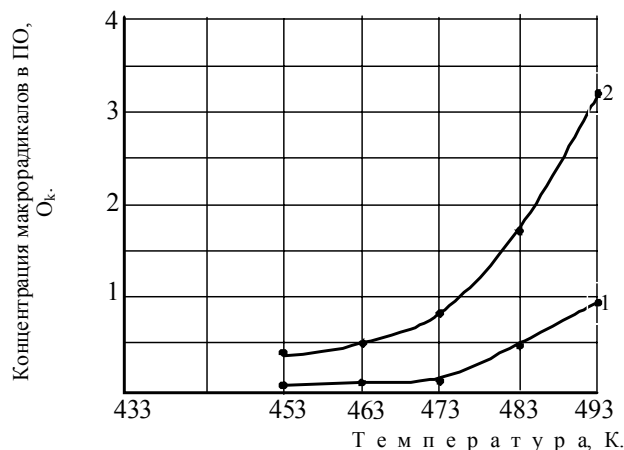


Рис. 2. Зависимость относительной концентрации макрорадикалов в образцах ПЭ (кр. 1) и ПП (кр. 2) от температуры в момент достижения данной температуры.

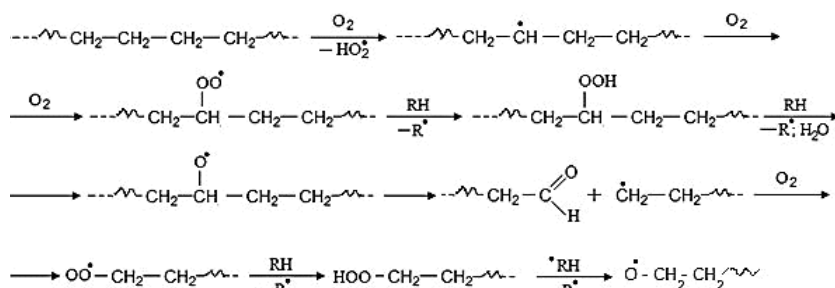
Термоокислительная деструкция обоих полимеров резко ускоряется при 493 К и в ПЭ (кр. 5) за 8 мин. концентрация макрорадикалов повышается с 0,94 до 1,89, а в ПП (кр. 6) за 10 мин. с 3,2 до 4,6 относительных единиц.

Наряду с этим как показывают данные этого же рисунка (кр. 5 и 6) при 493 К увеличение времени термообработки более 8 мин. в ПЭ (кр. 5) и более 10 мин. в ПП (кр. 6) приводит к резкому снижению концентраций макрорадикалов. Это свидетельствует о том, что при температуре 493 К наряду с ускорением термоокислительной деструкции ПО, по всей вероятности, из-за повышения подвижности и концентрации макрорадикалов происходит их обрыв путём рекомбинации и диспропорционирования или сшивания макромолекул с образованием поперечных связей [16]. Это вполне согласуется с общими закономерностями реакций полимеризации, при котором с повышением температуры полимеризации происходит снижение средней молекулярной массы полимеров за счет большой скорости реакций обрыва цепи, чем скорости роста цепи [17].

Необходимо обратить внимание на то, что во всех рассматриваемых в этой работе условиях термообработки концентрация макрорадикалов в ПП выше чем в ПЭ.

Наблюдаемое также хорошо согласуется с литературными данными, где отмечено, что термоокислительная деструкция в ПП протекает легче, чем в ПЭ из-за того, что каждый второй углеродный атом в основной цепи ПП третичный и все углерод-водородные связи в нем менее прочны. Об этом свидетельствуют и энергии активации термоокислительной деструкции ПП (104 кДж/моль) и ПЭ (133,3–146,7 кДж/моль) [7].

По данным работы [16] при термоокислительной деструкции ПЭ возможны следующие основные реакции радикалообразования:



По данным этой же работы [16] термоокисление ПП протекает по иному механизму, основные из которых имеют вид:

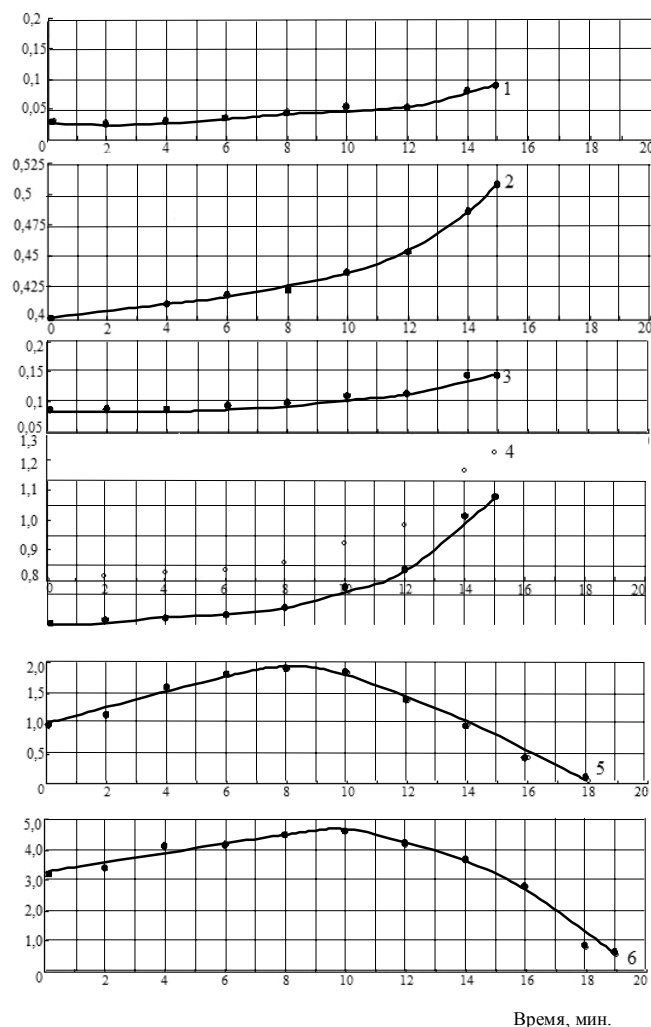
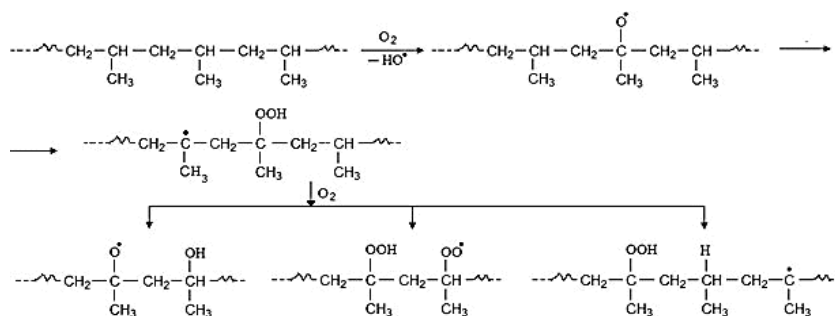


Рис. 3. Зависимость изменения концентрации макрорадикалов ПЭ (кр. 1,3,5) и ПП (кр. 2,4,6) от температуры и продолжительности его воздействия. Температура воздействия: 1,2-453К; 3,4-473К; 5,6-493К.

Приведенные выше часть реакций радикалообразования ПО при их термоокислительной деструкции показывает что в результате протекания конкурирующих реакций в ПО образуются макрорадикалы с различными структурами.

Необходимо отметить, что основной компонент ВПМ – это древесина.

Как показано в многочисленных исследованиях и в введении статьи лигнин – один из основных компонентов древесины, также при определенных условиях распадается на макрорадикалы.

Исследования ЭПР спектров древесных частиц (Дч) (рис. 4) показало, что уже при 373 К в структуре древесины образуются некоторое количество макрорадикалов концентрация которых составляет 0,5 относительных единиц. По всей вероятности в древесине небольшое количество макрорадикалов возникает уже при их измельчении.

Так в работе [18] отмечено, что в природном лигнине древесины из-за механо-деструктивных процессов при механическом измельчении древесины возможно образование макрорадикалов. Повышение температуры термо-окислительной деструкции Дч с 373 К до 453 К приводит к постепенному повышению концентраций макрорадикалов с 0,5 до 0,89 относительных единиц. В пределах 473–523 К происходит резкое повышение концентрации макрорадикалов с 1,09 до 2,55 относительных единиц (рис. 4).

Концентрация макрорадикалов в Дч, O_k .

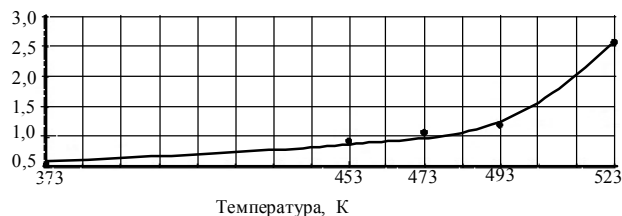


Рис. 4. Зависимость изменения концентрации макрорадикалов в Дч от температуры в момент достижения данной температуры.

Необходимо отметить, что при исследовании поведения Дч от времени воздействия определённых температур мы наблюдаем постоянное, монотонное увеличение количества макрорадикалов, которые описываются уравнением первого порядка и изменяются при 453 К (рис. 5, кр. 1) с 0,89 до 1,0, при 473 К (рис. 5, кр. 2) с 1,09 до 1,75, при 493 К (рис. 5, кр. 3) с 1,2 до 2,6, и при 523 К (рис. 5, кр. 4) с 2,6 до 6,3 относительных единиц.

Наблюдаемое с одной стороны свидетельствует о том, что образующиеся макрорадикалы лигнина древесины по всей вероятности не очень интенсивно вступают или вообще не вступают друг с другом в реакции рекомбинации или диспропорционирования и во вторых при высоких температурах, особенно выше 493 К, целлюлозная и пентозан содержащие части древесины также подвергаются термоокислительной деструкции, увеличивая общее число макрорадикалов.

Как указывается рядом исследователей, лигнин в растительной ткани находится в виде углеводного комплекса и связан с целлюлозой и гемицеллюлозами в древесине, главным образом, через кислородный мостик.

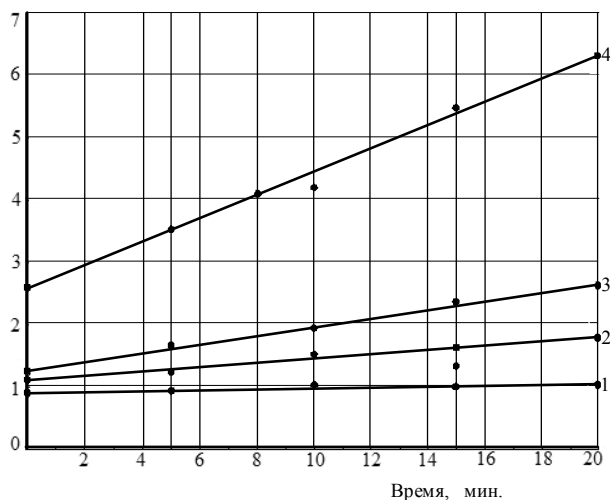
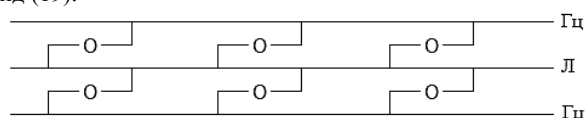
Концентрация макрорадикалов в Дч, O_k 

Рис. 5. Зависимость изменения концентрации макрорадикалов в Дч от времени воздействия различных температур. 1 - 453 К; 2 - 473 К; 3 - 493 К; 4 - 523 К.

Взаимное расположение гемилигнина (Л) и гемицеллюлоз (ГЦ) в древесине с учетом лигнин углеводных связей имеет вид (19):



Из всех известных гипотетических формул, отражающих химическое строение лигнина, наиболее удачной считается формула, предложенная Фрейденбергом [20].

В схеме присоединения фрагментов лигнина, они присоединены посредством большого количества лабильных, нестойких к действию высоких температур, простых эфирных связей. Если принять что, при термоокислительной деструкции распад происходит только по простым эфирным связям (не учитывая другие направления термоокислительной деструкции так как их доля незначительна) то возможны образование макрорадикалов строения [21]:

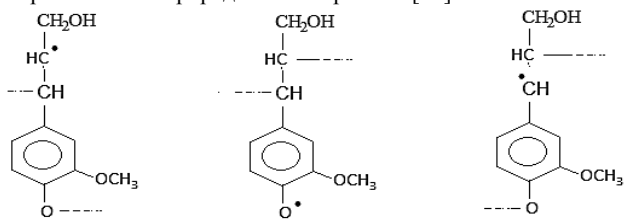
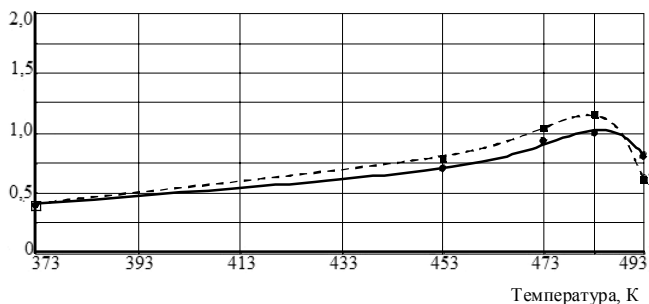
Концентрация макрорадикалов в смеси ПО : Дч, O_k .

Рис. 6. Зависимость изменения концентрации макрорадикалов в смеси ПО : Дч от температуры в момент достижения данной температуры. 1 - смесь ПЭ:Дч; 2 - смесь ПП:Дч.

Как показывают данные (рис. 6) на ЭПР спектрах смесей ПЭ:Дч (кр. 1) и ПП:Дч (кр. 2) с повышением температуры с

373 К до 453 К происходит постепенное увеличение концентрации макрорадикалов от 0,4 до 0,71 для смесей ПЭ:Дч (кр. 1) и с 0,4 до 0,79 для ПП:Дч (кр. 2).

Начиная с температуры 453 К для смесей ПЭ:Дч и ПП:Дч наблюдаются повышение концентрации макрорадикалов. Так при температуре 483 К концентрация макрорадикалов в смеси ПЭ:Дч составляет 0,98, а в смеси ПП:Дч 1,2 относительных единиц. Но выше этой температуры до температуры 493 К происходит резкое снижение концентраций макрорадикалов в обеих смесях. Так в смеси ПЭ:Дч концентрация макрорадикалов снижается с 0,98 до 0,77, а в смеси ПП:Дч с 1,2 до 0,6 относительных единиц.

Наблюдаемое снижение концентраций макрорадикалов выше температуры 483 К в смеси ПО:Дч свидетельствует о протекании реакций между макрорадикалами лигнина древесины и ПО. Как было установлено выше, при этих температурных границах 483–493 К снижения концентраций макрорадикалов как в ПО (рис. 2) так и в древесине (рис. 4) не наблюдается. В чистом ПЭ после 8 мин., а в ПП только после 10 мин. воздействия температуры 493 К происходит снижение концентрации макрорадикалов (рис. 3, кр. 5,6).

Аналогичное происходит и в смесях ПО:Дч от времени воздействия высоких температур. Так в смесях ПО:Дч воздействие температуры 453 К в течении 20 минут (рис. 7, кр. 1,2) приводит только к постепенному возрастанию концентрации макрорадикалов. Только при температуре 473 К продолжительное воздействие этой температуры приводит к резкому снижению концентраций макрорадикалов в смесях ПО:Дч.

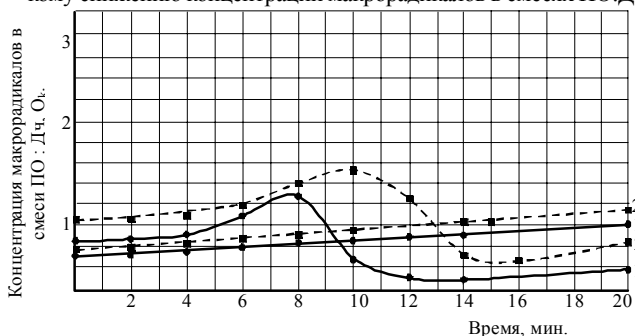


Рис. 7. Зависимость изменения концентрации макрорадикалов в бинарной смеси ПЭ:Дч (кр.1, 1') и ПП:Дч (кр.2, 2') от температуры и продолжительности её воздействия. Температура воздействия: 1,2 - 453 К; 1',2' - 473 К.

Анализ данных рисунка 7 показывает, что при определенных интервалах температур и времени их воздействия макрорадикалы ПО легче взаимодействуют с макрорадикалами лигнина, что приводит к возникновению химических связей между ПО и лигниной частью древесины.

На основании полученных данных, схему одного из самых простых вариантов взаимодействия макрорадикалов ПО с активными макрорадикалами лигнина можно представить следующим образом – схемы 1 и 2.

Так как в ПО и лигнине древесины при их термоокислительном распаде образуются макрорадикалы различной структуры, то и химическая связь между ПО и лигнином древесины могут быть разные. Количество химических связей определяется количеством макрорадикалов ПО и лигнина древесины.

Таким образом, проведенные исследования по изучению ЭПР спектров ПО, Дч и их смесей показали, что при термоокислительном воздействии на них происходит образование макрорадикалов как в ПО так и в лигнине древесины.

Причем в определенном интервале температур и продолжительности их воздействия как в ПО так и в лигнине древесины происходит интенсивный рост концентраций макрорадикалов.

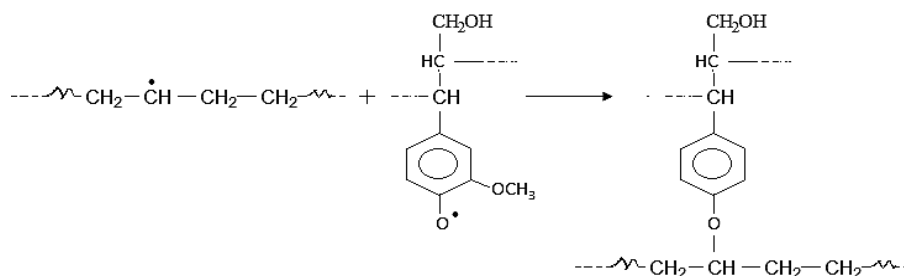


Схема 1. Взаимодействие ПЭ с лигнином.

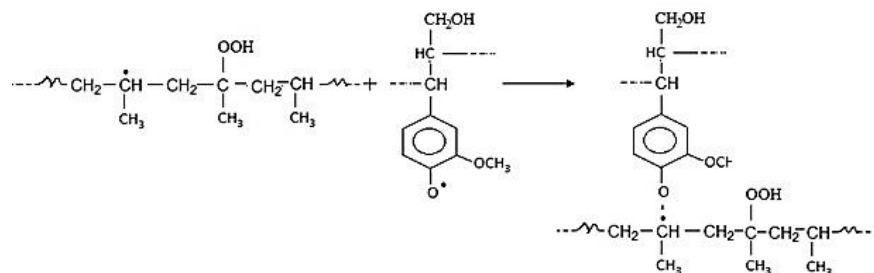


Схема 2. Взаимодействие ПП с лигнином.

Замечено, что в узком интервале определённого температурного воздействия и их продолжительности после достижения некоторых значений концентраций макрорадикалов в ПО и в смесях ПО с древесиной происходит их существенное падение.

Это даёт основание предположить возникновение химической связи между ПО и лигнином древесины. Так как лигнин древесины связан с гемицеллюлозой древесины химическими связями, то и ПО в конечном итоге связывается с составляющими древесины химическими связями.

Литература

1. Clemons C. Wood-Plastic Composites in the United States. The Interfacing of Two Industries. *Forest Products Journal* 52 (6). 2002. С. 10-18.
2. M.D.H. Beg, K.L. Pickering. Reprocessing of wood fibre reinforced polypropylene composites. Part I: Effects on physical and mechanical properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. New Zealand. 2008. 39(7). 1091-1100.
3. R.H. Falk, D.J. Vos, S.M. Cramer, B.W. English. Performance of fasteners in wood flour-thermoplastic composite panels. *Forest Production Journal*. Composites and manufactured products. USA. 51 (1): 55-61. 2001.
4. Borysiuk P., Maminski M., Zado A. Some comments on the manufacturing of thermoplastic - bonded particleboards. Department of wood based materials. Warsaw Agricultural University - SGGW. *Annals of Warsaw Agricultural University - SGGW. Forestry and wood technology*. № 68. 2009 year. Page 50 - 54.
5. Rozman H.D., Shannon-Ong S.H., Azizah A.B., Tay G.S. Preliminary study of non-woven composite: effect of needle punching and kenaf fiber loadings on non-woven thermoplastic composites prepared from kenaf and polypropylene fiber. *Universiti Sains Malaysia. Journal of Polymers and the Environment* Volume 21, Issue 4, pp 1032-1039.
6. Advanced polymer wood composite: пат. US5827607 А. Соединённые штаты америки. № US 08/543,959; заявл. 17.10.1995; опубл. 27.10.1998. URL: <http://www.google.by/patents/US5827607> (дата обращения: 07.12.2015).
7. Кириллова Э.И., Шульгина Э.С. Старение и стабилизация термoplastов. Л.: Изд-во "Химия". 1988. 240 с.
8. Матвеева Е.Н., Хинькис С.С., Цветкова А.И., Баландина В.А. Старение полиолефинов. Термоокислительная деструкция полиолефинов. *Пластические массы*. 1963. № 1. С. 2-7.
9. Стоцкая Л.Л., Хинькис С.С., Матвеева Е.Н., Кренцель Б.А. Роль разветвленности макромолекул полиэтилена при термоокислительной деструкции. *Пластические массы*. 1967. № 8. С. 14-16.
10. Ariel Hoff, Sven Jacobsson. Thermal oxidation of polypropylene close to industrial processing conditions. *Journal of Applied Polymer Science*. 1982. Volume 27. Issue 7. Pages 2539-2551. July.
11. Любешкина Е.Г. Лигнин как компонент полимерных композиционных материалов. *Успехи химии. АН СССР. Изд-во "Наука"*. Вып. 7. 1983. С. 1196-1224.
12. Богомолов Б.Д. Химия древесины и основа химии высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во "Лесная пром-сть". 1973. 400 с.
13. Технология целлюлозно-бумажного производства. ВНИИБ. Справочный материал. Т-1. Изд-во "ПОЛИТЕХНИКА". Санкт-Петербург. 2003. С. 453-457.
14. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В. Реакционная способность лигнина. М.: Изд-во "Наука". 1976. 368 с.
15. Барамбойм Н.К. Маханохимия высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во "Химия". 1971. 364 с.
16. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Изд-во "Химия". 1986. 252 с.
17. Киреев В.В. Высокомолекулярные соединения. М.: Изд-во "Высшая школа". 1992. 512 с.
18. Куневич А.М., Никитин В.М. В сб. "Химия и использование лигнина". Рига: Изд-во "Зинатне". 1974. 259 с.
19. Лапан А.П., Гордеева В.А., Лаврентьев В.Г. В сб. "Химия и использование лигнина". Рига: Изд-во "Зинатне". 1974. 259 с.
20. Freudenberg K. Lignin. In: *Modern methods of plant analysis*. Paech K., Tracey M.V. (eds.). Berlin: Springer. 1955. Vol. 3. P. 499-516.
21. Шорыгина И.Н. Особенности лигнина. М.: Изд-во "Наука". 1976. 368 с.