

УДК 547.458.8: [662.715 + 66.094.39]

## ЛИГНИНЫ В КАЧЕСТВЕ ИНГРЕДИЕНТОВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

<sup>1</sup>Сапегина А.Г., <sup>2</sup>Иванова Т.Г., <sup>1</sup>Марьева Е.А.

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет», Инженерно-технологическая академия, Таганрог, e-mail: an\_abramova@bk.ru;

<sup>2</sup>ФГБОУ «Южно-Российский государственный политехнический университет имени М.И. Платова (Новочеркасский политехнический институт)», Новочеркасск, e-mail: tgalikyan@rambler.ru

Проблема увеличения ценности гидролизных лигнинов в качестве вторичного сырья не теряет актуальности. Особенно активно разрабатываются методы окисления лигнинов. Модифицированные окисленные лигнины представляют интерес, в том числе, как активные ингредиенты композиционных материалов. Получены новые негорючие компаунды на основе эпоксидной смолы и окисленных лигнинов, в которых лигнины выполняют роль наполнителей, антипиренов и, частично, отвердителей за счет возможного химического взаимодействия с эпоксидными олигомерами. Максимально допустимые количества лигнинов в эпоксидных композициях определяются степенью модифицирования макромолекул лигнина. Наименьшее время отверждения и наилучшие физико-механические характеристики среди композиций на основе эпоксидной смолы и лигнинов с добавлением полиэтиленполиамина и антипиренов имеют композиции, содержащие трикрезилфосфат. Применение в композициях окисленных лигнинов вместо немодифицированных позволяет исключить добавление традиционных антипиренов.

**Ключевые слова:** гидролизный лигнин, окисленный лигнин, эпоксидная композиция, наполнитель, отвердитель, антипирен

## LIGNINS AS INGREDIENTS OF EPOXY COMPOSITE MATERIALS

<sup>1</sup>Sapegina A.G., <sup>2</sup>Ivanova T.G., <sup>1</sup>Mareva E.A.

<sup>1</sup>Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Education «Southern Federal University», Engineering and Technological Academy, Taganrog, e-mail: an\_abramova@bk.ru;

<sup>2</sup>Federal State Budget Educational Institution of Higher Education «South Russian State Polytechnic University named after M.I. Platov (Novocherkassk Polytechnic Institute)», Novocherkassk, e-mail: tgalikyan@rambler.ru

The problem of increasing the value of hydrolytic lignin as a secondary raw material does not lose relevance. Especially actively developed methods for oxidation of lignins. Modified oxidized lignins are of interest, including, as active ingredients composites. Novel compounds nonflammable epoxy resin and oxidized lignins, lignin which act as fillers, flame retardants, and partly due to possible hardeners chemical interaction with the epoxy oligomers. The maximum allowable amount of lignin in epoxy compositions are determined by the degree of modification of lignin macromolecules. The smallest curing time and the best physical and mechanical characteristics among the compositions based on epoxy resins and lignins with adding polyethylenepolyamine and flame retardants have compositions containing tricresyl phosphate. The use in the compositions of oxidized lignins, instead of unmodified avoids the addition of conventional flame retardants.

**Keywords:** hydrolyzed lignin, oxidized lignin, epoxy system, filler, curing agent, fire-retardant

Лигнин является одним из наиболее распространенных природных полимеров и крупнотоннажным отходом гидролизной и целлюлозно-бумажной промышленности. В то же время лигнин – потенциальный источник для получения ароматических соединений в качестве альтернативы ископаемому топливу [13, 14].

Проблема увеличения ценности лигнина как вторичного сырья не теряет актуальности. В этой связи окислительная деструкция полимерной молекулы лигнина представляет собой традиционный и, одновременно, перспективный подход и позволяет получать высокофункциональные мономерные и олигомерные продукты, которые далее могут применяться в химической и фармацевтической и многих

других областях промышленности [11, 13, 14]. Особое внимание уделяется каталитическим методам окисления, в том числе биокатализу, биомиметическому, металлоорганическому катализу [15]. Перспективной технологией модифицирования лигнинов с высокой степенью утилизации является фотокатализ, в результате которого могут быть получены такие низкомолекулярные продукты, как, например, фенол, бензол, толуол и ксилол [14]. Значительное количество публикаций посвящено процессам электрохимического модифицирования лигнинов с целью увеличения их реакционной способности и дальнейшего применения в качестве активных ингредиентов композиционных материалов [2–4, 6–8, 10].

Наиболее распространенные способы модифицирования лигнина – окисление и хлорирование. Модифицирование лигнина во многих случаях осуществляют в щелочных растворах, что связано с растворением лигнина в данной среде и наиболее глубокими и полными процессами окисления. Однако в этом случае возникают проблемы дальнейшей утилизации отработанных растворов. Кислые и органические растворы также пригодны для окислительного модифицирования лигнинов [2–4, 8, 10]. Так, при электролизе ГЛ в растворе соляной кислоты параллельно с процессами присоединения атомов хлора (либо электрофильного замещения функциональных групп лигнина атомами хлора) происходит сильное окисление лигнина. Параллельно с внедрением в структуру атомов хлора происходит деструкция и значительное уменьшение молекулярной массы лигнина [2, 4]. Электролиз гидролизных лигнинов в растворах плавиковой кислоты приводит к получению сильно окисленных препаратов лигнина [8].

Окисленные лигнины представляют значительный интерес как антипирены для композиционных материалов и, в частности, для материалов из древесины [9]. Механизм действия окисленного лигнина в качестве огнезащитной пропитки древесины основан на поверхностном коксообразовании за счет реакции твердофазного ингибирования процессов высокотемпературной деструкции целлюлозы затрудненными полифенолами, содержащимися в структуре лигнина.

В данной публикации представлены результаты исследований по разработке негорючих композиций на основе эпоксидной смолы и лигнинов, немодифицированных и окисленных (содержащих хлор (ОХЛ) и без хлора (ОЛ)).

#### Материалы и методы исследования

Окисленные лигнины получали модифицированием гидролизного лигнина (ГЛ) кукурузной кочерыжки следующего состава (%): С – 66,6; Н – 6,1; О – 27,3; ОСН<sub>3</sub> – 17,8; СООН – 5,7; ОН<sub>фен</sub> – 4; ОН<sub>общ</sub> – 14,2; СО<sub>общ</sub> – 3,2. Исходный лигнин размалывали в шаровой мельнице и просеивали, отбирали фракцию менее 45 мкм. Содержание карбоксильных групп в ГЛ составляло 5,7%, общих гидроксильных 17,8%. Процессы окисления и хлорирования проводили в бездиафрагменном электролизере объемом 500 мл при температуре окружающей среды на анодах из углеродных материалов [9, 10] в растворах соляной и плавиковой кислот. Для синтезов в растворах плавиковой кислоты, в частности, применяли электролизер из полипропилена и электроды из стеклографита. Соответственно получали окисленный хлорированный лигнин (ОХЛ) в растворе соляной кислоты и окисленный лигнин (ОЛ) – в растворе плавиковой кислоты.

После окончания электролиза модифицированный лигнин отфильтровывали досуха, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции среды и высушивали. Кислые электролиты корректировали добавлением исходного электролита и снова использовали. Окисленные лигнины сушили до постоянной массы и применяли для получения композиций.

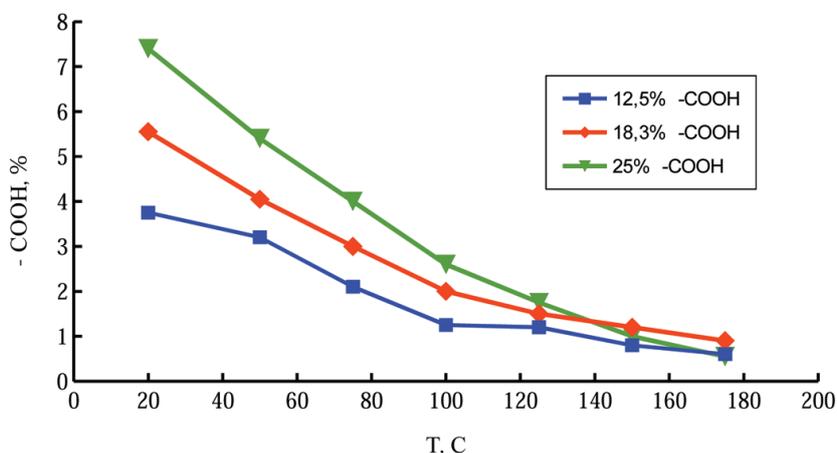
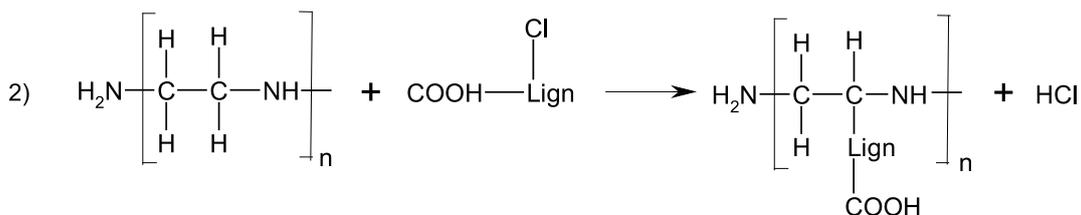
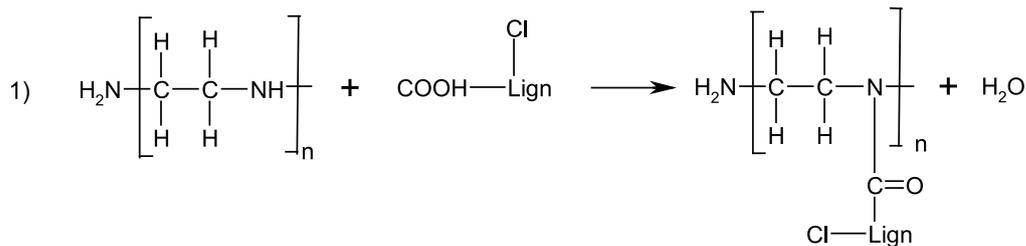
Эпоксидные композиции готовили на основе смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587-84). В качестве антипиренов применяли: моногидрат дигидроортофосфата кальция – Ca(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O; полифосфат аммония (ПФА) – (NH<sub>4</sub>PO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>. В качестве пластификатора и для улучшения свойств огнестойкости применяли трикрезилфосфат (ТКФ) – (СН<sub>3</sub>С<sub>6</sub>Н<sub>4</sub>О)<sub>3</sub>РО.

Образцы композиций получали в гибких формах из полипропилена. Компоненты перемешивали вручную. Полученную смесь выдерживали в термощкафу при температуре 50 °С. Твердость по Бриннелю определяли в соответствии с ГОСТ 4670-91. Плотность образцов устанавливали методом гидростатического взвешивания. Водопоглощающую способность определяли по увеличению массы образцов после их выдерживания в дистиллированной воде в течение 24 ч при комнатной температуре.

#### Результаты исследования и их обсуждение

Проблема снижения горючести эпоксидных композитов весьма актуальна [1, 5, 6, 11, 12]. Применению модифицированных лигнинов в качестве ингредиентов эпоксидных полимеров, в частности, посвящены публикации [1, 6].

Химическая активность макромолекул окисленных лигнинов в реакциях полимеризации или сополимеризации главным образом определяется реакционной способностью –ОН-групп (алифатической и ароматической части молекулы), в том числе в составе карбоксильных групп, и других модифицирующих групп и атомов. Авторы работы [6] исследовали отверждение эпоксидных олигомеров электрохимически фосфорилированным лигнином с содержанием фосфора до 18%. Показано, что отверждение эпоксидных олигомеров происходит за счет взаимодействия =РОСI и –РОСI<sub>2</sub> групп в составе модифицированного лигнина с эпоксидными группами, а увеличение содержания фосфора в модифицированном лигнине способствует значительному понижению температуры отверждения эпоксидной композиции вплоть до 15–20 °С и сокращению времени отверждения. Особенностью лигнинов, модифицированных хлором в кислой среде, является высокое содержание карбоксильных групп. Именно карбоксильные группы, как было ранее доказано, в значительной степени определяют реакционную способность лигнинов в реакциях с эпоксидными олигомерами. При взаимодействии ОХЛ с эпоксидной смолой возможны следующие реакции:



Содержание остаточных карбоксильных групп в композициях ЭД-20 + 30% ОХЛ в зависимости от температуры отверждения. Содержание карбоксильных групп в образцах ОХЛ: 1 – 25%, 2 – 18,3%, 3 – 12,5%

Степень взаимодействия эпоксидной смолы с ОХЛ, содержащими 12,5, 18,3 и 25% групп –СООН, выражается зависимостью содержания остаточных карбоксильных групп от температуры отверждения эпоксидных композитов (рисунок).

При комнатной температуре взаимодействие ОХЛ с ЭДП не происходит. Однако по мере увеличения температуры вплоть до 125 °С в отвержденных образцах наблюдается интенсивное уменьшение содержания –СООН групп, которое замедляется в интервале температур 125...175 °С.

Аналогичные результаты наблюдали при исследовании взаимодействия ОЛ с ЭДП. При этом следует отметить, что, несмотря на взаимодействие окисленных лигнинов (хлорированных и без хлора) с эпоксидной

смолой, отверждение композиций в полной мере не происходит, как это наблюдалось при работе с фосфорилированными лигнинами авторами [6]. Поэтому отверждение композиций на основе эпоксидной смолы и лигнинов проводили с добавлением полиэтиленполиамина (ПЭПА).

Наилучшие составы композиций, выявленные в результате проведения экспериментов при температуре окружающей среды, представлены в табл. 1.

Отвержденные композиции с ОХЛ были получены только при использовании в качестве антипирена трикрезилфосфата в количестве 5 мас.%. При этом содержание ОХЛ и ПЭПА в композициях составляло 10% и 12% или 20% и 6%; время отверждения – 45 и 60 мин соответственно.

Таблица 1

Результаты отверждения компаундов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и лигнинов

№ композиции	Содержание, %				Время отверждения, мин	Уменьшение массы при горении, % **	Тип антипирена
	ЭД-20	ГЛ*	ПЭПА	Антипирен			
1	73	10	12	–	40	1	ОЛ
2	63	20	12	–	50	0,8	
3	53	30	12	–	50	0,8	
4	73	10	12	5,0	40	0,7	ТКФ
5	63	20	12	5,0	30	0,6	
6	63	20	12	5,0	50	0,9	МФК
7	73	10	12	5,0	35	1,3	
8	73	10	12	5,0	35	1,3	ПФА

Примечание. \* композиции 1–3 содержат ОЛ; композиции 4–8 – немодифицированный ГЛ.  
\*\* Уменьшение массы образца композита определяли после контакта с пламенем газовой горелки в течение 3 минут.

Таблица 2

Физико-механические свойства отвержденных композиций

№ композиции	Твердость по Бриннелю, МПа	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Водопоглощение, %
без лигнина	110	1240	0,05
1	150	910	1,8
2	185	750	2,4
3	200	790	2,7
4	140	920	1,6
5	180	720	2,5
6	190	800	2,8
7	145	890	1,7
8	153	910	1,7

Отверждение композиций, содержащих немодифицированный гидролизный лигнин, при концентрации ПЭПА ниже 12% не происходило. При получении композиций с содержанием 20% ГЛ введение лигнина в шихту представляло трудности из-за плохой смачиваемости. При содержании ГЛ и ПЭПА 20% и 6% соответственно композит с приемлемыми физико-механическими свойствами был получен только в случае применения трикрезилфосфата в качестве антипирена.

Были исследованы физико-механические свойства композиций, полученных с применением окисленного лигнина (ОЛ) и немодифицированного гидролизного лигнина, представленных в табл. 1 (табл. 2).

В соответствии с данными табл. 2 увеличение содержания лигнина в композициях сопровождается повышением твердости композиций. Развитая пространственная структура макромолекулы лигнина приводит к значительному снижению плотности композиций, причем наименьшая плотность проявляется у компаундов, содержащих в качестве антипирена трикре-

зилфосфат (объемная молекула по сравнению с ПФА и двойным суперфосфатом). Поскольку лигнины, особенно модифицированные, являются веществами с гидрофильным характером, у композиций наблюдается увеличение водопоглощающей способности.

Представленные эпоксидные композиции обладают высокой огнестойкостью. При контакте с факелом газовой горелки в течение 3 мин масса образцов композитов уменьшалась, как правило, не более чем на 1%. Самостоятельного горения композиций после контакта с пламенем газовой горелки не наблюдали.

### Выводы

1. Получены новые негорючие композиции на основе смолы ЭД-20 и гидролизных лигнинов (окисленных и немодифицированных) с добавлением полиэтиленполиамин и антипиренов, которые отличаются пониженной плотностью и превосходят ненаполненные компаунды по твердости.

2. Установлено, что максимально допустимые количества лигнинов в эпоксидных

композициях тем выше, чем выше степень модифицирования макромолекулы лигнина. Так, качественные композиции с окисленным лигнином были получены при его содержании 30%, в то время как введение в композицию 20% немодифицированного гидролизного лигнина в некоторых случаях являлось критическим.

3. Определено, что наименьшее время отверждения и наилучшие физико-механические свойства среди композиций на основе эпоксидной смолы и лигнинов с добавлением ПЭПА и антипиренов имеют композиции, содержащие трикрезилфосфат.

4. Уменьшение массы полученных образцов композитов после контакта с пламенем газовой горелки в течение 3 мин не превышает 1%. Эпоксидные композиции, содержащие окисленный лигнин (ОЛ), являются негорючими без дополнительного введения антипирена.

#### Список литературы

1. Алалыкин А.А., Веснин Р.Л., Козулин Д.А. Получение модифицированного гидролизного лигнина и его использование для наполнения и снижения горючести эпоксидных композиций // Журнал прикладной химии. – 2011. – Т. 84, № 9. – С. 1567–1574.
2. Алиев З.М., Алискеров А.Р., Попова О.В. Электрохимическое хлорирование лигнина в растворах хлорида натрия при повышенных давлениях // Химическая технология. – 2005. – № 11. – С. 8.
3. Коваленко Е.И., Александров А.А., Тихонова Л.В., Попова О.В. Электрохимический синтез полифункциональных лигнинов // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, № 1. – С. 79.
4. Коваленко Е.И., Котенко Н.П., Смирнов В.А., Ляшко О.В. Электрохимическое хлорирование лигнина в неводных апротонных средах // Химия древесины. – 1986. – № 5. – С. 66–72.
5. Мостовой А.С., Буненков П.Н., Панова Л.Г. Пожаробезопасные вспененные эпоксидные полимеры // Перспективные материалы. – 2016. – № 2. – С. 46–51.
6. Попова О.В., Александров А.А., Данченко И.Е., Соьер В.Г. Синтез фосфорсодержащих лигнинов и их использование для получения новых материалов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45, № 6. – С. 163.
7. Попова О.В., Коваленко Е.И., Шерстюкова Н.Д. Электрохимическое фторирование лигнинов // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т. 68, № 7. – С. 1137.
8. Попова О.В., Мальцева Т.А., Марьева Е.А., Тарасенко К.С. Электрохимическое окисление гидролизных лигнинов во фторид-содержащих водных электролитах // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2016. – Т. LX, № 1. – С. 62–68.
9. Сивенков А.Б., Серков Б.Б., Асеева Р.М. и др. Огнезащитные покрытия на основе полисахаридов. Часть 1. Исследование горючести и воспламеняемости // Пожаровзрывобезопасность. – 2002. – № 1. – С. 39–44.
10. Смирнов В.А., Коваленко Е.И. Электрохимическое окисление и модификация лигнинов // Электрохимия. – 1992. – Т. 28, № 4. – С. 600–614.
11. Хитрин К.С., Фукс С.Л., Хитрин С.В. и др. Направления и методы утилизации лигнинов. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2011. – Т. LV, № 1. – С. 38–44.
12. Яковлев Н.А., Плакунова Е.В., Панова Л.Г., Захарова Е.В. Новые эпоксидные композиции на основе натрия кремнефтористого и полифосфата аммония // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1: Естественные и технические науки. – 2016. – № 3. – С. 109–112.
13. Belgacem M.N., Gandini A. Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. Elsevier. – 2008. – 562 p.
14. Lekelefac C.A., Busse N., Herrenbauer M., Czermak P. Photocatalytic Based Degradation Processes of Lignin Derivatives // International Journal of Photoenergy. 2015. Article ID 137634, 18 p. URL: <http://dx.doi.org/10.1155/2015/137634>.
15. Zhang H., Yang J., Wu J., Mao H., Sun X. Research Progress of Lignin Oxidative Degradation // Chinese Journal of Organic Chemistry. – 2016. – Т. 36, № 6. – P. 1266–1286.