

**ПЕРСПЕКТИВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ГИДРОЛИЗНОГО
ЛИГНИНА В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ В
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ
ПОЛИОЛЕФИНОВ**

Лигнин наряду с целлюлозой является одной из основных составляющих органического природного материала и, в отличие от целлюлозы, он – нерегулярный сильно разветвленный гетерополимер сложного строения [1]. Лигнины, после целлюлозы, являются наиболее распространенными соединениями биологического происхождения, и их содержание в древесине хвойных пород составляет 23...50 %, лиственных – 18...24 %, солома злаков – 12...20 % [2].

Основная часть одного из видов технических лигнинов – гидролизный лигнин, идет на свалку технологических отходов и представляет серьезную экологическую угрозу [3-5]. Использование лигнина совместно с полимерами частично помогут решить проблему утилизации этих отходов.

Наполненные полимерные композиции представляют собой гетерогенные системы, свойства которых зависят от свойств исходных компонентов. Введение наполнителей в полимеры предполагает изменение механических, реологических и других свойств композиций [6-9].

В этой связи исследование использования лигниносодержащего вещества в качестве наполнителя полиолефинов является актуальным.

К настоящему времени во многих исследованиях использование лигнина в сочетании с другими полимерами показывает тенденцию к минимизации его содержания в композитах. Что касается противоположного направления – изучения модифицирующей роли полимеров в малых концентрациях в целях использования углеродного потенциала лигнина, то серьезных исследований термохимических реакций лигнина в присутствии ограниченных количеств полимера очень мало [1].

Для исследования были выбраны образцы гидролизного лигнина с отвалов Байкальского целлюлозно-бумажного комбината. Для целесообразности использования лигниносодержащего наполнителя проведено микробиологическое исследование в чашке Петри. Обнаружено, что во влажной среде лигнин по истечению двух

дней обрастает растительными организмами, что свидетельствует о частичном разложении лигнина и содержания микроорганизмов в больших количествах.

Была определена зольность лигниносодержащего вещества при использовании муфельной печи. Прокалка проводилась двумя этапами, сначала при 300 °С при открытых тиглях (40 минут), далее закрывали крышкой и доводили температуру до 600 °С (2 часа). Расчет процента золы проводился исходя из двух прокалённых образцов, средний процент зольности составил 55,6 % (из 41,2 % и 70 %), что говорит о небольшом количестве лигнина в лигниносодержащем веществе.

С помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Rigaku ZSX Primus II для установления приближенного количественного содержания элементов, входящих в состав исследуемой пробы, был проведен полуколичественный анализ лигниносодержащего вещества прокаленного в муфельной печи (таблица 1).

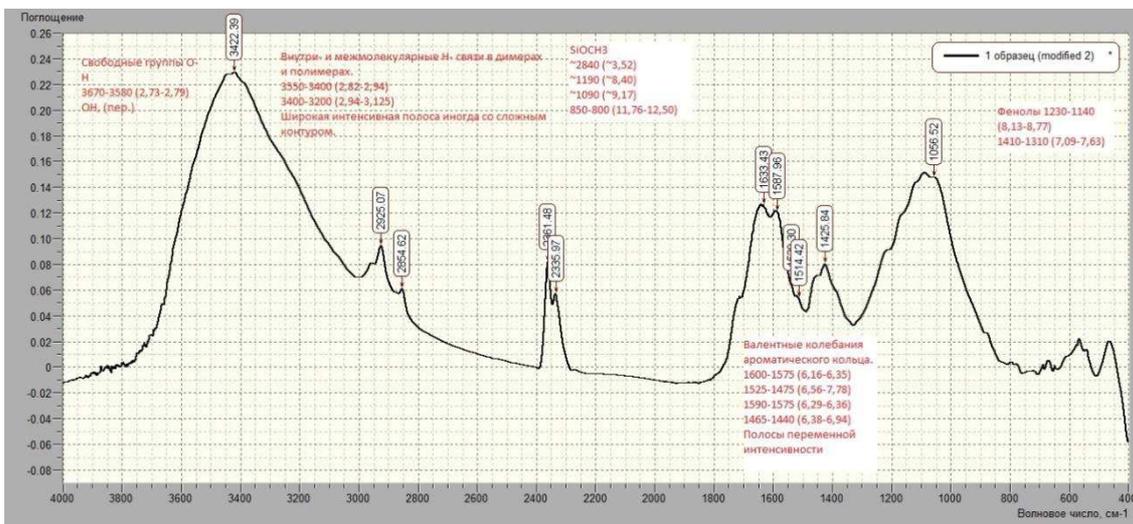
Таблица 1 – Рентгенофлуоресцентный полуколичественный анализ лигниносодержащего вещества прокаленного в муфельной печи

Химический элемент	Содержание, % мас.	Химический элемент	Содержание, % мас.
Si	36.31	Zn	0.22
Al	29.79	Sr	0.20
Ca	13.52	Na	0.14
Fe	9.73	Ba	0.13
S	2.71	Cu	0.12
K	1.81	V	0.08
P	1.38	Zr	0.07
Mg	1.33	Cr	0.05
Ti	1.03	Ni	0.05
Cl	0.71	Y	0.04
Mn	0.58		

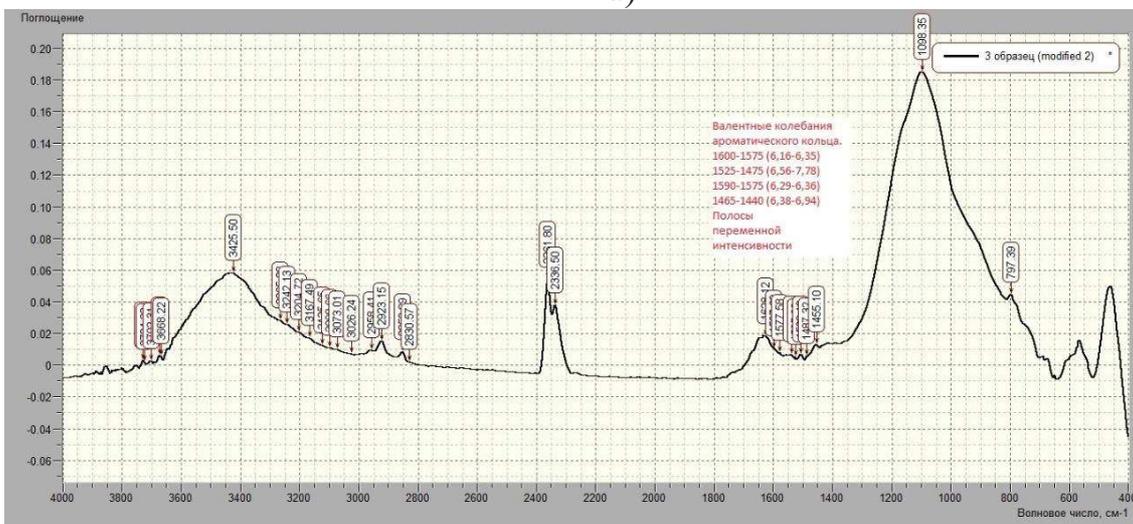
Результаты рентгенофлуоресцентного полуколичественного анализа показали большое количество содержания кремния (36 %) и алюминия (29 %) в образце.

С целью установления структуры соединений и определения в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов был проведен анализ лигниносодержащих веществ до и после прокалки в муфельной печи на многофункциональном спектрометре с Фурье-преобразованием «Avance 400» (Bruker) с рабочей частотой 400 МГц. Образцы для анализа готовили в виде прессованных таблеток весом 2–4 мг и диаметром 13 мм.

Как видно на ИК спектрах поглощения, не прокаленного лигниносодержащего вещества (рис. 1а), заметны пики свободных групп внутри- и межмолекулярных Н- связей в димерах и полимерах в области 3550-3400 см⁻¹, валентные колебания ароматического кольца в области от 1600 см⁻¹ до 1440 см⁻¹, а также валентные колебания ароматического кольца.



а)



б)

Рис. 1 – ИК спектры образца лигниносодержащего вещества в области частот 4000 – 400 см⁻¹: а) не прокаленного, б) прокаленного

ИК спектры поглощения прокаленного в муфельной печи лигниносодержащего вещества сильно отличаются от спектров не прокаленного образца. Можно отметить, что наблюдается уменьшение интенсивности целого ряда полос поглощения лигнинового полимера (внутри- и межмолекулярных Н- связей в

димерах и полимерах в области 3550-3400 см⁻¹ и валентные колебания ароматического кольца в области от 1600 см⁻¹ до 1440 см⁻¹) (рис. 1б).

В ходе исследования было выявлено, что для использования образцов лигниносодержащего вещества в качестве наполнителя в полиолефинах необходимо решить проблему очистки гидролизного лигнина от большого количества примесей. Также необходимо провести исследования, направленные на модификацию поверхности наполнителя различными способами и использование совмещающих агентов с целью улучшения взаимодействия наполнителя и полимерной матрицы.

Список использованных источников

1. Сазанов Ю. Н. Лигнин-полимерные композиты //Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. – 2014. – №. 5 (341).
2. Новиков О. Н. Пути глубокой переработки лигнина по безотходной технологии. <http://ecoalfa.ru> (2014 год).
3. Kononov U.N. Khimiya drevesiny i ee osnovnykh komponentov [Chemistry of Wood and its Main Components]. Moscow, 2005. 247 p.
4. Sazanov Yu.N., Krutov S.M., Spirina T.N., Kostereva T.A., Saprykina N.N., Popova E.N., Andreeva O.A., Novoselova A.V. Privitaya sopolimerizatsiya poliakrilonitrila s gidroliznym ligninom [Co-graft Polymerization of Polyacrylonitrile with Hydrolysis Lignin]. Zhurnal prikladnoi khimii, 2013, vol.86, no. 6, pp. 992-997.
5. Chudakov M.I. Promyshlennoe ispolzovanie lignina [Industrial Use of a Lignin]. Moscow, 1972. 213 p.
6. Кабанов В. А. Влияние природы наполнителей на свойства полимер-полимерных гелей //Успехи химии. – 1991. – Т. 160. – №. 3. – С. 595-598.
7. Volfson S. I. et al. The physicomechanical and rheological characteristics of wood-polymer composites based on thermally and mechanically modified filler //International Polymer Science and Technology. – 2017. – Т. 44. – №. 2. – С. 49-54.
8. Fayzullin I. Z. et al. Glass-Filled Wood-Polymer Composites Based on Polypropylene //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2019. – Т. 816. – С. 197-201.
9. Fayzullin I. Z. et al. Influence of the type of wood flour and nanoadditives on the structure and mechanical properties of polypropylene-based wood-polymer composites //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2016. – Т. 1785. – №. 1. – С. 040098.