

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СМОЛ ТИПА ПУЛЬВЕРБАКЕЛИТА

А. Н. НОВИКОВ, Л. А. ПЕРШИНА, М. В. МОИСЕЕНКО, В. И. КОМАРОВА

(Представлено проф. докт. хим. наук Л. П. Кулевым)

Гидролизный лигнин является отходом производства спирта и других продуктов, получаемых из древесины. В 1960 г. количество лигнина по Советскому Союзу должно составить примерно 500 тыс. т. Проблема использования лигнина связана с экономикой гидролизного производства в целом и поэтому требует настоящего разрешения.

Несмотря на множество рекомендаций по его применению в качестве химического сырья для производства ряда продуктов, он все же не перерабатывается, а главным образом вывозится в отвал или частично сжигается вместе с углем в топках котлов.

По химической природе чистый гидролизный лигнин представляет собою полимеры жирноароматического характера, в составе которых имеются фенольные гидроксилы. В техническом воздушно-сухом гидролизном лигнине содержится от 15 до 20% трудно гидролизуемых углеводов, жиров, восков и минеральных веществ. Сложность его получения в чистом виде ставит задачу использования непосредственно технического лигнина.

Наиболее перспективным направлением в использовании лигнина является модификация его как высокомолекулярного вещества с приданием ему определенной реакционной способности для последующей полимеризации или конденсации с активными мономерами или полимерами. В ближайшие же годы, по-видимому, лигнин будет применяться в основном для частичной замены фенола и формальдегида в производстве пульвербакелита, который используется в машиностроительной промышленности для оболочкового точного литья [1].

Пульвербакелит готовят на основе фенолформальдегидных смол, к недостаткам которых относятся использование сравнительно дорогого и дефицитного фенола и выделение значительного количества вредных газообразных продуктов при заливке горячего металла в формы.

В Федеративной Республике Германии солянокислотный лигнин (отход глюкозного производства) в настоящее время полностью используется для производства пульвербакелита [2]. При этом экономится до 30% фенола. Работы по использованию гидролизного лигнина для получения пульвербакелита ведутся в СССР во ВНИИГСе, в результате которых полученная лигнофенолформальдегидная смола при отношении фенола к формалину 1,1:1 моль и фенола к лигнину 2:1 (весовые

части), рекомендована для приготовления pulverбакелита. По сообщению Чудакова М. И. и др., на гидролизный лигнин можно сэкономить 30% фенола и получить лигнофенолформальдегидные смолы, физико-химические и механические свойства которых близки к аналогичным фенолформальдегидным смолам, приготовленным также при соотношении фенола к формальдегиду 1,1:1 моль.

По нашему мнению, при использовании лигнина формальдегида на 1,1 моль фенол надо брать меньше 1 моля, так как лигнин не просто механически примешивается к смоле, а вступает в реакцию с фенолом и занимает одно из его реакционноспособных мест и при указанном количестве формальдегида, по-видимому, должна получиться смола, близкая по свойствам к терморезактивным и мало пригодным для pulverбакелита. Мы ставили синтезы лигнофенолформальдегидной смолы в условиях Чудакова М. И. и получили pulverбакелит с прочностью на разрыв только 20—25 кг/см² (в условиях нашего определения прочность на разрыв pulverбакелита из фенолформальдегидной смолы 85 кг/см²). Тогда мы наметили провести исследование, которое позволило бы установить оптимальные количества формальдегида и фенола, необходимые для синтеза достаточно прочных лигнофенол-формальдегидных смол.

Качество фенолформальдегидных смол зависит от применяемых катализаторов, соотношения компонентов, времени и температуры конденсации и от условий сушки.

Варьируя эти условия и используя выведенные закономерности по реакциям конденсации фенола с формальдегидом, можно обеспечить получение смолы с заранее заданными свойствами. Введение третьего компонента лигнина не позволяет в полной мере использовать известные закономерности и поэтому требует дополнительных исследований по выяснению влияния перечисленных условий на качество продукта поликонденсации. Последнее явилось предметом исследования, результаты которого сообщаются в данной работе.

Экспериментальная часть

Применяли гидролизный лигнин Красноярского завода с показателями: метоксильных групп — 9,1%, гидроксильных групп — 5,2%, карбоксильных групп — 1,0%, серной кислоты — 1,0%, остаточная влажность (после высушивания до воздушно-сухого состояния) — 7,9%, зольность — 1,1%, карбонильных групп — 1,7%.

Лигнин предварительно измельчали и просеивали через сито с диаметром отверстий 1 мм. Отбирали фракцию с размером частиц 1 мм и меньше. В круглодонную колбу с мешалкой обратным холодильником и отверстием для добавления формалина вносили фенол. Колбу нагревали на глицериновой бане и при заданной температуре добавляли постепенно лигнин и соляную или серную кислоты в течение 1—6 часов. После получения однородной жидкой смеси (4—12 часов) приливали порциями при 90—95° формалин (32%) и синтез заканчивали по истечении установленного времени. Полученную смолу высушивали кратковременным нагреванием до 200°, а также в других условиях растирали и просеивали через сито с диаметром отверстий 0,06—0,08 мм. В смолах определяли свободный фенол, формальдегид [5], температуру размягчения, скорость полимеризации [6] и прочность на разрыв [7].

Условия синтеза смолы 79 (лигнофенолформальдегидной) прочностью на разрыв 22,5 кг/см²

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником вносили 300 г фенола при температуре 110° (глицериновая баня)

Таблица 1

Влияние соотношения лигнина к фенолу на механическую прочность смол

Но- мер смолы	Количества исходных продуктов				Результаты испытаний			
	гидролиз- ный лиг- нин, г	фенол, г	форма- лин 32 %, мл	соляная кислота, d 1,17, мл	темпера- тура раз- мягче- ния, °С	скорость полиме- ризации, сек.	кол-во фенола, %	предел прочно- сти на разрыв, кг/см ²
64	50,0	100,0	27,0	15,0	100	540	4,8	32,8
66	60,0	100,0	27,0	16,0	115	390	8,0	31,8
67	75,0	100,0	27,0	17,5	123	330	6,8	26,9
68	80,0	100,0	27,0	18,0	125	180	11,1	26,8
69	85,0	100,0	27,0	18,5	143	480	9,3	17,3
70	90,0	100,0	27,0	19,0	170	540	6,1	16,6
71	100,0	100,0	27,0	20,0	95	420	10,0	19,1
79	300,0	300,0	40,0	50,0	160	480	10,9	22,4

Примечание. Время первой стадии 10 часов, температура 110°; время вто-
рой стадии 2 часа, температура 95°.

Таблица 2

Влияние количества формалина на механическую прочность смол

Номер смолы	Исходные про- дукты			Катализа- торы		Первая ста- дия		Результаты испытаний			
	лигнин, г	фенол, г	формалин 32 %, мл	соляная кислота, d 1,17, мл	серная кис- лота, d 1,84, мл	температу- ра, °С	время, часы	температу- ра размяг- чения, °С	скорость полимери- зации, сек.	Количество фенола, %	предел прочности на разрыв, кг/см ²
63	50,0	100,0	33,0	15,0		110	10	120	300	7,2	49,2
65	50,0	100,0	20,0	15,0		110	10	95	300	7,6	40,2
72	250,0	250,0	113,0	40,0		110	10	175	210	4,9	14,0
74	300,0	300,0	70,0	50,0		110	10	160	240	5,6	17,5
75	300,0	300,0	50,0	50,0		110	10	150	240	10,0	19,7
103	300,0	300,0	45,0	50,0		110	10	175	325	11,7	20,7
79	300,0	300,0	40,0	50,0		110	10	160	480	10,9	22,4
102	300,0	300,0	35,0	50,0		110	10	160	210	10,6	14,6
79'	300,0	300,0	30,0	50,0		110	10	167	390	12,4	12,2
110	300,0	300,0	50,0		8,0	125	3	160	270	9,4	10,7
106	300,0	300,0	40,0		8,0	125	3	170	180	10,1	17,3
109	300,0	300,0	30,0		8,0	125	3	170	205	13,5	10,7

Примечание. Время второй стадии 2 часа, температура 90—95°.

и при перемешивании добавляли 13 мл соляной кислоты (d 1,17) и 100 г лигнина. Оставшиеся соляную кислоту (37 мл) и лигнин (200 г) вносили в реакционную колбу в три приема через 1 ч. 20 мин. после каждой загрузки. Общее время первой стадии синтеза 10 часов. Количество свободного фенола в лигнофеноле 21%, температура каплепа-

Таблица 3

Влияние времени конденсации на механическую прочность смол

Номер смолы	Исходные вещества			Катализаторы		Первая стадия		Результаты испытаний			
	лигнин, г	фенол, г	формалин 32%, мл	соляная кислота, d 1,17, мл	серная кислота, d 1,84, мл	температура, °С	время, часы	температура размягчения, °С	скорость полимеризации, сек	количество фенола, %	предел прочности на разрыв, кг/см ²
79	300,0	300,0	40,0	50,0		110	10	160	480	10,9	22,4
104	300,0	300,0	40,0	50,0		110	8	174	780	7,9	13,2
105	300,0	300,0	40,0	50,0		110	6	173	540	4,0	10,6
106	300,0	300,0	40,0		8,0	125	3	170	180	9,9	17,3
111	300,0	300,0	40,0		8,0	125	4	180	270	9,0	18,7
112	300,0	300,0	40,0		8,0	125	5	175	180	6,7	15,7
107	100,0	100,0	13,3		2,7	125	6	175	300	10,9	16,0
113	100,0	100,0	13,3		2,7	125	7	175	120	6,3	11,5
79 ¹	100,0	100,0	13,3	17,0		110	8			7,6	
79 ²	100,0	100,0	13,3	17,0		110	12			4,5	

Примечание. Время второй стадии 2 часа, температура 90—95°.

Таблица 4

Влияние природы катализаторов реакции конденсации на прочность смол

Номер смолы	Исходные продукты			Катализаторы		Первая стадия		Результаты испытаний			
	лигнин, г	фенол, г	формалин 32%, мл	соляная кислота, d 1,17, мл	серная кислота, d 1,84, мл	температура, °С	время, часы	температура размягчения, °С	скорость полимеризации, сек	количество фенола, %	предел прочности на разрыв, кг/см ²
79	300,0	300,0	40,0	50,0		110	10	160	480	10,9	22,4
108	200,0	200,0	26,5		5,5	110	10	170	210	15,6	23,8
113	100,0	100,0	13,3		2,7	125	7	175	120	6,3	17,5
115	300,0	300,0	40,0	50,0		125	7	150	360	9,8	20,0
115	100,0	100,0	13,3	17,0		125	6			9,8	
107	100,0	100,0	13,3		2,7	125	6	175	300	10,9	16,0

Примечание. Время второй стадии 2 часа, температура 90—95°.

дения 65°. После окончания варки феноллигниновой смолы температуру снижали до 90—95° и при работающей мешалке медленно в течение 20 минут добавляли 40 мл 32% формалина. Далее вели перемешивание еще 1 ч. 40 мин. Полученная смола — подвижная темная масса. Свободного фенола 16,3%, температура каплепадения 107°. Затем в реакционной колбе смолу высушивали при кратковременном нагревании до 180°. Для этого в течение 30 минут поднимали температуру и 40 мин. выдерживали при 180° при механическом перемешивании. Температура

Влияние температуры конденсации на механическую прочность смол

Номер смолы	Исходные вещества			Катализаторы		Первая стадия		Результаты испытаний			
	лигнин, г	фенол, г	формалин %, мл	соляная кислота, д/л, мл	серная кислота, д/л, мл	температура, °С	время, часы	температура размягчения, °С	скорость полимеризации, сек	фенол, %	предел прочности на разрыв кг/см ²
67	75,0	100,0	27,0	17,5		110	10	123	330	6,8	26,9
67 ¹	75,0	100,0	27,0	17,5		110; 130	5; 2	130	900		25,7
73	300,0	300,0	50,0	50,0		110	10	150	240	10,0	19,7
73 ¹	300,0	300,0	50,0	50,0		130—135	5	162	150		14,0
114	100,0	100,0	13,3		2,7	130—135	5	113			11,2
112	300,0	100,0	40,0		8,0	125	5	175	180	6,7	15,7
105	300,0	300,0	40,0	50,0		110	6	173	540	4,0	10,6
115	300,0	300,0	40,0	50,0		125	7	150	360	9,3	20,0
115 ¹	100,0	100,0	13,3	17,0		125	6			9,8	

Примечание. Время второй стадии 2 часа, температура 90—95°.

каплепадения высушенной смолы 148—149°. Время желатинизации с 10% уротропина при 150° 25 секунд. Свободного фенола 4,1%, формальдегида — 0,7%.

В табл. 1—5 представлены данные, характеризующие влияние условий синтеза и сушки смол на их качество (механическую прочность).

Из таблиц следует, что при увеличении количества лигнина на одно и то же количество фенола прочность смол на разрыв падает (табл. 1). В опыте 79 взято иное соотношение формалина к фенолу по сравнению с опытами 64—71; прочность смолы оказалась выше. Оптимальное количество формалина, необходимое для получения смолы с максимальной прочностью, зависит от соотношения лигнина к фенолу и составляет при отношении 1:1 0,15 моля формальдегида на 1 моль фенола (табл. 2, смола 79). При изменении количества формальдегида в ту или другую сторону образуется смола худшего качества. Время первой стадии синтеза смолы (конденсация лигнина с фенолом) составляет 12 часов (табл. 3, смола 79). При этих условиях образуется смола с минимальным содержанием свободного фенола. Из табл. 4 видно, что смолы, получаемые в присутствии серной или соляной кислот, почти одинакового качества. Повышение температуры конденсации лигнина с фенолом выше 110° нежелательно, так как не усиливает механическую прочность смол (табл. 5). Смолы, полученные в присутствии соляной кислоты, лучше высушивать кратковременным нагреванием до 180—200°. Приготовленные же с применением катализатора серной кислоты высушиваются при 110° в течение 40 минут.

Синтезированные лигнофенолформальдегидные смолы испытывались в литейной мастерской Томского завода режущих инструментов. Механическая прочность пустотелых оболочковых форм из смол 67 и 79 была достаточной и позволяла использовать их для приготовления различных отливок весом до 30 кг. Чистота поверхностей отлитых деталей одинакова с поверхностью отливок, полученных с применением нульвербакелита.

Обнадеживающие положительные результаты испытаний позволяют поставить более широкие исследования этих смол с целью выяснения возможности их внедрения в литейное производство.

Выводы

Разработан режим варки феноллигноформальдегидной смолы (ФЛФ-79), которая в смеси с уротропином рекомендуется нами для замены pulverбакелита, используемого в точном литье. При производстве ФЛФ-79 можно 30% фенола и 90% формалина заменить на гидролизный лигнин.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Чудаков. Использование лигнина и лигносодержащих отходов за рубежом, Москва, 1950.
2. С. И. Сухановский, М. И. Чудаков. Химическая наука и промышленность, 2, № 4, 1957.
3. М. Г. Окунь, И. В. Скрынник, С. И. Сухановский, М. И. Чудаков. Гидролизная и лесохимическая промышленность; № 3, 1960.
4. Ф. И. Смирнов. Совершенствование технологии литья в оболочковые формы. Ленинград, Обмен передовым опытом. Серия — Литейное производство, выпуск 9, 1952.
5. К. Бауэр. Анализ органических соединений, изд. ИЛ, Москва, 1953.
6. К. Андрианов, Д. Карташов. Практические работы по искусственным смолам и пластмассам. Госхимиздат, 1946.
7. ГОСТ 3552—47 на pulverбакелит.