

ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ЩЕЛОЧНЫМ ЛИГНИНОМ

Парадник А.С. (АГТУ ВШН, ИТМО, ПИШ ИТМО), Макеева Е.А. (АГТУ ВШН, ИТМО, ПИШ ИТМО)

Научный руководитель – Селиханов Г.К. (ИТМО, ПИШ ИТМО, АГТУ ВШН)

Введение. Фенолформальдегидная смола (ФФС) - один из наиболее распространенных типов синтетических смол, являющихся термореактивными или термопластичными продуктами каталитической поликонденсации фенола и формальдегида в присутствии щелочи. Смола, где синтез катализируется щелочью - резольная, в кислой же среде образуются новолачные смолы. Мы сосредоточили свое внимание на резольной ФФС, поскольку она довольно широко применяется в промышленности, благодаря высокой адгезии к большинству материалов, водостойкости, механической прочности, химической и термической устойчивости [1,2]. В России основной объем ФФС идет на производство водостойкой фанеры, древесностружечных плит, клеев и теплоизоляционных материалов (130 тыс. т. в год), остальное используется для производства электроизоляционных материалов и деталей для нужд автомобильной промышленности [1].

Фенол - один из ключевых компонентов ФФС - соединение, у которого гидроксильная группа присоединена непосредственно к ароматическому кольцу бензола. Является продуктом химического синтеза, а также переработки кислой фракции высоковязкой нефти. Относится к высокотоксичным веществам 2-го класса опасности. В производственной среде воздействие фенола на человеческий организм происходит через вдыхание его паров или путем контакта самого раствора с кожей. Это провоцирует сильные ожоги, серьезное раздражение слизистых оболочек дыхательных путей и глаз, вызывает нарушение функций нервной системы. Кроме того, фенол может выделяться из ФФС, используемых в предметах обихода в процессе эксплуатации, впоследствии, впоследствии пассивно отравляющих организм.

Чтобы минимизировать вред организму человека в литературных источниках предлагается модифицировать ФФС различными техническими лигнинами, в том числе щелочным.

Щелочной лигнин (сульфатный лигнин, крафт-лигнин) - побочный продукт целлюлозно-бумажной промышленности, которая ежегодно производит более 50 миллионов тонн лигнина по всему миру. Однако, его в основном сжигают для получения энергии и редко используют в качестве ценного сырья. Лигнин - это самый доступный и дешевый нетоксичный полимер фенольной природы на сегодняшний день [1].

Лигнин превосходит традиционные источники фенола на основе ископаемого топлива и может успешно выполнять роль модификатора ФФС. Замена фенола щелочным лигнином может способствовать переработке отходов целлюлозно-бумажной промышленности и принести экологическую и экономическую выгоду [1, 2].

Основная часть. Смола, модифицированная лигнином - лигнинфенолформальдегидная смола (ЛФФС), согласно [2], может превосходить ФФС по температуре отверждения и таким механическим свойствам, как прочность на сдвиг и предел прочности при растяжении. ЛФФС - экологичная замена ФФС, снижающая не только зависимость от нефтехимического фенола, но и токсичные выбросы паров формальдегида. Рассмотрим модификатор ФФС - щелочной лигнин.

Щелочной лигнин, как было указано ранее, это промышленный отход, получаемый в производстве крафт-целлюлозы сульфатной варкой, при которой древесная щепа обрабатывается водным раствором, содержащим гидроксид и сульфид натрия. По своей химической структуре он наиболее близок к природному лигнину. В крафт-лигнине содержится значительное количество фенольных гидроксидов, что позволит ему участвовать в реакциях конденсации с формальдегидом, частично замещая фенол в ФФС без

существенного изменения свойств смолы при отверждении. Присутствие гидроксильных групп повышает его реакционную способность и обеспечивает сшивание, образуя жесткую термореактивную сетку.

Основным источником щелочного лигнина служит черный щелок. Черный щелок - отработанный раствор, образующийся после завершения варки целлюлозы и представляющий собой сложную смесь органических и неорганических веществ. Состав черного щелока зависит от породы древесины и условий делигнификации.

В черном щелоке щелочной лигнин находится в растворенном состоянии. Осаждение лигнина из отработанного щелока возможно путем добавления кислот, что можно объяснить равновесием диссоциации слабых кислотных групп, которое влияет на растворимость химических веществ, связанных с лигнином [1,2]. Изучение методик извлечения щелочного лигнина с последующей их оптимизацией необходимо для последующего применения этого вида сырья при разработке технологии получения ЛФФС.

В ходе работы мы разработали две модифицированные методики извлечения щелочного лигнина из черного щелока с помощью серной и азотной кислот. Был выверен оптимальный pH для осаждения лигнина каждой из кислот, введена дополнительная стадия промывки горячей деионизированной водой с pH 3.

В каждой из методик черный щелок переносят в коническую пластиковую колбу и устанавливают на магнитную мешалку с нагревом до достижения целевой температуры (от 60 до 80°C). В колбу для осаждения серной кислотой предварительно помещают сульфат натрия в количестве 10 % массы от объема щелока в качестве катионной добавки для увеличения ионной силы. После достижения целевой температуры в колбу добавляют соответствующие кислоты (6М раствор серной кислоты, 30% раствор азотной кислоты) для понижения pH до 4 (в случае с серной кислотой), до 3 (в случае с азотной кислотой). Затем растворы продолжают перемешивать при нагревании до полного осаждения. Далее осажденный лигнин центрифугируют, сливают надосадочную жидкость и затем дважды промывают горячей деионизированной водой с доведенным до pH 3 соответствующей кислотой. Полученный лигнин сушат в сушильном шкафу при 105°C в течение 12 часов. Выход реакции в обоих случаях составил всего 1,5%, поскольку черный щелок был предоставлен предприятием, которое проводит извлечение целлюлозы из материала на основе древесной массы. На предприятиях, где целлюлозу извлекают напрямую из древесной щепы черный щелок содержит от 25 до 35 % щелочного лигнина.

С помощью элементного рентгеновского микроанализа был определен элементный состав полученных образцов после одной и двух промывок горячей подкисленной деионизированной водой. В образцах после второй промывки наблюдается значительное снижение содержания натрия и серы. Кроме того, в образце, осажденном азотной кислотой, промытым горячей водой, наблюдаются следы азота. Однако, после второй промывки наличие азота не наблюдается. Полученные результаты подтверждают эффективность двукратной промывки от нежелательных примесей (натрия, серы и азота).

Выводы. Результаты исследования могут быть использованы для разработки новых экологических материалов на основе фенолформальдегидных смол модифицированных щелочным лигнином. Очищение лигнина ферментативным путем, разработка методики получения ЛФФС на основе щелочного лигнина, физико-химические свойства полученной ЛФФС являются предметом наших дальнейших исследований.

Список использованных источников:

1. Варфоломеев А.А., Синегибская А.Д., Гоготов А.Ф. и др. Фенолформальдегидные смолы, модифицированные лигнином. Новые аспекты реакции // Химия растительного сырья. – 2009. – №3. – С. 11-16.
2. Zhao X., Li S., Chen Z. Thermal degradation kinetics of lignin-phenol-formaldehyde adhesives // Polymer degradation and stability. – 2021. – Vol. 183. – P. 417-440.