

ПОЛУЧЕНИЕ СМОЛ ТИПА «ПУЛЬВЕРБАКЕЛИТ» ИЗ ГИДРОЛИЗНОГО АКТИВИРОВАННОГО ЛИГНИНА

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

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

Из всех видов технических лигнинов наиболее химически активным является сульфатный или щелочной лигнин, на основе которого можно получить лигнино-фенолформальдегидные смолы с физико-химическими показателями, близкими к обычным фенол-формальдегидным смолам [1,2] Активированный лигнин, который образуется при нагревании гидролизного лигнина с гидроокисью натрия под давлением, по содержанию функциональных групп похож на щелочной лигнин.

Анализ щелочного лигнина [1] метоксильные группы — 12,7%, гидроксильные группы — 10,57%, карбоксильные группы — 3,66%.

Результаты анализа активированного гидролизного лигнина Красноярского завода: метоксильные группы — 11,8%, гидроксильные группы — 9,5, карбоксильные группы — 2,0%.

В литературе имеются указания о получении фенол-формальдегидных смол, в которых небольшое количество фенола заменяется на активированный лигнин. Так, Чудаковым М. И. [3] получены смолы при соотношении фенола к активированному лигнину 2:1 и 3:1.

Исходя из экономических соображений в производстве смол типа «пульвербакелит», необходимо как можно больше заменить фенол на активированный гидролизный лигнин, так как стоимость последнего в три раза меньше фенола.

Экспериментальная часть

Активирование гидролизного лигнина мы проводили во вращающемся автоклаве при температуре 200—210° под давлением 18—20 ат в течение 6 часов [4].

После охлаждения содержимое автоклава отфильтровывали и активированный лигнин осаждали соляной кислотой до кислой реакции (по конго-рот). Осадок отделяли от фильтрата, промывали водой до нейтральной реакции и до отрицательной реакции на ион Cl' , высушивали до влажности 4,7%, измельчали и подвергали рассеву. Отбирали фракцию, проходящую через сито 0,25.

Получение смол типа «пульвербакелит» из активированного лигнина проводили в две стадии.

Первая стадия — конденсация активированного лигнина с фенолом, вторая стадия — конденсация феноло-лигнина с формальдегидом.

В колбу с навеской фенола, снабженную обратным холодильником и мешалкой, приливали серную кислоту $d=1,84$ в количестве 3% от веса фенола и лигнина, затем при температуре 70—80° небольшими порциями добавляли лигнин. Температуру повышали до 110° и при этой температуре смесь перемешивали в течение определенного промежутка времени.

Таблица 1

Номер смолы	Отношение (весовое) фенола к лигнину	Количество				Температура		Время		Результаты испытаний		
		активир. лигнина, г	фенола, г	формалина 32%, мл	H ₂ SO ₄ (d = 1,84) мл	первая стадия, °С	вторая стадия, °С	первая стадия, час.	вторая стадия, мин.	температура размягчения, °С	количество фенола, %	предел прочности на разрыв, кг/см ²
17 ⁵	1:1	25,0	25,0	10,5	0,35	110	90—95	1	40	108	6,0	33,0
80 ¹	1:1,2	25,0	20,0	8,4	0,35	110	90—95	1	40	158	15,2	21,1
101	1:1,6	25,0	15,0	6,3	0,35	110	90—95	1	40	174	9,3	21,0
94	1:2	25,0	12,5	4,0	0,35	110	90—95	1	40	215	10,5	21,6
96	1:2,3	25,0	11,0	4,8	0,35	110	90—95	1	40	не размягчается	11,5	18,3
86	1:3	25,0	8,0	3,4	0,35	110	90—95	1	40	177	11,5	22,0
84	1:4	25,0	6,25	2,5	0,35	110	90—95	1	40	не размягчается	10,7	0,72

Таблица 2

Номер смолы	Количество				Температура		Время		Результаты испытаний		
	активированного лигнина, г	фенола, г	формалина 32%, мл	H ₂ SO ₄ (d = 1,84), мл	первая стадия, °С	вторая стадия, °С	первая стадия	вторая стадия	температура размягчения, °С	количество фенола, %	предел прочности на разрыв, кг/см ²
17	25,0	25,0	10,5	0,35	110	90—95	30 мин.	2 часа	—	10,8	20,9
17 ¹	25,0	25,0	10,5	0,35	110	90—95	1 час.	2 часа	120	12,5	18,6
17 ²	25,0	25,0	10,5	0,35	110	90—95	2 часа	2 часа	102	5,3	22,9
17 ³	25,0	25,0	10,5	0,35	110	90—95	3 часа	2 часа	75	6,5	33,7
16	25,0	25,0	10,5	0,35	110	90—95	6 час.	2 часа	145	7,6	17,5
41 ³	25,0	12,5	5,0	0,35	110	90—95	1 час.	40 мин.	не размягчается	8,9	12,8
41 ⁴	25,0	12,5	5,0	0,35	110	90—95	4 часа	40 мин.	не размягчается	12,7	11,75
84	25,0	6,25	2,5	0,35	110	90—95	2 часа	40 мин.	не размягчается	10,7	0,72
85	25,0	6,25	2,5	0,35	110	90—95	2 часа	40 мин.	не размягчается	1	0

Таблица 3

Номер смолы	Количество			Температура			Время		Результаты испытаний		
	активированный лигнин, г	фенол, г	формалин 32%, мл	H ₂ SO ₄ (d = 1,84), мл	первая стадия, °С	вторая стадия, °С	первая стадия	вторая стадия	количество фенола, %	температура размягчения, °С	предел прочности на разрыв, кг/см ²
17 ⁶	25,0	25,0	10,5	0,35	110	90—95	1 час	30 мин.	6,55	115	13,4
17 ⁵	25,0	25,0	10,5	0,35	110	90—95	1 час	40 мин.	6,0	108	33,0
17 ⁴	25,0	25,0	10,5	0,35	110	90—95	1 час	1 час.	7,2	102	12,2
17 ¹	25,0	25,0	10,5	0,35	110	90—95	1 час	2 часа	12,5	120	18,6

Таблица 4

Номер смолы	Количество				Результаты испытаний		
	активированного лигнина, г	фенола, г	формалина 32%, мл	H ₂ SO ₄ (d = 1,84), мл	температура размягчения, °С	количество фенола, %	предел прочности на разрыв, кг/см ²
17 ⁹	25,0	25,5	18,0	0,35	125	4,1	27,0
17 ⁵	25,0	25,0	10,5	0,35	108	6,0	33,0
17 ⁸	25,0	25,0	7,0	0,35	85	5,6	31,0
17 ⁷	25,0	25,0	5,25	0,35	110	10,4	22,8
101	50,0	30,0	12,5	0,7	174	9,3	19,8
98	50,0	30,0	9,5	0,7	не размягч.	7,2	14,8
99	50,0	30,0	8,0	0,7	210	11,4	17,4
100	50,0	30,0	7,0	0,7	225	10,9	13,4
94	50,0	25,0	10,5	0,7	215	9,0	12,7
91	50,0	25,0	8,0	0,7	155	9,1	21,6
92	50,0	25,0	6,0	0,7	до 300° не размягчается	11,6	13,0
93	50,0	25,0	4,0	0,7	не размягчается	9,2	14,0
96	50,0	22,0	9,5	0,7	до 300° не размягчается	11,5	18,3
90	50,0	22,0	8,8	0,7	240	10,1	23,6
97	50,0	22,0	8,0	0,7	220	12,7	11,75

К полученному феноло-лигнину при температуре 60—70° добавляли постепенно (по 2—5 мл) 32% формалина. Затем температуру повышали до 90—95°. Смолы высушивали быстрым нагреванием в фарфоровой чашке при температуре 180—200°.

В смолах определяли количество свободного фенола [5], температуру размягчения и прочность на разрыв [7].

Получены смолы в разных условиях с целью выяснения влияния последних на физико-химические и механические свойства. Так как синтезируемые смолы предназначаются для приготовления заменителя pulverбакелита, то качество их контролировали главным образом по определению прочности на разрыв, которая должна быть в пределах 20—25 кг/см².

Таблица 5

Номер смолы	Количество					Результаты испытаний		
	активированного лигнина, г	фенола, г	формалина 32%, мл	H ₂ SO ₄ (d=1,84), мл	1,19, мл	температура размягчения, °С	количество фенола, %	предел прочности на разрыв, кг/см ²
17 ⁵	25,0	25,0	10,5	0,35	—	108	6,0	33,0
17 ¹¹	25,0	25,0	10,5	—	5,0	120	5,3	26,5
80 ¹	25,0	20,0	8,4	0,35	—	158	15,2	21,1
80	25,0	20,0	8,4	—	4,5	193	8,5	10,56
41 ³	25,0	12,5	10,5	0,35	—	не размягч.	9,0	12,8
41 ¹	25,0	12,5	10,5	—	3,5	140	13,35	10,85
101	25,0	15,0	6,3	0,35	—	174	9,3	19,8
81	25,0	15,0	6,3	—	4,0	—	—	5,33
90	25,0	11,0	4,4	0,35	—	240	10,1	23,6
89	25,0	11,0	4,4	—	3,6	не размягч.	16,2	7,4
86	25,0	8,0	3,4	0,35	—	177	—	22,0
83	25,0	8,0	3,4	—	3,3	не размягч.	14,4	1,88

В настоящей работе взяты различные весовые соотношения фенола к лигнину (1:1; 1:1,6; 1:2; 1:2,3; 1:3; 1:4). Количества, условия и результаты испытаний приведены в табл. 1.

Влияние времени проведения первой и второй стадий на свойства смол указано в табл. 2, 3. Выяснив оптимальное время проведения первой и второй стадий при T=110° (I ст.) и T=90—95° (II ст.), определяли количество формалина, необходимое для получения лучших смол (табл. 4), а также влияние на качество смол применяемых катализаторов (табл. 5).

Выводы

1. С увеличением количества активированного лигнина прочность смол на разрыв, как и надо было ожидать, падает особенно резко при соотношении фенола к лигнину 1:4.

2. При соотношении лигнина к фенолу 1:1 лучшие смолы получаются в том случае, когда первую стадию проводят в течение 3 часов, вторую — 40 мин. При соотношении 2:1, 3:1, 4:1 прочные смолы получаются при проведении первой стадии в течение 1 часа, второй — 40 минут.

3. Выяснено влияние количества формалина на прочность смол при различных соотношениях фенола и активированного лигнина.

4. Во всех случаях лучшие смолы получаются при применении в качестве катализатора серной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соколов А. А., Богомолов Б. Д., Крупкина Ф. А., Бродский Р. С., Афанасьева Н. В. Научные доклады высшей школы, химия и химическая технология, в. 3, 556—558, 1958.
2. Барг Э. И. Технология синтетических пластических масс. Л., Госхимиздат, 1954.
3. Окунь М. Г., Скрынник И. В., Сухановский С. И., Чудаков М. И., ж. Гидролизная и лесохимическая промышленность, № 3, 1960.
4. Тронов Б. В., Доброзравова З. А., ж. Гидролизная и лесохимическая промышленность, № 4, 1960.
5. Петров Г. С., Левин А. Н. Термореактивные смолы и пластические массы. М. Госхимиздат, 1959.
6. Бауэр К. Анализ органических соединений, ИЛ, 1953.
7. ГОСТ 3552—47. Пульвербакелит.