

УДК 633.88 – 627.7.062.2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ЛИГНИНА
В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

В.П. Киселев*

Приведены результаты исследования по использованию химически модифицированного лигнина в композиционных материалах. Установлена высокая эффективность применяемой добавки.

В связи с тем, что в промышленности дорожных строительных материалов применяется как органическое вяжущее нефтяной битум, не в полной мере удовлетворяющий по качеству жестким климатическим условиям России, его модифицируют введением поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Различные свойства дорожных ПАВ и их применение достаточно хорошо изучены в литературе [1-3]. Специфические свойства межфазных поверхностей [3] обуславливают эффективность действия ПАВ в битумо-минеральных системах, улучшают смачиваемость битумом минеральных материалов и влияют на характер сцепления битумных слоев с минеральными поверхностями [4]. Все ПАВ для дорожного строительства подразделяются на анионоактивные, неионогенные и катионоактивные. Наиболее дорогими и дефицитными являются катионоактивные ПАВ, предназначенные для модифицирования поверхностных свойств на границе битум – минеральный материал кислых пород.

В работах [4-6] исследовано влияние добавок катионоактивных ПАВ класса имидазолинов на адгезию битума к кислым материалам (кварцевое стекло, гранит) и когезионную прочность при 0 °С. Показано эффективное влияние данного типа ПАВ на повышение адгезии битума к кислым материалам, повышение когезионной прочности органического вяжущего с добавками. Вводимые добавки ПАВ положительно влияют на устойчивость битума к старению. По мнению авторов, ПАВ адсорбируются из битума на поверхность минерального материала кислого типа, образуя на его поверхности мономолекулярный слой, надежно связывающий обе фазы: поверхность камня и малоактивный битум.

В последние годы в стране сложилась ситуация, когда использование отходов химической промышленности в условиях дефицита технических ПАВ в дорожном строительстве представляет стабильный интерес. Как считают авторы работы [1], для применения в дорожном строительстве требуются вещества с относительно большим углеводородным радикалом, лучше изо- или циклического строения с одной или несколькими функциональными группами. Возможно применение полимерных ПАВ – носителей активных функциональных групп. Применение отходов различных производств целесообразно в том случае, если отходы стабильны по химическому составу, способны проявлять поверхностные свойства определенного класса ПАВ, подготовка их к применению в дорожном строительстве экономически целесообразна и не очень сложна. Таким требованиям полностью соответствуют вторичные ресурсы химико-лесного комплекса – гидролизный лигнин (ГЛ) и скорлупа кедровых орехов (СКО), преобразующаяся после переработки орехов в пищевые продукты. В основе их строения лежит полимерная матрица из фенилпропановых единиц, содержащая активные функциональные группы, характерные для анионоактивных ПАВ – гидроксильные (спиртовые и фенольные), альдегидные, кетонные, карбоксильные. Применение отходов лигнинсодержащих полимеров в качестве модификаторов нефтебитума [7] показало их высокую эффективность.

Поскольку в дорожном строительстве наиболее известны как наилучшие по эффективности катионоактивные ПАВ аминного типа, то конечный продукт должен содержать аминогруппы. Представляет интерес изучение эффективности действия химических производных лигнина на улучшение свойств композиционных вяжущих материалов. Наиболее распространенные производные лигнина - нитро- и амиолигнины. Основные проблемы и особенности их синтеза хорошо изучены и освещены в литературе [8-10] и не являются предметом данного исследования. Необходимо было в наиболее простых, дешевых и доступных условиях получить эти производные. Основное ограничение для синтеза – минимальное разрушение полимерной матрицы.

* © В.П.Киселёв, Красноярская государственная архитектурно-строительная академия, 2006.

Методика эксперимента

Гидролизный лигнин (ГЛ) Красноярского биохимического завода содержал 6,2% масс. легкогидролизуемых полисахаридов, 3,4% масс. трудногидролизуемых полисахаридов, 12,3% масс. экстрактивных веществ, лигнина зольного - 78,1% масс., 0,36% масс. минеральных кислот. Содержание активных функциональных групп определено по методикам [11]. В ГЛ гидроксильных групп: 9,4 % спиртовых; 2,6 % фенольных; 9,8 % метоксильных групп -OCH₃; 2,1 % карбонильных (альдегидных и кетонных) групп; 1,3 % карбоксильных групп.

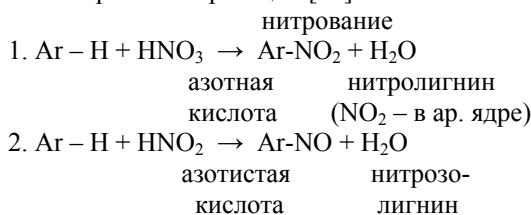
ГЛ нитровали нитрующей смесью, содержащей 20 % HNO₃, 10 % P₂O₅ и 70 % H₃PO₄ (модуль ванны 20, температура поддерживалась равной 10 °С). Смесью содержала эффективный водоотнимающий реагент – P₂O₅ и для набухания частично прореагировавшего в условиях синтеза лигнина фосфорную кислоту. Различные формы связанного азота определяли по методикам, изложенным в [12].

Композиционные вяжущие получали путем смешивания измельченных до размеров частиц менее 125 мкм воздушно-сухих препаратов лигнина и его химического производного с разогретым до 60 °С битумом. Полученную массу в течение 30-45 минут нагревали до 160 °С – технологической температуры приготовления горячих органоминеральных смесей, и гомогенизировали 15 минут. ГЛ и его производные при этом обезвоживались и дополнительно размельчались до коллоидного состояния.

Физико-механические характеристики битума и композиционного вяжущего определяли по ГОСТу 22245-90. Подбор состава опытных образцов горячей асфальтобетонной смеси типа Б, марки 2 для II дорожно-климатической зоны (Сибирский регион) осуществляли по ГОСТу 9128-97, качество асфальтобетонных образцов определяли по ГОСТу 12801-98.

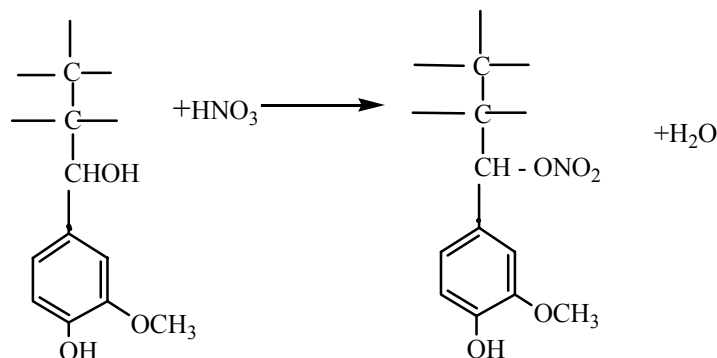
Результаты и обсуждение

Путем нитрования в мягких условиях при 10 °С нитрующей смесью указанного выше состава в течение одного часа был получен нитролигнин, содержащий 8,2 % азота (определенного C,-H,-N-анализатором и методом Кьельдаля [12]), связанного, по-видимому, как показывает ИК-спектроскопические исследования, в основном, в виде нитрогрупп, входящих в ароматическое ядро. В ИК-спектре продукта нитрования появляется слабая полоса поглощения ~ 1550 см⁻¹, обусловленная валентными асимметричными колебаниями ν_{ас} группы NO₂; наблюдается при 1385-1395 см⁻¹ полоса поглощения, характеризующая валентные симметричные ν_с колебания нитрогруппы, входящей в ароматическое ядро. При взаимодействии лигнина с азотной кислотой протекают реакции [12]:



(образуется при восстановлении части азотной кислоты лигнином)

3. Реакция образования сложных эфиров (нитратов) в боковой цепочке фенолпропанового элемента лигнина.



В данных условиях синтеза, как показывает высокое значение содержания азота в продукте, по-видимому, идут все три реакции.

Определенное в продуктах нитрования содержание функциональных гидроксильных групп (в числителе - до нитрования, в знаменателе – после синтеза):

спиртовые,%	9,4/6,8,
фенольные,%	2,6/2,6,
метоксильные,%	9,8/9,8,
карбоксильные,%	1,39/0,9,

свидетельствует о том, что в данных условиях синтеза полимерная матрица практически не разрушается. Не происходит разрыва ароматического ядра лигнина с образованием на концах двух карбоксильных групп. Установленное снижение –ОН– спиртовых и карбоксильных групп подтверждает вероятность образования сложных эфиров в боковой цепочке фенилпропановой единицы лигнина.

Продукт с целью восстановления нитрогрупп был обработан 20 %-ным раствором тиосульфата натрия при 50 °С. Проведенный химический анализ (метод Ван-Слайка [12]) показал, что ≈ 6,8 % азота находится в виде amino- и иминогрупп. На наличие аминных группировок указывает полоса поглощения с частотой 1625 см⁻¹, относящаяся к плоскостным деформационным колебаниям связи NH-первичного амина RNH₂, и полоса с частотой ≈ 820 см⁻¹, характеризующая внеплоскостные деформационные колебания группы NH₂.

На основе композиционного вяжущего, содержащего аминлигнин, были приготовлены органоминеральные смеси с использованием гранитного щебня и гранитных высевок. Наличие в лигнине реакционно-способных amino- и иминогрупп служит предпосылкой к повышению степени упрочнения структуры асфальтовяжущих систем. Изменение показателей предела прочности при сжатии, водо- и морозостойкости органоминеральных смесей, содержащих 6,5 % композиционного вяжущего с различным количеством аминлигнина, изображено на рис. 1.

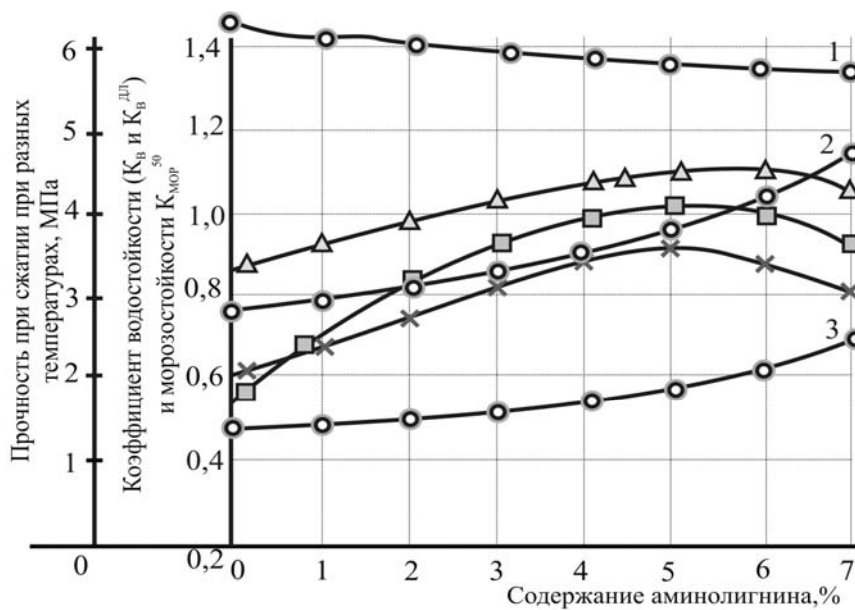


Рис. 1. Зависимость водо- (K_в - X, K_в^{дл} - □), морозостойкости (- Δ -), предела прочности при сжатии (- ○ -) при 0 °С – 1, при 20 °С – 2, при 50 °С – 3 асфальтобетона от содержания в нем аминлигнина. Состав мелкозернистого асфальтобетона II марки типа Б: гранитный щебень 20-5 мм – 30 %, гранитные высевки 5-0 мм – 70 %, вяжущее (битум + аминлигнин) – 6,5 % (сверх 100)

Как показывают результаты исследования, в случае использования в качестве модифицирующей добавки аминлигнина наблюдается улучшение сцепления композиционного вяжущего с минеральными материалами кислых пород, рост прочности асфальтобетона при 20 °С и особенно при 50 °С при оптимальном содержании добавки 5-6 % масс. Прочность при 0 °С несколько снижается – это благоприятно сказывается на устойчивости асфальтобетона к образованию трещин в зимний период его эксплуатации в покрытии. Применение модифицированного композиционного вяжущего (битум БНД_{90/130}+5-6 % аминлигнина) в составе асфальтобетона приводит к увеличению коэффициента длительной водостойкости с 0,66 до 0,96, коэффициента водостойкости - с 0,87 до 1,1, а коэффициента морозостойкости - с 0,61 до 0,93, что, вероятно, обусловлено повышением сцепления битума с минеральной частью асфальтобетона благодаря присутствию в добавке-модификаторе аминогрупп – NH₂ и иминогрупп – NH–.

Высокая активность химически модифицированного лигнина, содержащего аминогруппы, обусловлена наличием неподелённой пары электронов у атома азота и, следовательно, способностью модификатора образовывать дополнительные связи по донорно-акцепторному механизму с катионами минеральных компонентов (Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺).

При дальнейшем увеличении содержания аминлигнина в композиционном вяжущем теплоустойчивость асфальтобетона, характеризующаяся прочностью при сжатии при 50 °С, возрастает, однако коэффициенты водо- и морозостойкости начинают снижаться. Это происходит по той же причине, как и в случае использования в составе вяжущего других лигнинсодержащих модификаторов. Вяжущее наполняется порош-

ком-модификатором, и в составе асфальтобетона необходимо увеличивать его количество или же изменять соотношение битум:добавка.

Вывод

Таким образом, введение в асфальтобетонные смеси в качестве модификатора битума аминолигнина надежно повышает термостабильность и коррозионную стойкость получаемого материала, что приведет к удлинению срока службы дорожного покрытия \approx на 20-25 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабаев В.И. Технические поверхностно-активные вещества из вторичных ресурсов в дорожном строительстве / В.И. Бабаев, И.В. Королев, А.М. Гридчин, В.И. Шухов; под ред. И.В. Королева. – М.: Химия, 2002.-186 с.
2. Зинченко В.Ф. Улучшение качества асфальтобетона введением ПАВ в битум / В.Ф. Зинченко, А.Б. Соломенцев, В.И. Бабаев, И.В. Королев // Автомобильные дороги. – 1991. - №8. – С.17-19.
3. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. – М.: Наука, 1979. – 384с.
4. Золотарев В.А. Применение побочных продуктов производства для улучшения качества асфальтобетона / В.А. Золотарев, Е.Н. Агеева, Р.Ш. Деревянко // Автомобильные дороги. – 1991. - №1. – С.15-16.
5. Соломенцев А.Б. О поверхностном натяжении дорожных битумов с добавками ПАВ класса имидазолинов / А.Б. Соломенцев, В.А. Золотарев, В.В. Круть, Х. Деуджи // Известия вузов. Строительство. – 1999. - №4. – С.44-46.
6. Соломенцев А.Б. Адгезионные свойства и когезионная прочность дорожного битума с ПАВ класса имидазолинов / А.Б. Соломенцев, В.А. Золотарев, В.В. Круть // Наука и техн. в дор. отрасли. – 1999. - №1. – С.22-23.
7. Киселев В.П. Физико-механические свойства асфальтобетонных композиций с добавками растительных полимеров / В.П. Киселев, Э.В. Бугаенко, А.А. Ефремов, К.А. Толстихин // Материалы II международной научно-технической конференции «Экспериментальные методы в физике структурно-неоднородных конденсированных средах». – Барнаул, 2001. – С.107-114.
8. Эпштейн Я.В. Рациональное направление использования гидролизного лигнина / Я.В. Эпштейн, Е.И. Ахмина, М.Н. Раскин // Химия древесины. – 1977. - № 6. – С.24-44.
9. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. – М.: Гослесбумиздат, 1962. – 183 с.
10. Равич Б.М. Комплексное использование сырья и отходов / Б.М. Равич, В.П. Окладников, В.Н. Лыгач. – М.: Химия, 1988. – 288 с.
11. Закис Т.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. – Рига: Зинатые, 1987. – 230с.
12. Губен-Вейль. Методы органической химии. Т.2 / Губен-Вейль. - М.: Химия, 1967. - 1032с.

THE USE OF CHEMICALLY MODIFIED LIGNIN IN COMPOSIT MATERIALS

V.P. Kiselyov

The results of research on use chemically modified lignin in composite materials are adduced. The high efficiency of the use addition is established.