

Н.И. Коршунова, А.Л. Канцур, В.М. Балакин  
(Уральская государственная лесотехническая академия)

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТАМИ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ И СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ**

Для частичной замены синтетического фенола при синтезе фенолоформальдегидных олигомеров в качестве модификатора использованы сухие технические лигносульфонаты как в натуральном виде, так и предварительно обработанные гидроксидом натрия с последующим гидроксиметилированием и персульфатом аммония. Полученный олигомер по свойствам пригоден в качестве связующего при производстве композиционных материалов.

К модификаторам, имеющим фенольную природу и потому представляющим интерес как фенольное сырье, следует отнести лигносульфонаты (ЛС) - вторичные продукты целлюлозно-бумажного производства.

Ароматическая природа ЛС указывает на возможность использования их для производства и модификации фенолоформальдегидных и карбаминоформальдегидных олигомером.

ЛС находят применение в качестве ингредиента фенольных связующих, используемых в производстве древесностружечных плит (ДСП), древесноволокнистых плит (ДВП), фанеры, минераловатных плит. Предложены многочисленные варианты таких связующих, которые пригодны при переработке в качестве сырья как хвойных, так и лиственных пород древесины. Массовая доля ЛС в связующих может составлять до 15-20%, а в некоторых случаях до 20-30% [1]. Установлено, что клееная продукция на модифицированных лигносульфонатами фенолоформальдегидных связующих полностью удовлетворяет требованиям действующих ГОСТов.

ЛС в количестве 5-10% используют также для модификации карбаминоформальдегидных олигомеров (КФО) [2]. Разрабатываются технологии, позволяющие повысить реакционную способность

## Электронный архив УГЛТУ

ЛС путем их активизации различными способами с целью увеличить количество вводимых в смолы ЛС до 20-30% [3, 4].

Представляет интерес исследование возможности использования лигносульфонатов для частичной замены синтетического фенола в процессе синтеза фенолоформальдегидного олигомера, применяемого в качестве связующего для химически стойкой замазки арзамит.

Химически стойкая полимерная замазка арзамит обладает высокой прочностью, водостойкостью, стойкостью к действию кислот, щелочей, растворителей и других агрессивных сред, имеет высокую адгезию к керамическим и углеродистым материалам. Замазка применяется для защиты аппаратуры и конструкций, для устройства полов промышленных помещений.

Целью работы является выяснение возможности частичной замены синтетического фенола на сухие лигносульфонаты при синтезе арзамит-раствора без ухудшения свойств арзамит-замазки.

Был синтезирован (в двух параллелях) контрольный образец фенолоформальдегидного олигомера (ФФО) из синтетического фенола и формалина в присутствии едкого натра по методике синтеза арзамит-раствора при мольном соотношении фенол : формальдегид: едкий натр = 1:1,6:0,04 и исследованы его свойства. По основным показателям, регламентированным ТУ 6-05-1133-82 на арзамит-раствор (массовая доля сухого остатка и вязкость), свойства образца соответствуют действующим требованиям (табл. 1, образец 1).

Для частичной замены дорогого и дефицитного синтетического фенола в качестве модификатора применяли сухие ЛС технические (свойства двух партий ЛС, использованных нами в работе, приведены в табл. 2), заменяя на них 10% фенола. Лигносульфонаты вводили одновременно с загрузкой основных видов сырья - фенола и формалина. Методика синтеза аналогична методике получения контрольных образцов.

Все синтезы фено-формальдегидных олигомеров были проведены также в двух параллелях. Объем выборки по каждому из свойств олигомеров составил 4, по арзамит-замазке от 6 до 8. Средние значения свойств представлены в табл.1 и 3.

Таблица 1

Свойства фенолоформальдегидных олигомеров

Показатель	Условия модификации образца				Арзамит-раствор по ТУ
	1	2	3	4	
	-		ЛС + NaOH	ЛС + $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	
Массовая доля сухого остатка, %	66,5	64,6	67,0	62,0	<70
Коэффициент рефракции	1,514	1,517	1,516	1,507	-
Вязкость по ВЗ-4, с	29	26	46	28	22-300
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,176	1,191	1,193	1,180	-
Массовая доля, %:					
свободного фенола	4,3	4,8	4,2	3,9	-
бромлируемых веществ	26,8	30,8	17,4	21	-
щелочи	1,2	1,1	1,7	2,5	-
Скорость отверждения, с	65	78	62	66	-
Содержание свободного фенола в надсмольной воде, мг/л	1,55	1,49	1,50	1,08	-

У модифицированных лигносульфонатами ФФО (табл.1, образец 2) несколько увеличиваются массовая доля свободных фенола и бромлируемых веществ и время отверждения на горячей плитке. Из этого можно заключить, что ЛС являются не совсем равноценной заменой синтетического фенола и в их присутствии в реакционной смеси не полностью происходят реакции поликонденсации. Это согласуется с литературными данными [5] о том, что введение ЛС без значительного ущерба для свойств связующего ограничено. Увеличение количества вводимого ЛС более 5-10% к массе смолы приводит к замедлению процессов поликонденсации и отверждения готовой смолы.

Для повышения реакционной способности ЛС к взаимодействию с формальдегидом в процессе производства КФО разработаны способы их модификации. Одним из перспективных, на наш взгляд, способов, не нарушающих технологию производства резольных ФФО, может быть предварительная обработка ЛС щелочью с последующим гидроксиметилированием.

Предварительную обработку ЛС проводили 10%-ным раствором едкого натра при  $pH=10-10,5$  в присутствии небольшого количества формалина при температуре  $80^{\circ}C$  в течение 15 мин.

Таблица 2

Свойства сухих лигносульфонатов

Показатель	Партия 1	Партия 2
Массовая доля основных веществ, %	72	77
Массовая доля влаги, %	5,8	3,0
Концентрация ионов водорода, $pH$ раствора	4,86	4,76
Предел прочности при растяжении высушенных образцов, МПа	0,6	0,7

В этих условиях происходит связывание лигносульфонатом формальдегида с образованием гидроксиметильных (метилольных) групп, способных участвовать в дальнейшем в реакциях поликонденсации. Как утверждают авторы работы [3], в аналогичных условиях ЛС могут связывать от 5 до 20% свободного формальдегида. При дальнейшей загрузке фенола и оставшихся по рецептуре формалина и едкого натра создается возможность прохождения реакции поликонденсации с участием реакционноспособных групп ЛС и образованием ФФО.

Предварительная обработка ЛС щелочью приводит к положительному изменению свойств образцов ФФО (табл. 1, образец 3). Снижаются массовые доли свободного фенола и бромлируемых веществ, что свидетельствует о более полном связывании реагирующих веществ, и время отверждения, приближаясь по значениям к контрольному образцу. Таким образом, можно утверждать, что замена 10% синтетического фенола на предварительно модифицированные ЛС не ухудшает свойства ФФО.

Другим способом повышения активности ЛС можно считать обработку сильным окислителем - персульфатом аммония. При этом в ЛС увеличивается количество гидроксильных (фенольных и алифатических), карбонильных и карбоксильных групп, способных взаимодействовать с формальдегидом [6].

Обработку ЛС 20%-м раствором персульфата аммония проводили при  $pH=6,2$  и температуре  $60^{\circ}C$  в течение 30 мин. Далее загружали все необходимое сырье и проводили синтез ФФО. Свойства ФФО, модифицированных лигносульфонатом, предварительно об-

работанным раствором пересульфата аммония (табл. 1 образец 4), близки к свойствам контрольного образца, что свидетельствует об эффективности этого метода активизации ЛС.

В процессе синтеза ФФО имеется операция вакуум-сушки, на которой удаляется часть воды и летучих веществ. В надсмольной воде было определено содержание свободного фенола (табл. 1). Видно, что содержание свободного фенола в надсмольной воде при синтезе модифицированных лигносульфонатов ФФО не увеличивается по сравнению с контрольным образцом. Следовательно, использование для синтеза ФФО лигносульфонатов (предварительно модифицированных или немодифицированных) с экологической точки зрения допустимо.

Экспериментально разрабатываемое связующее предназначено для изготовления химически стойких замазок типа арзамит-5. В качестве наполнителя используется углеграфитовый порошок, отвердителя - бензолсульфокислота (БСК).

Образцы замазки изготавливали в форме цилиндров для определения прочности при сжатии ( $\sigma_{сж}$ ), брусков - при статическом изгибе ( $\sigma_{изг}$ ), лопаток - при растяжении ( $\sigma_p$ ).

Согласно ТУ 6-05-1133-82 образцы замазки для отверждения должны выдерживаться в формах в течение двух суток при комнатной температуре, затем еще одни сутки вынутыми из форм. После этого они термообрабатываются при температуре 80-100°C в течение 6 ч и после охлаждения готовы для механических испытаний. В связи с тем, что химически стойкая замазка при ее использовании не всегда может быть термообработана (например, при устройстве полов), для приближения к реальным производственным условиям мы исключили термообработку. Проводили процесс отверждения при комнатной температуре с последующей выдержкой образцов в течение 7-10 суток при температуре (20±3)°C, затем проводили исследование механической прочности и химической стойкости.

Химическую стойкость образцов замазки определяли по изменению массы образцов после кипячения в течение 6 ч в концентрированной соляной кислоте (кислотостойкость) и 10%-ном растворе едкого натра (щелочестойкость).

# Электронный архив УГЛТУ

Физико-механические свойства образцов отвержденной замазки и их химическая стойкость приведены в табл. 3.

Результаты физико-механических свойств образцов не во всех случаях соответствуют действующим требованиям. Прочность при сжатии  $\sigma_{сж}$  образцов на модифицированном лигносульфонатом связующем ниже, чем требуется для арзамит-раствора, но близка к значениям для контрольного образца. Прочность при растяжении

Таблица 3

Свойства замазок

Показатель	Условия модификации образца				Арзамит-раствор по ТУ
	1	2	3	4	
	-	ЛС	ЛС +NaOH	ЛС+(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	
Разрушающее напряжение, МПа:					
при сжатии	24,6	23,7	24,9	20,1	30,0
при растяжении	7,8	7,4	6,2	4,9	7,0
при изгибе	27	35	29,3	40,1	-
Кислотостойкость, %	99,5	99,6	99,7	99,2	100±2
Щелочестойкость, %	103	104	106	106	100±2

соответствует требованиям у контрольного образца и образца 2, полученного на связующем без дополнительной обработки ЛС. Предварительная обработка ЛС приводит к некоторому снижению показателя  $\sigma_p$ . Прочность при статическом изгибе у тех же образцов, наоборот, имеет более высокие значения.

По кислотостойкости все образцы удовлетворяют требованиям ТУ на арзамит-замазки, а по щелочестойкости несколько уступают, в том числе и контрольный образец. По-видимому, этот показатель может быть повышен термообработкой образцов.

Согласно [7] применяются различные критерии оценки химической стойкости полимерных материалов. По четырехбалльной системе оценки все образцы можно отнести по щелочестойкости ко 2 классу (стойкие), изменение массы которых после химической обработки не должно превышать  $\pm 10\%$ ; по кислотостойкости к 1 классу (вполне стойкие), изменение массы которых не должно превышать  $\pm 2\%$ .

Таким образом, на основе проведенных экспериментов можно утверждать о возможности использования сухих ЛС в качестве фенольного сырья для частичной замены синтетического фенола при

синтезе ФФО, применяемых в качестве арзамит-раствора. По совокупности свойств ФФО и замазок на их основе можно предложить заменять 10% синтетического фенола на сухие ЛС как без предварительной подготовки, так и предварительно модифицированные обработкой щелочью. Использование сухих, а не жидких лигносульфонатов (сухой остаток жидких ЛС не более 47%) позволит снизить транспортные расходы и не повышать энергозатраты на стадии вакуум-сушки. Свойства композиционных материалов на модифицированных лигносульфонатом ФФО остаются практически на уровне свойств контрольных образцов.

### Литература

1. Доронин Ю.Г., Мирошниченко С.Н., Свиткина М.М. Синтетические смолы в деревообработке. М.: Лесн. пром-сть, 1987.
2. Эльберт А.А. Химическая технология древесностружечных плит. М.: Лесн. пром-сть, 1984.
3. Предеина Н.И., Коврижных Л.П., Рютин Е.Г. Модификация лигносульфонатов для использования при синтезе лигнокарбамидного связующего // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Екатеринбург, 1994. С. 11-15.
4. Эльберт А.А., Коврижных Л.П., Предеина Н.И. Лигнокарбамидоформальдегидное связующее для получения древесностружечных плит // Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Екатеринбург, 1994. С. 15-19.
5. Эльберт А.А., Коврижных Л.П., Хотилович П.А. Использование лигносульфонатов в производстве ДСтП//Изв. вузов. Лесн. журн. 1990. Вып. 3.
6. Эльберт А.А., Коврижных Л.П., Штембах А.П., Пахуркова О.В. Изучение влияния условий окисления лигносульфонатов персульфатом аммония на свойства совмещенного связующего //Технология древесных плит и пластиков: Межвуз. сб. Свердловск, 1990. С. 4-11.
7. Воробьев Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1981.