

4. *Jing M., Wang C., Wang Q., Bai Y., Zhu B.* Chemical structure evolution and mechanism during pre-carbonization of PAN-based stabilized fiber in the temperature range of 350–600 °C // *Polymer Degradation and Stability*. – 2007. – Vol. 92. – P. 1737-1742.
5. *Лу П., Семенистая Т.В., Агабекян К.А., Плуготаренко Н.К., Королев А.Н.* Оптимизация технологических режимов формирования газочувствительного нанокompозитного материала на основе полиакрилонитрила методом нейросетевого моделирования // *Материалы электронной техники*. – 2011. – № 4. – С. 46-49.
6. *Инокути Х., Акаматы Х.* Электропроводность органических полупроводников. – М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. – 214 с.
7. *Лу П., Горбатенко Ю.А., Семенистая Т.В., Воробьев Е.В., Королев А.Н.* Получение чувствительных элементов сенсоров газов на основе пленок полиакрилонитрила и серебро-содержащего полиакрилонитрила и определение их характеристик // *Нано- и микросистемная техника*. – 2011. – № 9. – С. 5-12.

Статью рекомендовала к опубликованию д.х.н., профессор Т.Б. Бойцова.

**Плуготаренко Нина Константиновна** – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет»; e-mail: plugotarenkonk@sfedu.ru; 347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44; тел.: 88634371635; кафедра химии и экологии; к.т.н.; доцент.

**Семенистая Татьяна Валерьевна** – e-mail: semenistaya@sfedu.ru; кафедра химии и экологии; к.х.н.; доцент.

**Лу Пин** – кафедра химии и экологии; аспирант.

**Plugotarenko Nina Konstantinovna** – Federal State-Owned Autonomous Educational Establishment of Higher Vocational Education «Southern Federal University»; e-mail: plugotarenkonk@sfedu.ru; 44, Nekrasovskiy, Taganrog, 347928, Russia; phone: +78634371635; the department of chemistry and ecology; cand. of eng. sc.; associate professor.

**Semenistaya Tatiana Valerievna.** – e-mail: semenistaya@sfedu.ru; the department of chemistry and ecology; cand. of chem. sc.; associate professor.

**Lu Ping** – the department of chemistry and ecology; postgraduate student.

УДК 547.458.8: 678.5.03: 661.174

**О.В. Попова, А.Г. Абрамова, Е.А. Марьева, А.А. Александров**

### **МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЛИГНИНЫ В КАЧЕСТВЕ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ И АНТИПИРЕНОВ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

*На основе лигнина, отхода гидролизной промышленности, электрохимически модифицированного элементами фосфора и хлора, получены эффективные отвердители эпоксидных смол, являющиеся одновременно антипиренами и наполнителями. Представлены технологическая схема и оптимальные условия процесса фосфорилирования лигнина. Рассмотрены и обоснованы возможные механизмы взаимодействия модифицированных лигнинов с эпоксидными олигомерами, приведены данные зависимости времени отверждения композиций от температуры и содержания отвердителя. Доказана негорючесть эпоксидных композиций, отвержденных фосфор- и хлорсодержащими лигнинами.*

*Гидролизный лигнин; эпоксидная композиция; фосфор; хлор; отвердитель; антипирен.*

O.V. Popova, A.G. Abramova, E.A. Maryeva, A.A. Aleksandrov

### MODIFIED LIGNIN AS CURING AGENTS AND FIRE-RETARDANTS FOR EPOXY COMPOSITIONS

*Effective curing agents of epoxy resins which are same time fire-retardants and fillers were derived from lignin (hydrolysis industry waste) by electrochemical modification with phosphorus and chlorine. Technological scheme and optimum process conditions of phosphorylation of lignin are submitted. The possible mechanisms of interaction between modified lignin and epoxy oligomers are considered and substantiated. Data containing dependence of composition hardening time on the curing temperature and content of hardener. The incombustibility of epoxy composites cured with phosphorus and chlorine-containing lignin has been proved.*

*Hydrolytic lignin; epoxy system; phosphorus; chlorine; curing agent; fire-retardant.*

Гидролизный лигнин (ГЛ) – многотоннажный отход перколяционного гидролиза древесины разбавленной серной кислотой, основная часть которого в нашей стране используется для изготовления топливных брикетов. В то же время гидролизный лигнин является ценным вторичным сырьем, интерес к которому в плане его применения в качестве ингредиента композиционных материалов с наступлением XXI-го столетия заметно возрос [1]. Гидролизный лигнин имеет низкую реакционную способность, что обусловлено, в первую очередь высокой степенью сшивки его макромолекул. Экологически благоприятным методом направленного увеличения реакционной активности лигнина является электрохимическое модифицирование.

Нами была разработана технология электрохимического синтеза фосфорилированного лигнина и фосфорилированного хлорлигнина (ФохЛ), которые обладают высокой огнестойкостью и перспективны как компоненты различных полимерных композиционных материалов. Однако в ряде случаев они являются полифункциональными добавками, обеспечивая негорючесть материала и другие функции. Технология позволила повысить содержание фосфора в лигнине до 17–21 %, по сравнению с 12–13 %, что в лучшем случае достигается при химическом фосфорилировании лигнина [2].

В данной публикации представлены технологические рекомендации по проведению процесса электрохимического фосфорилирования гидролизного лигнина и результаты по отверждению эпоксидных олигомеров электрохимически модифицированными лигнинами.

В процессе исследований использовали гидролизный лигнин подсолнечной шелухи, предварительно размолотый в шаровой мельнице и просеянный. Состав ГЛ (%): С – 63,5; Н – 5,0; О – 31,5; ОСН<sub>3</sub> – 11,2; СООН – 1,9; ОН<sub>фен</sub> – 4,5; ОН<sub>общ</sub> – 14,0; СО<sub>общ</sub> – 2,8.

Хлорированный лигнин получали по методике, предложенной в работе [3], при повышенном давлении (2,5 МПа) в бездиафрагменном фторопластовом электролизере объемом 500 мл, который помещали в титановый автоклав с рубашкой для термостатирования. К 250 мл электролита (4 моль/л NaCl) добавляли 5 г ГЛ. Анод – ОРТА, катод – титан. Электролиз проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока 0,2 А/см<sup>2</sup> и температуре 70 °С. Давление в системе контролировали по манометру на автоклаве. По окончании электролиза хлорлигнин отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ион и сушили при температуре не выше 50 °С, затем над Р<sub>2</sub>О<sub>5</sub>.

Для фосфорилирования и для получения эпоксидных композитов использовали хлорированный гидролизный лигнин (ХЛ) следующего состава (%): ОСН<sub>3</sub> – 1,3; СООН – 16,5; ОН<sub>общ</sub> – 7,0; СО<sub>общ</sub> – 21,8; Cl – 22,3.

Фосфорилирование лигнина проводили при комнатной температуре в электролизере с разделенным анодным и катодным пространством объемом 250 мл. Лигнин или ранее хлорированный лигнин суспендировали в безводном хлористом метиле. В качестве фоновой добавки использовали  $\text{LiClO}_4$ . Анод – платина, катод – платина, никель. Синтезы проводили в атмосфере азота для предотвращения окисления кислородом воздуха трихлорида фосфора. По окончании синтеза фосфорилированный лигнин отфильтровывали и промывали дистиллированной водой. Затем осадок сушили в сушильном шкафу при температуре не выше  $50\text{ }^\circ\text{C}$  и в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$  до постоянной массы. Выход фосфорилированных лигнинов по веществу составлял 110–120 % в расчете на исходный лигнин.

Электрохимические синтезы проводили с помощью потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР-8.

Функциональный состав лигнинов определяли по методикам [4], содержание фосфора – по методу Либа и Винтерштейнера и методом рентгенофлуоресцентного анализа, проводимого на автоматизированном рентгеновском спектрометре RIGAKU 3270 (Япония).

Для отверждения смолы ЭДП (ТУ 2385-090-07510508-2008) использовали фосфорилированный лигнин с содержанием фосфора 5 % и 19,5 %.

Предлагаемые способы модифицирования (хлорирование [3] и фосфорилирование) лигнина позволяют корректировать и многократно использовать электролиты. Технологическая схема электрохимического синтеза фосфорилированных лигнинов представлена на рис. 1.



Рис. 1. Технологическая схема фосфорилирования лигнина

На основании результатов оптимизации реакции фосфорилирования ХЛ разработаны рекомендации по проведению электрохимического фосфорилирования лигнина в гальваностатическом режиме:

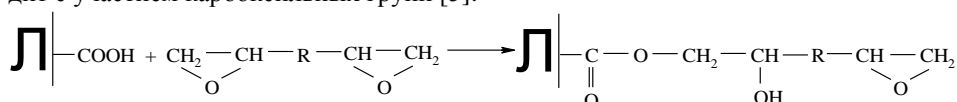
- ◆ электролизер – с разделенными катодным и анодным пространствами с пропусканием азота через анодное пространство;
- ◆ степень заполнения электролизера – 80 %;

- ◆ катод – никель гладкий, анод – платина гладкая;
- ◆ электролит:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 0,1$  моль/л  $\text{LiClO}_4$ ;
- ◆ фосфорилирующий агент –  $\text{PCl}_3$ ;
- ◆ концентрация лигнина – 2,5 %;
- ◆ соотношение трихлорида фосфора и лигнина – 10 мл/1 г;
- ◆ плотность тока – 0,09  $\text{mA}/\text{cm}^2$ ;
- ◆ объемная плотность тока – 45  $\text{mA}/\text{л}$ ;
- ◆ количество пропущенного электричества – 6  $\text{mA}\cdot\text{ч}/\text{г}$ ;
- ◆ температура электролита – 18–25 °С.

При оптимальных условиях проведения реакции фосфорилирования хлорлигнина содержание фосфора в структуре лигнина достигает 21,7 %.

Известно, что гидролизный лигнин способен отверждать эпоксидные олигомеры только при высоких температурах. При 170–175 °С отверждение происходит за 9–10 часов, при 170–175 °С – в 3–3,5 раза быстрее [5].

Лигнины, модифицированные хлором, отличаются высоким содержанием карбоксильных групп. Этот факт представляет интерес в связи с тем, что взаимодействие лигнинов с эпоксидными олигомерами в значительной степени происходит с участием карбоксильных групп [5]:



Мы исследовали степень взаимодействия ЭДП с хлорлигнинами, содержащими 12,5, 18,3 и 25 % карбоксильных групп, путем установления зависимости содержания остаточных карбоксильных групп от температуры отверждения эпоксидных композитов (рис. 2). По нашим данным, при комнатной температуре взаимодействие ХЛ с ЭДП не происходит. Однако по мере увеличения температуры вплоть до 125 °С наблюдается интенсивное уменьшение содержания  $\text{—COOH}$  групп, которое замедляется в интервале температур 125...175 °С.

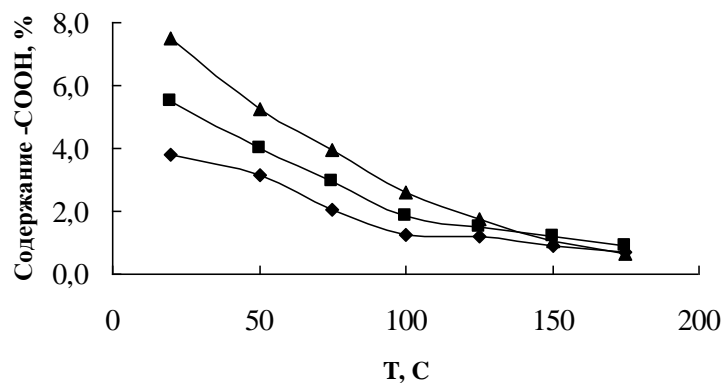
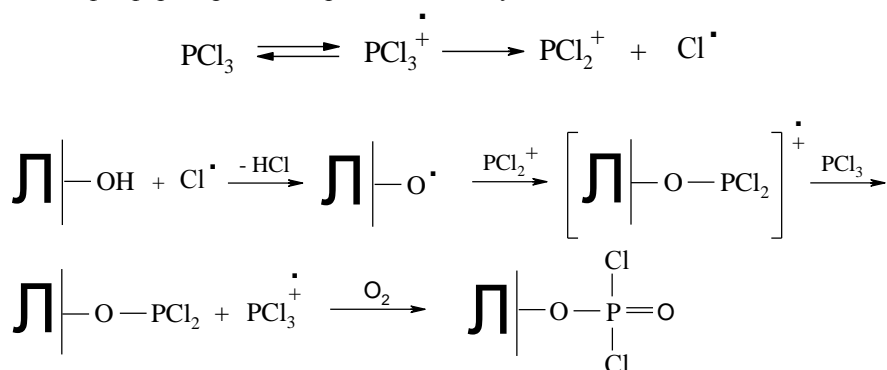


Рис. 2. Содержание остаточных карбоксильных групп в композициях ЭДП + 30 % ХЛ в зависимости от температуры отверждения

Отверждение эпоксидных олигомеров фосфорилированным лигнином ранее проводилось авторами работы [6]. Для этого использовали лигнин, содержащий 6 % фосфора, полученный в результате химического фосфорилирования. По мнению автора [5], фосфорилирование лигнинов происходит за счет внедрения фос-

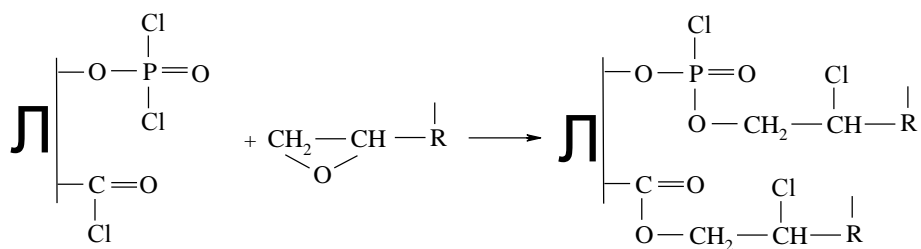
фора в алифатическую часть макромолекулы, главным образом, через взаимодействие со спиртовыми гидроксилами. В публикации [7] доказано, что увеличение концентрации хлорида фосфора в электролите способствует значительному уменьшению содержания карбонильных групп в лигнине. Предположительно, в процессе фосфорилирования происходят следующие взаимодействия:



Следует отметить, что окисление групп  $\text{—PCl}_2$  происходит после электрохимического синтеза при контакте с кислородом воздуха.

Поскольку содержание гидроксильных, карбоксильных и карбонильных групп в ГЛ невелико, фосфорилированию нужно подвергать предварительно хлорированный лигнин. Только в этом случае мы получаем препараты лигнина с повышенным содержанием фосфора.

В процессе накопления в электролите атомов и ионов хлора на фоне подкисления среды происходит дополнительное интенсивное хлорирование макромолекулы лигнина, в том числе замещение на хлор водородных атомов в  $\alpha$ -положениях по отношению к карбонильным группам. В составе фосфорилированного лигнина мы получаем функциональные группы  $\text{=POCl}$ ,  $\text{—POCl}_2$  и  $\text{COCl}$  и другие, имеющие подвижный хлор и способные активно взаимодействовать с эпоксидной смолой:



Присутствие в лигнине этих групп и увеличение их содержания приводит к значительному сокращению времени отверждения эпоксидных олигомеров. В соответствии с данными табл. 1 композиции ЭДП + ФоХЛ с большим содержанием фосфора (19,5 %), соответственно, групп  $\text{=POCl}$  и  $\text{—POCl}_2$ , отверждаются уже при комнатных температурах и значительно быстрее при температурах 45–50 °С. Таким образом, подтверждается предположение о том, что именно группы  $\text{=POCl}$  и  $\text{—POCl}_2$  взаимодействуют с ЭДП при температуре 15–20 °С [5, 7].

Таблица 1

**Зависимость времени отверждения композиций на основе смолы ЭДП от температуры и содержания отвердителя**

Содержание лигнина, %	Время отверждения композиций (мин) при температуре, °С					
	15–20	45–50	70–75	95–100	120–125	145–150
ЭДП + ХЛ (С1 – 22,3 %, -СООН – 16,5 %)						
10	–	–	–	не отверд.	–	~1500
20	–	–	–	~1300	–	350–400
25	–	–	–	500–600	–	150–180
30	–	–	–	360–420	–	90–110
ЭДП + ФоХЛ (Р – 5 %, С1 – 16 %, -СООН – 15,7 %)						
10	не отверд.	не отверд.	–	140–150	–	420–450
20	не отверд.	~1200	–	50–60	–	45–55
25	не отверд.	850–900	–	30–35	–	20–25
30	не отверд.	80–100	–	15–20	–	5–10
35	не отверд.	30–40	–	10–15	–	3–5
ЭДП + ФоХЛ (Р – 19,5%, С1 – 25%, -СООН – 19,1%)						
10	1440	600–620	290–310	110–120	85–95	30–35
20	610–630	105–120	70–80	35–40	25–30	23–25
25	105–110	70–90	45–55	20–25	15–20	12–18
30	85–100	50–60	12–15	10–15	8–10	6–8
35	75–90	20–25	10–15	5–8	4–6	3–5
ЭДП + ПЭПА (10/1 по объему)						
–	1400–1440	25–27	18–20	15–17	10–12	8–10

Введение в эпоксидную смолу большего количества фосфорилированного лигнина, который одновременно является и наполнителем, способствует значительному сокращению времени и температуры отверждения. Добавка фосфорилированного лигнина более 35 % нежелательна, так как приводит к ухудшению механических свойств.

Для сравнения скорости взаимодействия смолы ЭДП с отвердителем в качестве отвердителя использовали также полиэтиленполиамин (ПЭПА). По нашим данным, при низких температурах ФоХЛ с содержанием фосфора 19,5 % быстрее, чем ПЭПА отверждают эпоксидную смолу марки ЭДП.

Эпоксидные композиции, содержащие фосфор и хлор, введенные в составе модифицированных лигнинов, обладают высокой огнестойкостью. При контакте с факелом газовой горелки (2–3 мин) масса образцов композитов (ЭДП + ФоХЛ) уменьшалась не более чем на 1 %. Самостоятельного горения композиций после контакта с пламенем газовой горелки не наблюдали.

Таким образом, с применением малоотходных технологий разработаны новые антипирены для полимерных композитов, которые одновременно являются эффективными отвердителями и наполнителями эпоксидных компаундов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Belgacem M.N., Gandini A.* Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources. – Elsevier, 2008. – 562 p.
2. *Першина Л.А., Галочкин А.И.* Фосфорилированные лигнины. I. Взаимодействие лигнинов с диметилфосфитом // Химия древесины. – 1969. – № 4. – С. 65-71.
3. *Алиев З.М., Алискеров А.Р., Попова О.В.* Электрохимическое хлорирование лигнина в растворах хлорида натрия при повышенных давлениях // Химическая технология. – 2005. – № 11. – С.8-12.
4. *Закис Г.Ф.* Функциональный анализ лигнинов и их производных. – Рига: Зинатне, 1987. – 230 с.
5. *Коваленко Е.И.* Электрохимическая модификация лигнинов: дис. ... д-ра техн. наук. – Новочеркасск, 1992. – 284 с.
6. *Коваленко Н.А., Коваленко Е.И., Смирнов В.А.* Отверждение эпоксидных олигомеров модифицированными лигнинами // Журнал прикладной химии. – 1983. – № 2. – С. 370-375.
7. *Попова О.В., Александров А.А., Данченко И.Е., Сойер В.Г.* Синтез фосфорсодержащих лигнинов и их использование для получения новых материалов // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2002. – Т. 45. – Вып. 6. – С. 163-168.

Статью рекомендовал к опубликованию д.т.н., профессор А.П. Савостьянов.

**Попова Ольга Васильевна** – Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Южный федеральный университет»; e-mail: ovp2808@rambler.ru; 347928, г. Таганрог, пер. Некрасовский, 44; тел.: 89281690625; кафедра химии и экологии; д.т.н.; профессор.

**Абрамова Анна Геннадьевна** – e-mail: an\_abramova@bk.ru; тел.: 89034731276; кафедра химии и экологии; магистрант.

**Марьева Екатерина Александровна** – e-mail: ekaterina\_maryeva@mail.ru; тел.: 89281885950; кафедра химии и экологии; аспирант.

**Александров Андрей Анатольевич** – Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский политехнический институт); e-mail: aaanet1@yandex.ru; 346428, г. Новочеркасск, ул. Просвещения, 132; тел.: 89034360242; кафедра химической технологии высокомолекулярных соединений, органической, физической и коллоидной химии; к.т.н.; доцент.

**Popova Olga Vasil'evna** – Federal State-Owned Autonomous Educational Establishment of Higher Vocational Education «Southern Federal University»; e-mail: ovp2808@rambler.ru; 44, Nekrasovsky, Taganrog, 347928, Russia; phone: +79281690625; the department of chemistry and ecology; dr. of eng. sc.; professor.

**Abramova Anna Genad'evna** – e-mail: an\_abramova@bk.ru; phone: +79034731276; the department of chemistry and ecology; undergraduate student.

**Maryeva Ekaterina Alexandrovna** – e-mail: ekaterina\_maryeva@mail.ru; phone: +79281885950; the department of chemistry and ecology; postgraduate student.

**Aleksandrov Andrey Anatol'evich** – South-Russian State Technical University (Novocherkassk Polytechnic Institute); e-mail: aaanet1@yandex.ru; 132, Prosveshcheniya street, Novocherassk, 346428, Russia; phone: +79034360242; the department of chemical technology of macromolecular compounds, organic, physical and colloid chemistry; cand. of eng. sc.; associate professor.