

УДК 676.026.74-0,35.848

Т. В. Чернышева ст. науч. сотр.; Н. В. Черная проф., д-р. техн. наук;
м.т.н., ассист. С. В. Карпова; соискатель О. А. Мисюров,
студ. С. А. Дашкевич
(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ КАНИФОЛИ

Канифоль (талловая, живичная и экстракционная) и входящие в ее состав смоляные кислоты широко применяют в целлюлозно-бумажной промышленности, а также при получении синтетических каучуковых латексов и обогащении полезных ископаемых флотацией, в полиграфии, литейном и шинном производстве, лакокрасочной и пищевой промышленности, сельском хозяйстве, бытовой химии и др. Целлюлозно-бумажная промышленность является одним из крупнейших потребителей канифоли. К основным компонентам канифоли относятся смоляные кислоты (10–12 видов в зависимости от вида канифоли), имеющие общую структурную формулу $C_{19}H_{29}COOH$ и отличающиеся расположением сопряженных двойных связей. В технологии клееных и мелованных видов бумаги и картона канифоль используют в виде эмульсий. Поэтому эффективность применения канифоли зависит от ее химического состава и физико-химических свойств.

Однако для большинства потребителей, включая целлюлозно-бумажную промышленность, неприемлемыми являются такие свойства канифоли, как низкая температура размягчения (55–70°C), высокое кислотное число (160–174 мг КОН/г), недостаточные влагоустойчивость и мягкость, а также склонность к кристаллизации. Особое значение имеет склонность смоляных кислот к окислению в присутствии кислорода воздуха. Нежелательные окислительные процессы усиливаются, во-первых, при увеличении срока хранения канифоли и, во-вторых, при термическом воздействии на нее в реакторе, когда проводят модифицирование и нейтрализацию ее смоляных кислот.

В настоящее время в научной и технической литературе отсутствует информация о влиянии процесса термоокислительной деструкции смоляных кислот, протекающего в присутствии кислорода воздуха, на физико-химические свойства образующихся продуктов и их групповой состав. Это не позволяет оценить влияние окисленных смоляных кислот на процессы гидрофобизации и мелования бумаги и картона. Поэтому научный и практический интерес представляет информация о динамике накопления окисленных смоляных кислот, образующихся в процессе получения канифольных эмульсий, и их влия-

нии на свойства клееных и мелованных видов бумаги и картона. Отсутствие этой информации обуславливает актуальность настоящей работы.

Цель исследования – изучение процессов, происходящих со смоляными кислотами при термоокислительной деструкции в присутствии кислорода воздуха, и установление закономерностей их влияния на физико-химические, проклеивающие и связующие свойства окисленной канифоли.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- разработана методика термоокислительной деструкции смоляных кислот канифоли в присутствии кислорода воздуха, что позволило выделить индивидуальные компоненты;
- установлены закономерности влияния условий процесса термоокисления на физико-химические свойства канифоли;
- разработаны практические рекомендации по использованию окисленной канифоли в технологии клееных и мелованных видов бумаги и картона.

Объекты исследования – окисленные смоляные кислоты канифоли, полученные в процессе их термоокислительной деструкции в присутствии кислорода воздуха, и изготовленные с использованием окисленной канифоли образцы клееных и мелованных видов бумаги и картона.

Для изучения физико-химических свойств окисленной канифоли использовали соответствующие стандартные методики. Свойства исследуемых образцов канифоли характеризовали такими показателями, как кислотное и йодное числа, цветность и содержание окисленных веществ [1, 2]. Для установления структуры окисленных смоляных кислот использовали стандартный метод – ИК-спектроскопию. ИК-спектры исходных и полученных образцов окисленной канифоли записывали на инфракрасном Фурье-спектрометре «Nexus» в таблетках с KBr в соответствии с прилагаемой к нему инструкцией в области поглощения от 800 до 3000 см⁻¹. Определение содержания окисленных веществ канифоли основано на их способности не растворяться в петролейном эфире и легких фракциях бензина. Цветность образцов окисленной канифоли определяли по ГОСТ 19113-84. Для определения содержания окисленных веществ канифоли нашли распространение два способа: способ Швальбе и способ, заимствованный из практики определения окисленных веществ в талловом масле и обычно применяемый при групповом анализе канифоли. В настоящей работе при разработке методики выделения окисленных веществ смоляных кислот канифоли

был использован первый способ с внесением необходимых дополнений, что связано со специфическими особенностями проводимых соединений и условиями их получения.

Исследуемые образцы исходной и окисленной канифоли использовали для получения из них 2%-ных эмульсий по стандартной методике [3]. Их вводили в волокнистую суспензию, полученную из целлюлозы сульфатной беленой (ГОСТ 9571-89) и имеющую степень помола $40 \pm 2^\circ\text{ШР}$, в количестве 1,5% от абсолютно сухого волокна (% от а. с. в.). Для получения проклеивающих комплексов использовали 5%-ный раствор электролита (сульфата алюминия по ГОСТ 12966-85) в количестве 4,5% от а. с. в.

Клеенные образцы бумаги (80 г/м^2) и картона (340 г/м^2) изготавливали из проклеенных бумажных масс с использованием листоотливного аппарата «Rapid-Ketten» (Германия, фирма «Ernst Naage»), моделирующем работу современной бумагоделательной (картоноделательной) машины. Гидрофобность образцов бумаги и картона определяли по стандартной методике на аппарате Кобба и характеризовали впитываемостью при одностороннем смачивании (ГОСТ 12605-97).

Мелованные образцы бумаги (110 г/м^2) и картона (370 г/м^2) получали путем нанесения на их поверхность меловальной пасты (30 г/м^2), имеющей стандартную рецептуру, с регламентируемыми свойствами: вязкость – 15 с (норма 13–17 с), содержание сухих веществ – 52% (норма 50–54%), значение pH – 9,5 (норма 9,0–10,5). Процесс мелования осуществляли на установке (Германия), оснащенной регулируемыми наносящими и высушивающими системами. Свойства мелованных образцов бумаги и картона характеризовали такими стандартными показателями, как массоемкость (ISO 536-1995), толщина (ISO 534-2005), белизна (ISO 2470-1999), гладкость (ISO 8791-4-1992) и стойкость поверхности к выщипыванию (ISO 3783-1980).

Разработанная методика проведения глубокой термоокислительной деструкции смоляных кислот канифоли основывалась на том, что сначала в фарфоровый тигель объемом 100 см^3 помещали навеску исследуемой канифоли (10–15 г), после чего его помещали в муфельную печь, нагретую до температуры 300°C , и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. После окончания выдержки тигель с навеской охлаждали и помещали в эксикатор для проведения дальнейших исследований. По этой же методике при заданной температуре 300°C проводили термическое воздействие на образцы канифоли; продолжительность нагрева увеличивали от 1 до 5 ч. Потеря массы исследуемых образцов канифоли свидетельствовала о глубокой деструкции

(разложении) ее смоляных кислот.

Результаты исследования приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что термическая обработка канифоли при температуре 300°C в течение 1–5 ч приводит к потере массы канифоли от 14,06 до 42,60%. Это связано с тем, что в данных условиях происходит деструкция смоляных кислот канифоли, что приводит к разложению структуры ее молекул под воздействием высокой температуры и кислорода воздуха, сопровождающееся декарбоксилированием и дегидратацией смоляных кислот канифоли.

При деструкции смоляных кислот канифоли могут проходить процессы с образованием углеводородов по реакции



Таблица 1 – Физико-химические свойства продуктов, полученных при глубокой термоокислительной деструкции смоляных кислот канифоли

Условия процесса		Наименование и значение показателя			
Температура, °С	Продолжительность, ч	Кислотное число, мг КОН/г	Цветность	Содержание окисленных веществ, %	Потеря массы, %
300	1	153,9	F, E	11,57	14,06
	2	138,2	E	22,06	23,55
	3	131,3	D	27,11	37,95
	4	127,2	B	28,75	40,11
	5	123,5	B	33,38	42,60

Разработанная методика разделения окисленных смоляных кислот на индивидуальные компоненты основывалась на их избирательной способности к растворению в этиловом спирте и диэтиловом эфире. При этом они не растворяются в петролейном эфире.

Результаты исследования представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Групповой анализ окисленных смоляных кислот канифоли при увеличении продолжительности нагрева от 1 до 5 ч

Содержание окисленных веществ, %	Продолжительность нагрева, ч				
	1	2	3	4	5
Растворимые в этиловом спирте, %	23,90	25,45	30,87	35,83	45,26
Нерастворимые в этиловом спирте, %	75,8	74,01	68,83	64,08	54,63

Из таблицы 2 видно, что при глубокой термоокислительной деструкции канифоли образуются окисленные смоляные кислоты, которые обладают различными физико-химическими свойствами.

Таким образом, изучены процессы, происходящие при термоокислительной деструкции смоляных кислот канифоли в присутствии кислорода воздуха. Установлено, что канифоль, содержащая не более 19,96% окисленных веществ, имеет гидрофобизирующие свойства, не уступающие свойствам исходной (модельной) канифоли. Впитываемость при одностороннем смачивании клееных образцов бумаги и картона не превышает 30 г/м², что свидетельствует о высокой их гидрофобности. Последующее одностороннее мелование их поверхности позволяет обеспечить бумаге и картону регламентируемый комплекс показателей качества, характеризующих их печатные свойства: белизна составляет 85–87% (норма – не менее 85%), стойкость поверхности к выщипыванию находится в диапазоне 2,2–2,4 см (норма – не менее 2,2 см) и гладкость достигает 255–260 с (норма – не менее 250 с).

ЛИТЕРАТУРА

1. Вершук, В.И. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производства / В.И. Вершук, Н.А. Гурич. – Москва: Гослесбумиздат, 1960. – 190 с.
2. Чудинов, С.В. Справочник лесохимика / С.В. Чудинов, А.Н. Трофимов, Г.А. Узлов. – М.: Лесная промышленность, 1987. – 272 с.
3. Башкирцева, З.М. Влияние состава смоляных кислот на проклейку бумаги / З.М. Башкирцева, А.П. Петров // Бумажная промышленность, 1974. – № 2. – С. 8–10.