

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СМОЛ ТИПА ПУЛЬВЕРБАКЕЛИТА

Сообщение II: Получение смол при соотношении фенола к лигнину 2 : 1 и 3 : 1

Л. А. ПЕРШИНА, А. Н. НОВИКОВ, А. И. ГАЛОЧКИН

(Представлена межвузовской конференцией, посвященной М. В. Ломоносову)
(Сообщение I см. Известия Томского политехнического института, том 112, 1962)

Ранее полученная нами [1] лигнофенолформальдегидная смола при соотношении фенола к лигнину 1 : 1 дает возможность готовить заменитель с прочностью на разрыв, значительно уступающий pulverбакелиту. С целью улучшения ее качественных показателей мы приготовили лигнофенолформальдегидную смолу при весовом отношении фенола к лигнину 2 : 1 и 3 : 1. Как и следовало ожидать, оптимальные количества формалина при указанном соотношении фенола к лигнину оказались иными; влияние же остальных условий синтеза (времени, температуры, катализаторов) не изменилось (см. таблицы).

Лигнофенолформальдегидную смолу готовили в две стадии, используя лигнин с показателями, приведенными ранее [1]. Вначале конденсировали фенол с лигнином, затем добавляли формалин. Сушили смолу при атмосферном давлении до температуры каплепадения 110—125°.

Формы для оболочкового литья готовят из кварцевого песка с добавлением от 4 до 8% pulverбакелита. На горячую металлическую модель (температура 300°) наносится указанная смесь и форма выдерживается в печи при температуре 350—400° 2—3 минуты. Снятая форма с модели должна обладать достаточной механической прочностью и отвечать ряду других требований. Для того, чтобы приблизить условия механических испытаний заменителя pulverбакелита к условиям его производственного использования, мы качество смолы определяли величиной, характеризующей прочность на разрыв песчаных образцов (восьмерок), приготовленных на связующем из лигнофенолформальдегидной смолы с добавлением уротропина.

Для того, чтобы получить шесть образцов, 342 г песка увлажняли 1,2 мл керосина (0,3% к песку) в железном противне размером 20×20 см и тщательно перемешивали. К полученной массе, распределенной ровным слоем по противню, добавляли 16,2 г смолы, предварительно растертой, просеянной через сито с диаметром отверстий 0,08 мм и смешанной с 1,8 г уротропина, равными частями в три прие-

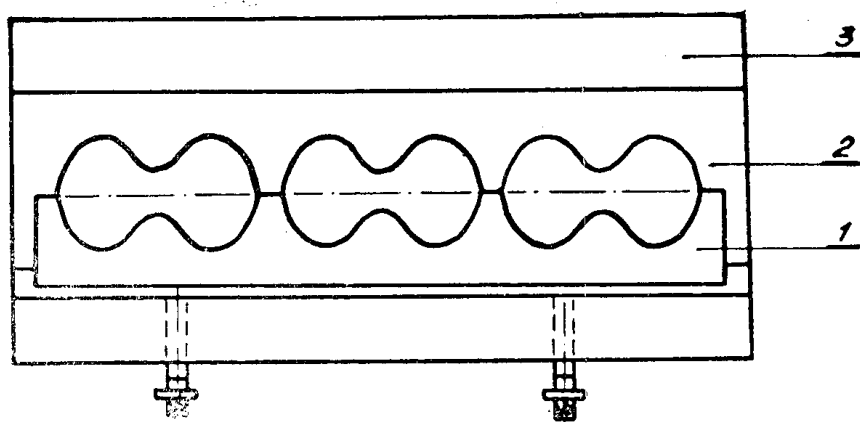


Рис. 1. Общий вид формы для приготовления образцов.

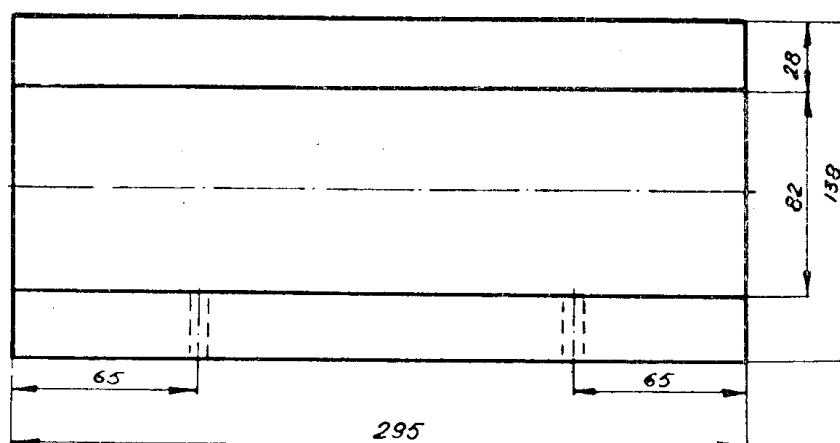


Рис. 2. Нижняя плита формы (деталь 3).

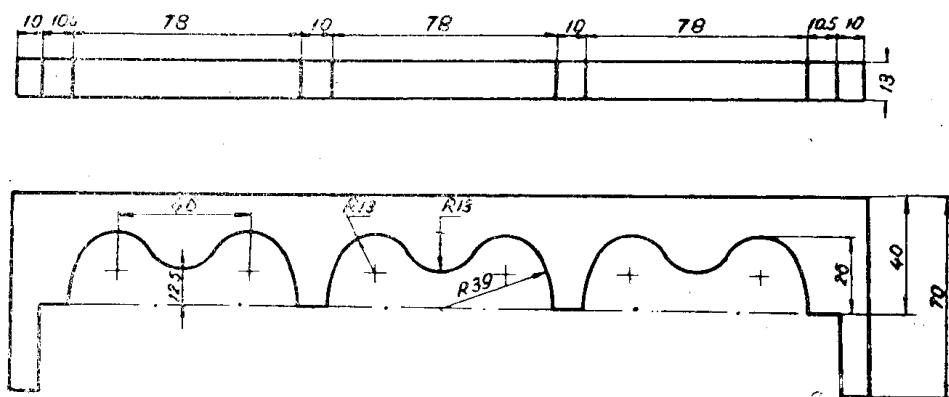


Рис. 3. Разъемная матрица формы (деталь 2).

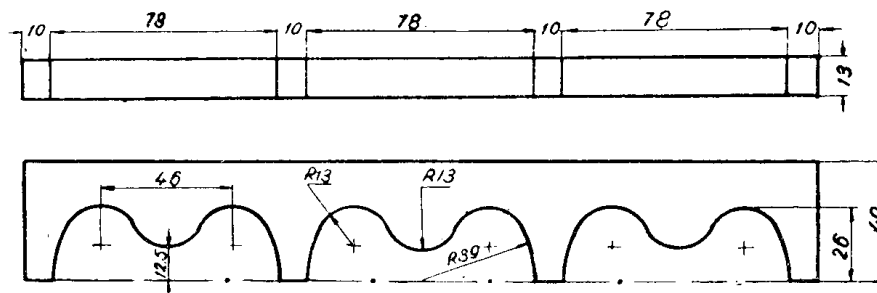


Рис. 4. Разъемная матрица формы (деталь 1).

ма и все тщательно перемешивали. Смесь делили на 6 частей по 60 г на каждый образец. Далее в смазанную металлическую модель, вид и разрез которой представлены на рис. 1—4, при температуре модели 280—300° (нагревали в муфельной печи), засыпали смесь трех образцов. Модель помещали в муфельную печь при температуре 350° на 3 минуты. После охлаждения образцов определяли их прочность на разрыв. Из шести образцов находили среднее значение. В аналогичных условиях испытывали заводской pulverбакелит.

Результаты исследований и условия синтезов приведены в табл. 1, 2, 3, 4.

Таблица 1

Влияние количества формалина на механическую прочность смол. Фенола 400 г, лигнина 210 г, (5% влажности), соляной кислоты 3% к фенолу, время и температура второй стадии 2 ч и 90—95°C

Номер смолы	Колич. формалина 32 % <i>мл</i>	Первая стадия		Результаты испытаний				
		температура °C	время (часы)	колич. фенола, %			предел прочности на разрыв, кг/см ²	
				первая стадия	вторая стадия	сухая смола	корундовых форм	песчаных форм
123	318,0	140	13	47,0	6,0	2,2	20,0	—
136	280,0	140	13	—	4,2	3,2	18,3	—
130	250,0	140	13	—	4,9	4,1	43,3	—
134	230,0	140	13	—	5,5	4,9	43,1	—
128	210,0	140	13	—	—	6,3	46,1	—
139	160,0	140	13	—	13,3	—	36,9	—
119	107,0	140	13	—	21,4	5,3	33,4	—
152	250,0	120	8	—	—	—	—	1,8
151	230,0	120	8	—	—	—	—	5,5
155	210,0	120	8	—	6,6	—	—	9,3
137	190,0	120	8	—	—	—	38,0	—

Таблица 2

Влияние количества формалина на прочность образцов из ЛФФ смолы. Фенола 400 г, лигнина 200 г с 5% влажностью, серной кислоты 2,2 мл (уд. веса 1,83). Температура и время: первой стадии—120°C, 8 ч, второй—95—100°C, 2 ч.

№ смол	Формалина 32 % <i>мл</i>	Результаты испытаний						Прочность на разрыв песчаных форм <i>кг/см²</i>
		фенола, %			скорость полимери- зации, в секундах	Температура каплепадения, °С		
		первая стадия	вторая стадия	сухая смола		вторая стадия	сухая смола	
	230	39,3	8,9	—	65	—	149	5,7
	210	—	7,0	3,6	85	67	132	9,2
	190	49,8	10,0	6,0	90	63	108	10,2
Пульвербакелит								13,14

Таблица 3

Результаты варки ФЛФ смолы в лабораторном реакторе. Фенола 4 кг, лигнина 2,1 кг (с 5% влажностью) серной кислоты уд. веса 1,83 1% к весу фенола; температура первой стадии 120°, второй — 95—100°, время второй стадии 2 ч

№ смол	Количество формалина 32 %, в мл	Время первой стадии (часы)	Результаты испытаний					температура каплепадения, в °С	прочность на разрыв песчаных образцов, в кг/см ²	
			фенола, %			CH ₂ O второй стадии, в %	скорость полимеризации, в сек			
			первая стадия	вторая стадия	сухая смола					
7	2100	8	48,2	9,4	5,9	0,8	95	64	118	9,1
7—2	2100	8	49,1	7,7	5,9	—	93	74	110	7,5
15	2100	8	—	9,8	6,2	—	105	79	108	8,2
5	2100	6	49,7	10,5	7,7	0,5	75	90	136	9,6
9	2100	4	54,1	5,7	3,9	—	70	85	130	8,2
10	1900	8	—	11,4	9,7	—	—	52	114	9,0
11	1900	8	44,2	—	9,0	—	105	64	114	10,8
14	1900	8	42,4	11,8	8,8	—	105	57	114	11,0
13	1900	6	—	8,0	4,5	0,4	65	60	117	9,4
Пульвербакелит (из фенолформальдегидной смолы)					5,0	—	80—115	—	105—115	15,0

Табл. 1, 2, 3 включают данные, полученные при синтезах смол с отношением фенола к лигнину 2 : 1; табл. 4 — 3 : 1. Сведения о синтезе смол, в лабораторном реакторе из нержавеющей стали емкостью 8 литров приводятся в табл. 3.

Лучшая по качеству лигнофенолформальдегидная смола получена при весовом отношении фенола к лигнину 3 : 1. При этом на 1 моль фенола надо брать 0,5 молей формальдегида. По прочности на разрыв песчаных образцов смола не уступает пульвербакелиту. Выход на фенол 130% (для фенолформальдегидной смолы 105%).

Таблица 4

Влияние количества формалина на прочность образцов из ЛФФ смолы. Фенола 400 г, лигнина 144 г с влажностью 8%, серной кислоты 2,2 мл (уд. веса 1,83). Температура и время: первой стадии—125°C, 8 ч; второй стадии—100—105°C, 2 ч. Свободного фенола после 1 стадии 48%. Фенола в сухой смоле не более 5%.

№ смол	Количество формалина 38 %, мл	Результаты исследований			
		после второй стадии		сухой смолы	
		фенола, %	температура каплепадения, °C	температура каплепадения, °C	прочность на разрыв песчаных форм, кг/см ²
104	140	—	31	110	8,0
105	145	14,8	31	111	7,7
138	150	13,2	31	113	10,3
99	155	12,5	31	111	9,3
107	160	12,2	33	109	10,2
109	165	11,7	41	110	11,3
110	170	—	53	111	13,0
102	175	8,9	50	124	10,5
120	180	7,6	49	115	8,0
121	185	—	54	124	5,2
122	190	4,3	65	110	5,5
	пульвербакелит	—	—	—	13—14

Выводы

1. Установлены оптимальные условия получения лигнофенолформальдегидной смолы при отношении фенола к техническому сернокислотному гидролизному лигнину 2 : 1 и 3 : 1. Смола предназначена для приготовления заменителя пульвербакелита.

2. Испытания показали, что прочность песчаных образцов, приготовленных на связующем из лигнофенолформальдегидной смолы, полученной при отношении фенола к лигнину 3 : 1, не уступает образцам на основе пульвербакелита.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Новиков, Л. А. Першина, М. И. Моисеенко, В. И. Комарова. Известия Томского политехнического института, т. 112, 1962.