

С. А. Забелкин, А. Н. Грачёв, В. Н. Башкиров,  
Е. Н. Черезова

## МОДИФИКАЦИЯ ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

### ЖИДКИМИ ПРОДУКТАМИ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ

*Ключевые слова:* фенолоформальдегидная смола, пиролизная жидкость, резольная смола, новолачная смола.

*Были проведены исследования по получению новолачной и резольной фенолоформальдегидной смолы с замещением части чистого фенола пиролизной жидкостью. Были исследованы свойства полученных смол в качестве клеящих веществ.*

*Key words:* phenol-formaldehyde resins, pyrolysis liquid, resole resin, novolac resin.

*Researches of synthesis of novolac and resol phenol-formaldehyde resin with partial replacement of pure phenol by pyrolysis liquid had been conducted. Adhesive properties of derived resins had been investigated.*

Фенолоформальдегидные смолы широко применяются в качестве клеящих веществ во многих отраслях промышленности. Фенол является нефтехимическим продуктом, и при увеличении цены нефти и росте интереса к экологически чистым продуктам возникает необходимость в поиске альтернативных видов сырья, полученных из возобновляемых ресурсов. Жидкость, полученная при пиролизе древесины, может быть использована в качестве возобновляемого заменителя нефтяного фенола при производстве фенольных смол.

Фенолоформальдегидные смолы представляют собой продукты реакции конденсации фенолов или его гомологов (крезолов, ксиленолов) формальдегидом. Реакция конденсации протекает в присутствии катализаторов, которые могут быть как кислотного, так и щелочного типа. В зависимости от природы и соотношения компонентов, а также от применяемого катализатора фенолоформальдегидные смолы делят на термореактивные, или резольные, и термопластичные, или новолачные, смолы.

В зависимости от соотношения между фенолом и формальдегидом, применённого катализатора (кислый, щелочной) и условий реакций смолообразования получают смолы двух типов - новолачные и резольные. Быстрое отверждение новолачных смол происходит только в присутствии специальных отверждающих средств главным образом уротропина (гексаметиленetetрамин). Для отверждения резольных смол не требуется добавления отверждающих средств.

Хотя имеется большое количество работ, посвящённых пиролизу древесины, вопрос получения фенолоформальдегидных клеящих смол с использованием продуктов пиролиза разработан не достаточно. Жидкие продукты быстрого пиролиза состоят из деполимеризованной биомассы и содержат соединения, полученные из углеводов и лигнина [1]. Пиролизная жидкость включает фенолы, кислоты, спирты, гидроксилы, сложные эфиры, альдегиды и ненасыщенные углеводороды, причём содержание фенолов может составлять от 12% до 30% мас. жидких продуктов пиролиза [2].

Анализ фенольной фракции пиролизной жидкости показал наличие ряда фенольных соединений: крезолы, гваяколы, катехины, изомеры моно-

, ди-, тризамещённых фенолов с метильными и этильными группами, изомеры замещённых гваяколов с метильными, этильными, винильными, аллиловыми и пропенильными группами [3]. Кроме того, в этой фракции также присутствуют несколько углеводородных компонентов, таких как фурфуроловый спирт и другие производные фурфурала. Хотя фенольная фракция представляет собой смесь, все компоненты являются производными фенола и имеют сходные химические свойства.

Первые исследования в данной области были основаны на полном фракционировании пиролизной жидкости с целью выделения фенольной, нейтральной и органокислотной фракций [4]. Позднее было определено, что экономически более целесообразно использование объединённой фенольно-нейтральной фракции, так как при этом повышается выход фенолоформальдегидной смолы [1]. Процесс становится экономически более целесообразным, если коммерчески использовать углеводородные и кислотные продукты. Получение полезных химических соединений может быть осуществлено каталитическим улучшением побочных фракций [5]. Кроме того, было определено, что при производстве фенолоформальдегидных смол фенольно-нейтральная фракция может также замещать часть формальдегида [6].

Известны исследования по получению фенолоформальдегидной резольной смолы с замещением 50% фенола фенольной фракцией пиролизной жидкости [1]. Сравнение полученной модифицированной смолы с обычной фенолоформальдегидной смолой показало, что их свойства различаются незначительно. Кроме того, было отмечено, что для синтеза модифицированной смолы с замещением 50% фенола количество необходимого формальдегида снижается на треть [7], что значительно снижает токсичность смолы.

Имеются сведения об исследованиях различных видов быстрого пиролиза для получения пиролизной жидкости с целью её использования в производстве фенолоформальдегидных смол [8]. Были исследованы такие параметры, как состав сырья, условия пиролиза, вид реактора и влажность биомассы. По результатам исследований было отмечено, что для улучшения качества пиролизной

жидкости с целью её использования в производстве фенолоформальдегидных смол возможны два пути модернизации: а) увеличение выхода фенольной фракции путём изменения условий пиролиза или состава сырья (в т.ч. каталитический пиролиз, а также использование коры в качестве сырья [9]), и б) производство пиролизной жидкости с большим содержанием фенола, но меньшим выходом путём тщательного контроля над условиями реакции пиролиза [10].

В ходе проведённых исследований была использована пиролизная жидкость, полученная методом быстрого абляционного пиролиза древесины сосны на установке УБП [11]. Исследования химического состава данной жидкости показали, что содержание в ней фенольной фракции составляет 24%. Физические свойства пиролизной жидкости представлены в табл. 1.

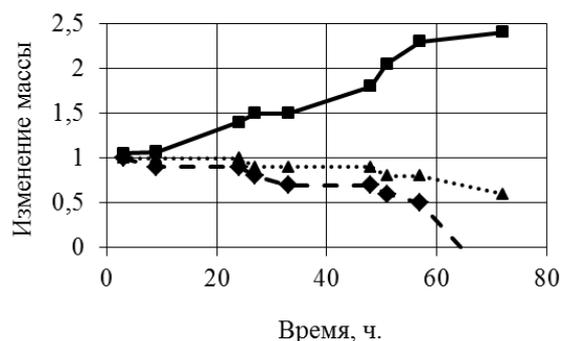
**Таблица 1 – Свойства пиролизной жидкости**

Показатель	Величина
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1200
Высшая теплота сгорания, МДж/кг	20,2
Вязкость, сСт	13-250
Зольность, %	0,14
Температура вспышки в открытом тигле, °С	113
Температура начала кипения, °С	110
Кислотное число, мг КОН/г	1,2
pH	2-3,7

С целью оценки возможности использования пиролизной жидкости, полученной в процессе абляционного пиролиза, в качестве заменителя фенола в фенолоформальдегидных смолах были проведены исследования по получению новолачной и резольной смол.

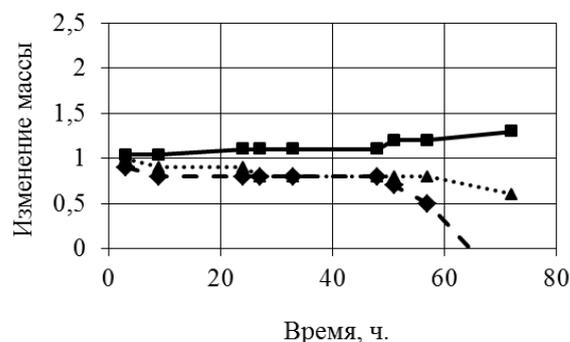
Получение новолачной смолы осуществлялось в кислой среде при молярном соотношении фенола к формальдегиду как 1:0,8. Эксперимент по получению новолачной смолы проводился следующим образом. В ёмкость 500 мл загружалось 130 г фенола (1,38 моля), 13 мл воды, 92,4 г 37%-ного водного раствора формальдегида (1,14 моля) и 1 г дигидрата щавелевой кислоты. Смесь перемешивалась и кипятилась в течение 30 мин. Затем добавлялся ещё 1 г дигидрата щавелевой кислоты, и смесь кипятилась ещё 1 час. После этого приливалось 400 мл воды, и смесь охлаждалась. Смола осаждалась в течение 30 мин, после чего водный верхний слой удалялся. Затем устанавливался холодильник для отгонки под вакуумом, и начиналось нагревание. Вода отгонялась при 50-100 мм с постепенным повышением температуры жидкости до 120°C. Выход образующейся в результате реакции новолачной смолы составлял около 140 г. Были проведены исследования по замещению 80-100% фенола пиролизной жидкостью. Полученная модифицированная смола подвергалась отверждению двумя путями: а) добавлением дополнительного количества формальдегида с доведением молярного соотношения фенола к формальдегиду до 1:1,5; б) добавлением уротропина в качестве отвердителя.

После этого была исследована растворимость отверждённой модифицированной смолы в воде, толуоле и спирте. Результаты исследований представлены на рис. 1.



—◆— Толуол —■— Вода ...▲... Спирт

а



—◆— Толуол —■— Вода ...▲... Спирт

б

**Рис. 1 – Изменение относительной массы отверждённой модифицированной фенолоформальдегидной смолы по времени при выдержке в различных растворителях. Смола отверждена (а) формальдегидом и (б) уротропином**

Как видно из рис. 1, модифицированная смола хорошо растворяется в толуоле, хуже в спирте и не растворяется в воде.

Синтез резольной смолы производится в кислой среде при молярном соотношении фенола к формальдегиду как 1:1,5. Ёмкость 500 мл снабжалась обратным холодильником, мешалкой и термометром. В реакционный сосуд помещалось 94 г (1 моль) фенола, 123 г 37%-ного водного раствора формальдегида (1,5 моля формальдегида) и 4,7 г октагидрата гидроокиси бария. Реакционная смесь перемешивалась и нагревалась при 70°C в течение 2 часов. После прекращения перемешивания образовывалось 2 слоя. Затем добавлялась 10%-ная серная кислота в таком количестве, чтобы довести pH до 6-7. Реактор вакуумировался при помощи водоструйного насоса, и вода отгонялась через холодильник при температуре жидкости не выше 70°C. Пробы отбирались каждые 15 мин и испытывались на скорость желатинизации. Для этого проба наносилась шпателем на нагретую до 160°C поверхность, и оп-

ределялось время, в течение которого смола превращается в неплавкое каучукоподобное твёрдое тело. Часть каждой пробы охлаждалась до комнатной температуры, после чего определялась её хрупкость. Когда скорость желатинизации опустилась ниже 10 с, а смола становилась хрупкой и нелипкой при комнатной температуре, отгонка прекращалась. Полученный продукт обычно называется смолой в стадии А. Дальнейшее нагревание смолы в стадии А даёт продукт, который размягчается при нагревании, но не плавится и с трудом растворяется. Это состояние смолы обозначают как стадию В. Окончательный продукт, образующийся при дальнейшем нагревании, твёрд, он не плавится и не растворяется; это смола в стадии С.

Эксперимент проводился при замещении 50% фенола. Полученная смола является резольной смолой в стадии А. Кроме того, был проведён синтез резольной смолы по стандартной методике без добавления пиролизной жидкости.

Подготовка образцов и их склеивание проводились по стандартной методике [12]. Из рейки с гладкими сторонами вырезались образцы прямоугольной формы со сторонами 80, 33, 8 мм в количестве 20 штук: 10 для опыта с чистой фенолоформальдегидной смолой, 10 для опыта со смолой, модифицированной пиролизной жидкостью. Часть образцов обмазывалась чистой фенолоформальдегидной смолой, а часть смолой, модифицированной пиролизной жидкостью. Образцы собирались перпендикулярно. Получилось 5 образцов, склеенных чистой фенолоформальдегидной смолой, и 5 образцов, склеенных ФФС с частичным замещением фенола пиролизной жидкостью. Образцы прессовывались струбцинами и помещались в печь. Температура постепенно поднималась с 80° до 160°С. Каждые 10 мин температура повышалась на 20°С. При температуре 160°С образцы выдерживались 1 час. После окончания сушки с прессованием образцы извлекались и охлаждались в течение 30 мин при комнатной температуре, затем освобождались от струбцин. Внешний вид образцов представлен на рис. 2.

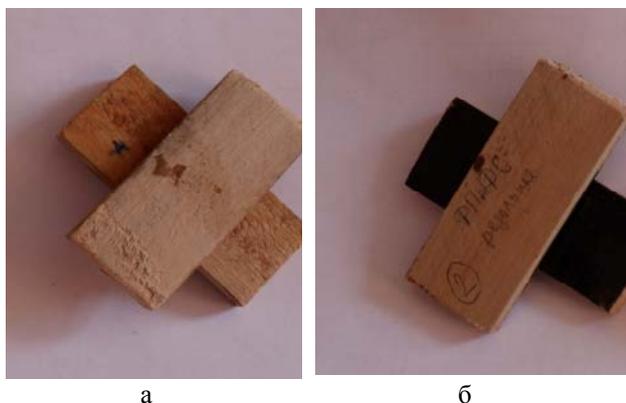


Рис. 2 - Образцы, склеенные (а) чистой фенолоформальдегидной смолой и (б) фенолоформальдегидной смолой, модифицированной пиролизной жидкостью

Испытания прочности клеевого соединения на отрыв проводились на лабораторном прессе. При этом склеенные образцы помещались между плитами пресса с помощью специальных приспособлений так, чтобы нижняя плита пресса давила на верхнюю часть образца, а верхняя плита – на нижнюю часть. Давление плит пресса на образец постепенно повышалось до момента отрыва склеенных пластин друг от друга. Результаты исследования показали, что прочность клеевого шва при использовании смолы, модифицированной пиролизной жидкостью, уменьшается на 4,8%. Однако экономические расчёты показали, что использование пиролизной жидкости в качестве заменителя фенола снижает стоимость полученной смолы на 29,6%.

Таблица 2 – Сравнительные характеристики полученных резольных смол

Характеристика	Чистая резольная смола	Резольная смола, модифицированная пиролизной жидкостью
Цвет	Жёлтый	Коричневый
рН	4,6	5,5
Сухой остаток, %	99,3	98,5
Температура затвердевания, °С	160	160

Характеристики резольных смол, полученных в ходе исследований, представлены в табл. 2.

По результатам проведённых исследований можно сделать вывод, что использование пиролизной жидкости в качестве заменителя фенола в производстве фенолоформальдегидных смол является одним из перспективных направлений. Полученная таким образом смола имеет приемлемые качественные характеристики при значительном снижении стоимости и токсичности. Учитывая, что пиролизная жидкость может быть получена из древесных отходов и низкокачественной древесины, данная технология может быть востребована на ряде предприятий деревообрабатывающей и лесной отрасли, особенно при производстве экологических композиционных материалов нового вида.

### Литература

- [1] Chum, H.L. et al. Inexpensive Phenol Replacements from Biomass / Energy from Biomass and Wastes XV, 1991, Eds. Klass, D.L., p. 531-540.
- [2] Elder, T.J., Soltes, E.J. Pyrolysis of Lignocellulosic Materials. Phenolic Constituents of a Wood Pyrolytic Oil / Wood and Fiber, Vol. 12, No. 4, 1980, p. 217-226.
- [3] Achlades, G.E. Analysis of biomass Pyrolysis liquids: separation and characterization of phenols / J. of Chromatography, 1991, Vol. 542, p. 263-275.
- [4] Gallivan, R.M., Matschei, P.K. Fractionation of Oil obtained by Pyrolysis of Lignocellulosic Materials to recover a Phenolic Fraction for use in making Phenol-Formaldehyde Resins. US Pat. No. 4 209 647, 1980.
- [5] Sharma, R.K., Bakhshi, N.N. Catalytic Upgrading of Pyrolysis Oil / Energy & Fuels, 1993, Vol. 7, p. 306-314.
- [6] Diebold, J., Power, A. Engineering Aspects of the Vortex Pyrolysis Reactor to Produce Primary Pyrolysis Oil Vapors for Use in Resins and Adhesives / Research in Thermochem-

- ical Biomass Conversion. Bridgwater, A.V., Kuester, J.L., Elsevier Applied Science, London, 1988, p. 609-628.
- [7] Chum, H.L., Black, S.K. Process for Fractionating Fast-Pyrolysis Oil / Energy & Fuels, 1991, Vol. 7, p. 306-314.
- [8] Nakos, P, Tsiantzi, S., Athanassiadou, E. Wood Adhesives Made with Pyrolysis Oils. A.C.M. Wood Chemicals plc.
- [9] Samolada, M.C., Papafotica, A., Vasalos, I.A. Catalyst Evaluation for Catalytic Biomass Pyrolysis / Energy & Fuels, 2000, Vol. 14, p. 1161-1167.
- [10] Roy, C., Clave, L., Lu, X., Pakdel, H., Amen-Chen, C. Wood Composite Adhesives from Softwood Bark-Derived Vacuum Pyrolysis Oils / Proceedings of Wood Adhesives 2000, USA.
- [11] Грачёв А.Н. Исследование быстрого пиролиза древесины в абляционном режиме. / А.Н. Грачёв, Р.Г. Хисматов, Р.Г. Сафин, В.Н. Башкиров // Известия Самарского научного центра РАН. – 2008. – Специальный выпуск. – С. 25-29.
- [12] Технология изделий из древесины: Метод. указания к лабораторным работам/Казан. гос. технол. ун-т; Сост.: В.Н. Башкиров, Р.Г. Сафин. Казань, 1999. – 56с.

---

© **С. А. Забелкин** - к.т.н., доц. каф. химической технологии древесины КНИТУ, szabelkin@gmail.com **А. Н. Грачёв** – д-р техн. наук, проф. той же кафедры, energolesprom@gmail.com; **В. Н. Башкиров** – д-р техн. наук, проф., зав. каф. химической технологии древесины КНИТУ, vlad\_bashkirov@mail.ru; **Е. Н. Черезова** – д-р хим. наук, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ.