

Т.В. Чернышева, ст. науч. сотр.;  
Н.В. Черная, д-р техн. наук, проф.;  
Н.А. Герман, канд. техн. наук, ст. преп.;  
О.А. Мисюрюв, соиск.; С.А. Дашкевич, студ.  
(БГТУ, г. Минск)

## **ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ НА СТАБИЛЬНОСТЬ КАНИФОЛЬНЫХ ЭМУЛЬСИЙ**

Смоляные кислоты, присутствующие в канифольных эмульсиях, широко применяют в целлюлозно-бумажной промышленности для гидрофобизации бумаги и картона. Смоляные кислоты являются основными компонентами канифоли (талловой, живичной и экстракционной) и отличаются расположением сопряженных двойных связей. Поэтому существующие в разных видах канифоли 10–12 видов смоляных кислот имеют общую структурную формулу  $C_{19}H_{29}COOH$ . Их вид и содержание соответствуют немодифицированным и модифицированным смоляным кислотам. Отличие состоит в том, что, во-первых, в структуре немодифицированных смоляных кислот присутствует одна карбоксильная группа, а модифицированные – две или три карбоксильные группы благодаря использованию модифицирующего вещества и, во-вторых, их нейтрализация (полная или частичная) позволяет изменять физико-химические свойства канифольных продуктов и полученных на их основе канифольных эмульсий. Полностью нейтрализованные смоляные кислоты участвуют в процессе гидрофобизации бумаги и картона, когда бумажная имеет рН 4,8–5,2, а частично нейтрализованные смоляные кислоты применяют для проклейки бумажной массы при значениях рН 6,5–7,2.

Канифольные эмульсии представляют собой дисперсные системы, в которых дисперсной фазой являются частицы смоляных кислот (немодифицированных или модифицированных), а дисперсионной средой – вода. Такие эмульсии получают на бумажных и картонных предприятиях непосредственно перед их использованием. Для этого товарные пастообразные канифольные продукты, полученные на лесохимических предприятиях и содержащие сухие вещества (СВ) в количестве  $70 \pm 3\%$ , смешивают с водой сначала до  $СВ = 11 \pm 1\%$  (первая стадия), а затем – до  $СВ = 3 \pm 1\%$  (вторая стадия). Необходимость осуществления двухстадийного разведения водой пастообразных продуктов обусловлено невысокой агрегативной устойчивостью получаемых канифольных эмульсий. Срок их хранения в аккумулярующих емкостях сокращается от 12 до 4 ч (в 3 раза) при снижении СВ от  $11 \pm 1$  до

3±1%, которое происходит после осуществления первой и второй стадий разведения соответственно.

Практический опыт работы бумажных и картонных предприятий свидетельствует о том, что срок хранения канифольных эмульсий существенно зависит от партий товарных продуктов, приобретенных у Поставщиков – лесохимических предприятий. Иногда он сокращается в 1,3–1,5 раза из-за нежелательного ухудшения стабильности канифольных эмульсий. Следствием этого является, во-первых, необходимость повышения периодичности приготовления партий канифольных эмульсий с рабочими концентрациями СВ = 11±1% на первой стадии разведения и СВ = 3±1% на второй стадии разведения и, во-вторых, сокращение времени их хранения.

Одной из основных причин ухудшения стабильности канифольных эмульсий является, по нашему мнению, частичное (или полное) изменение структуры смоляных кислот из-за процесса их термоокислительной деструкции, протекающего в реакторах при синтезе пастообразных продуктов (СВ = 70±3%). Этот нежелательный процесс усиливают незначительные отклонения технологических параметров, к числу которых относятся температура протекающего синтеза, соотношение компонентов и продолжительность их химического взаимодействия. Поэтому протекающие процессы плавления и модифицирования смоляных кислот, нейтрализации их карбоксильных групп и стабилизации присутствующих частиц дисперсной фазы оказывают существенное влияние на физико-химические свойства товарных пастообразных канифольных продуктов в целом и получаемых на их основе канифольных эмульсий в частности. Нежелательному изменению структуры смоляных кислот способствуют, по нашему мнению, сопутствующие факторы, когда в реакторе, изготовленном из легированной стали, в присутствии кислорода воздуха получают товарный продукт при различных температурах (150–250°C). Присутствующий в реакционной смеси кислород воздуха и попадающие в нее из корпуса реактора катионы металлов переменной валентности (кобальт  $\text{Co}^{2+}$ , железо  $\text{Fe}^{2+}$ , никель  $\text{Ni}^{2+}$ , марганец  $\text{Mn}^{2+}$  и хром  $\text{Cr}^{3+}$ ) оказывают, по нашему мнению, влияние на структуру смоляных кислот и, как правило, на стабильность канифольных эмульсий.

В настоящее время в научной и технической литературе отсутствует информация о влиянии процесса термоокислительной деструкции смоляных кислот, протекающего в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ ), на динамику накопления окисленных смоляных кислот в пастообразном продукте, кислотное число окисленной канифоли и интенсивность ее окраски, а также на стабильность канифольных эмульсий. Это

не позволяет оценить влияние окисленных смоляных кислот на стабильность

канифольных эмульсий и, следовательно, на процесс гидрофобизации бумаги и картона. Отсутствие этой информации обуславливает актуальность настоящей работы с научной и практической точек зрения.

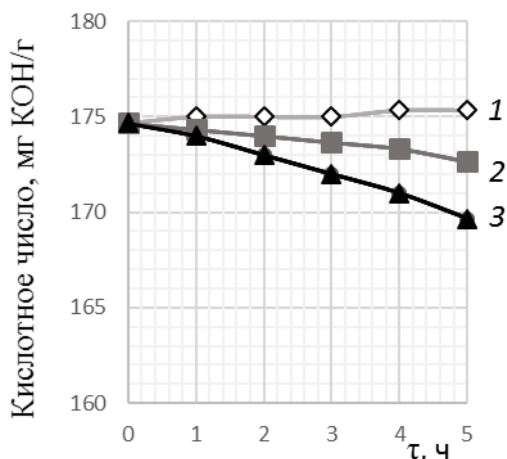
Цель исследования – изучение стабильности канифольных эмульсий в зависимости от структуры смоляных кислот и характера процесса их термоокислительной деструкции, протекающей в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ .

Предварительно проведенное нами исследование позволило установить, что процесс термоокисления усиливается в присутствии катионов металлов переменной валентности, что приводит к ухудшению физико-химических свойств канифоли. Об этом свидетельствуют уменьшение кислотного числа канифоли на 20,7 мг КОН/г, увеличение йодного числа на 20,0 г  $\text{J}_2/100$ , повышение температуры размягчения на 7,4°C и ухудшение цветности на 7–8 эталонов цветности.

Настоящее исследование проводили с использованием современного оборудования и стандартных методов анализа синтезированных образцов канифоли и полученных на их основе канифольных эмульсий. Исходя из литературных источников и, по нашему мнению, окисленные смоляные кислоты, растворяющиеся в этиловом спирте, относятся к окисленным смоляным кислотам низкой степени окисления, а нерастворяющиеся – к более высокой степени окисления. Содержание этих кислот изменяется и зависит от продолжительности термического воздействия. Все это в конечном итоге сказывается на качественном и количественном составе продуктов термоокисления смоляных кислот канифоли.

Изучение процессов кинетики термоокислительной деструкции смоляных кислот канифоли проводили в зависимости от условий протекания процесса: воздействие температур в интервале 150–250°C, влияние вида и содержания катионов металлов переменной валентности с продувкой кислородом воздуха со скоростью 650 см<sup>3</sup>/мин. Продолжительность проведения процесса окисления смоляных кислот канифоли составляла 5 и 10 ч. Исследование проводили с такими катионами металлов переменной валентности, как  $\text{Co}^{2+}$  (концентрация составляла 0,1; 0,3; 0,5 мас. %), а также  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  (концентрация была одинаковой и составляла 0,1 мас. %). Исследование проводили при температурах 150, 200 и 250°C. Пробы канифоли отбирали через каждый час и для них определяли компонентный состав и физико-химические свойства. Физико-химические свойства окисленных смоляных кислот канифоли определяли по стандартным методикам.

Установлено (рис. 1), что термическое воздействие на канифоль в течение 5 ч при температуре 150°C (кривая 1) практически не оказывает влияния на физико-химические показатели канифоли; об этом свидетельствует стабильность кислотного числа.



**Рисунок 1 - Зависимость кислотного числа образцов окисленной канифоли от продолжительности процесса термического воздействия (τ) при температурах: 1 – 150°C; 2 – 200°C; 3 – 250°C**

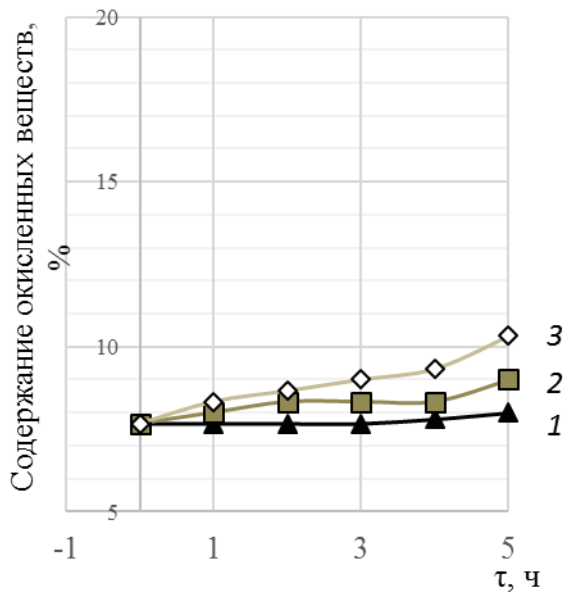
Увеличение температуры термического воздействия на канифоль от 150 до 200°C (кривая 2) приводит к снижению величины кислотного числа смоляных кислот на 4,0 мг КОН/г.

Дальнейшее повышение температуры до 250°C (кривая 3) способствует дальнейшему снижению кислотного числа на 6,2 мг КОН/г. Это позволяет сделать важный вывод о том, что увеличение продолжительности термического воздействия на канифоль от 1 до 5 ч способствует ухудшению ее качества из-за появления окисленных смоляных кислот.

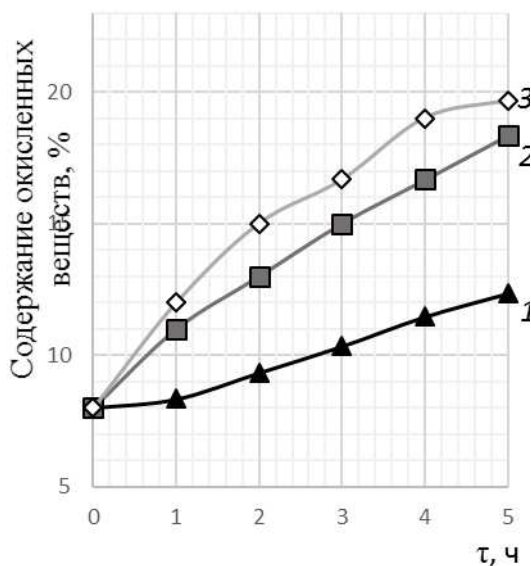
Изучение динамики накопления окисленных веществ при увеличении температуры от 150 до 250°C при одновременном увеличении продолжительности процесса термического воздействия от 1 до 5 ч (рисунок 2) и термоокисления в присутствии кислорода воздуха (рисунок 3) позволило впервые обнаружить важную закономерность. Ее сущность заключается в том, что образование окисленных смоляных кислот протекает с бóльшей скоростью при пропускании кислорода воздуха в реакционную смесь, чем в обычных условиях нагревания. Получено, что после первого часа термоокисления кислородом воздуха смоляных кислот канифоли при температуре 150°C содержание окисленных веществ в реакционной смеси больше, чем при температуре 250°C в обычных условиях через тот же промежуток времени. Концентрация окисленных смоляных кислот возрастает в 2 раза в условиях продувки кислородом воздуха при температуре 250°C в сравнении с обычным нагреванием.

Содержание окисленных веществ возрастает в 1,9 раза при термическом воздействии на канифоль в обычных условиях, когда температура составляет, например, 250°C, и в 3,6 раза при ее нагревании и одно-

временном пропускании через нее кислорода воздуха при той же температуре в сравнении с исходной канифолью.



**Рисунок 2 - Динамика накопления окисленных веществ при термическом воздействии на канифоль при температурах: 1 – 150°C; 2 – 200°C; 3 – 250°C**



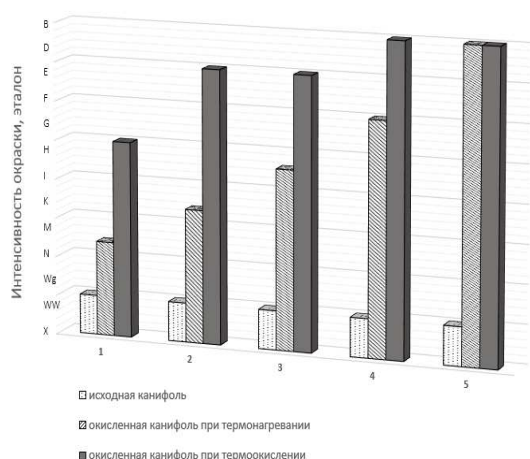
**Рисунок 3 - Динамика накопления окисленных веществ в процессе термоокисления канифоли при температурах: 1 – 150°C; 2 – 200°C; 3 – 250°C**

Важным показателем качества канифоли является интенсивность ее окраски. Полученные данные (рисунок 4) свидетельствуют о том, что интенсивность окраски возрастает с увеличением продолжительности термического воздействия на канифоль как в присутствии кислорода воздуха, так и без него. Установлено, что интенсивность окраски канифоли усиливается на 1 эталон цветности даже после первого часа термического воздействия на нее в обычных условиях термовоздействия и на

4 эталона цветности в присутствии кислорода воздуха.

Изменение окраски канифоли при нагревании в присутствии кислорода воздуха происходит очень быстро уже после двух и трех часов термоокисления; по интенсивности окраски она соответствует канифоли второго сорта. К концу нагревания цветность окисленной канифоли дополнительно увеличивается на несколько эталонов, что также соответствует канифоли только II сорта.

Усиление цветности может быть связано с изменением структуры смоляных кислот канифоли. Часть окисленных смоляных кислот представляют собой



**Рисунок 4 - Зависимость интенсивности окраски полученных образцов канифоли от продолжительности и условий окисления**

оксикислоты, имеющие в своем составе *n*-хиноидную группу, которая и придает темную окраску окисленной канифоли. В растворах эти оксикислоты имеют темно-вишневый цвет, обусловленный наличием хиноидной группы.

Присутствие катионов металлов переменной валентности  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  при окислении смоляных кислот канифоли еще больше интенсифицирует этот процесс. Это можно объяснить,

по нашему мнению, двумя основными причинами.

Во-первых, эти катионы обладают каталитической активностью, что способствует интенсификации скорости всех протекающих процессов, а именно процессов окисления, приводящих к образованию оксикислот преимущественно высокой степени окисления.

Во-вторых, эти катионы способны изменить механизм образования оксикислот в сторону образования оксикислот с большим количеством двойных связей, чем в смоляных кислотах. Об этом свидетельствует возрастание показателей йодного числа полученных продуктов окисления в сравнении с исходным.

Вид присутствующих катионов металлов переменной валентности оказывает влияние на динамику накопления окисленных смоляных кислот (рис. 5). Установлено, что присутствие кислорода воздуха и особенно катионов металлов переменной валентности приводит к возрастанию скорости процессов термоокисления. Следствием этого является увеличение количества образовавшихся окисленных веществ (кривые 1–5). Динамика их накопления существенно зависит от вида присутствующих катионов.

Увеличение времени нахождения в реакционной смеси каждого из исследуемых катионов металлов переменной валентности приводит к увеличению концентрации окисленных смоляных кислот.

После первого часа термоокисления концентрация окисленных веществ, образовавшихся в присутствии  $\text{Co}^{2+}$  (кривая 1), превышает в 1,8 раза концентрацию окисленных веществ, образовавшихся в присутствии катионов  $\text{Cr}^{3+}$  (кривая 5).

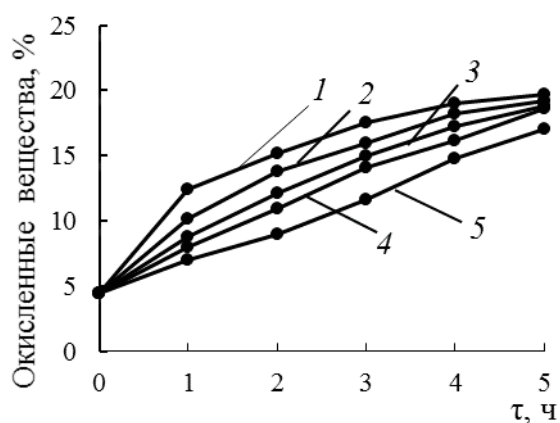


Рис. 5 Динамика накопления окисленных смоляных кислот при термоокислении канифоли (200°C) в присутствии кислорода воздуха и 0,1% мас. исследуемых катионов металлов переменной валентности: 1 – Co<sup>2+</sup>; 2 – Fe<sup>2+</sup>; 3 – Ni<sup>2+</sup>; 4 – Mn<sup>2+</sup>; 5 – Cr<sup>3+</sup>

После трех часов содержание окисленных веществ увеличивается в 1,5 раза, а после пяти часов – в 1,2 раза.

После пяти часов термоокисления смоляных кислот в присутствии катионов Co<sup>2+</sup> в реакционной смеси присутствует в 4,4 раза больше окисленных веществ, чем в исходном образце, а в присутствии катионов Cr<sup>3+</sup> – только в 3,8 раза. Установленная закономерность характерна для реакционных смесей,

содержащих небольшое количество (0,1% мас. ч.) катионов металлов переменной валентности.

Дальнейшее увеличение концентрации катионов Co<sup>2+</sup> от 0,1 до 0,5% мас. и увеличение продолжительности процесса термоокисления от 5 до 10 ч приводит к заметному ухудшению физико-химических свойств полученных продуктов. Это можно объяснить образованием и накоплением окисленных смоляных кислот. Об этом свидетельствуют снижение кислотного числа от 156,7 до 149,7 мг КОН/г и усиление интенсивности окраски канифоли от D до B.

Сопоставительный анализ результатов исследования свидетельствует о том, что присутствие в реакционной смеси кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности интенсифицирует процессы окисления и самоокисления смоляных кислот. Следствием этого являются возрастание содержания оксикислот в 3,8–4,2 раза, снижение кислотного числа на 17,8–22,5 мг КОН/г и усиление интенсивности окраски на 8–9 эталонов цветности.

Следовательно, динамика накопления окисленных веществ зависит от природы катионов металлов переменной валентности. Установлено, что их каталитическая активность уменьшается в ряду Co<sup>2+</sup> > Fe<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup> > Mn<sup>2+</sup> > Cr<sup>3+</sup>. Ухудшение физико-химических свойств окисленной канифоли можно объяснить образованием неустойчивых пероксидных и гидропероксидных соединений; последние разлагаются с образованием вторичных продуктов окисления, представляющих собой оксикислоты с различной степенью окисле-

ния. При окислении ненасыщенных смоляных кислот канифоли образуются ненасыщенные гидропероксиды, которые разлагаются и превращаются во вторичные продукты окисления – оксисоединения. Образовавшиеся гидрокси- и оксосоляные кислоты содержат спиртовые и (или) кетонные группы.

Механизм окисления смоляных кислот канифоли сводится к внедрению атомов кислорода по одной из двойных связей, а также в  $\alpha$ -положении к двойной связи с образованием гидроксильных групп, приводящих к образованию оксикислот, обладающих другими физико-химическими свойствами. Образующиеся оксикислоты отличаются степенью окисления. Их структура и динамика накопления зависят от условий процессов окисления и самоокисления, протекание которых провоцируют кислород воздуха, присутствующие катионы металлов переменной валентности, температура (150–250°C и более), «следы» влаги и продолжительность воздействия на смоляные кислоты.

Установлено, что оксикислоты с пониженной степенью окисления могут иметь в своей структуре пять и меньшее количество атомов кислорода, а также одну или несколько гидроксильных групп. Эти кислоты имеют общие эмпирические формулы  $C_{20}H_{32}O_4$ ,  $C_{20}H_{26}O_4$ ,  $C_{20}H_{26}O_5$  и  $C_{20}H_{28}O_5$ . Высокая температура, присутствие кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности при окислении смоляных кислот способствуют их переходу в более высокую степень окисления. Образовавшиеся оксикислоты могут иметь общие эмпирические формулы  $C_{20}H_{26}O_7$  и  $C_{20}H_{30}O_6$ .

Образовавшиеся оксикислоты условно можно разделить на две группы: оксикислоты низкой степени окисления и оксикислоты высокой степени окисления. К оксикислотам низкой степени окисления можно отнести оксикислоты смоляных кислот канифоли, имеющие общие эмпирические формулы  $C_{20}H_{30}O_4$ ,  $C_{20}H_{32}O_4$ ,  $C_{20}H_{32}O_5$ ,  $C_{20}H_{28}O_5$  и  $C_{20}H_{30}O_5$ . По нашему мнению и исходя из литературных источников, в условиях термоокисления в присутствии кислорода воздуха и следов влаги при окислении смоляных кислот, образуются преимущественно кислоты низкой степени окисления.

Поскольку окисленные смоляные кислоты хорошо растворяются в петролейном эфире, то его можно использовать для выделения окисленных смоляных кислот. Однако они избирательно растворяются в этиловом спирте и диэтиловом эфире. На их растворимости в этиловом спирте и диэтиловом эфире было основано их разделение. Установлено, что в условиях термоокисления канифоли при температуре 200°C в течение 5 ч в составе окисленных смоляных кислот количество растворимых в этиловом спирте оксикислот составило 65,3%.

Присутствие в реакционной смеси катионов металлов переменной валентности в сочетании с температурным фактором, нали-



чием кислорода воздуха и «следов» влаги могут несколько изменить механизм образования оксикислот в сторону образования оксикислот, содержащих кетонные группы, что способствует переходу оксикислот низкой степени окисления в более высокую степень окисления, содержание которых является преимущественным. Установлено, что в условиях термоокисления при температуре 200°C в течение 5 ч в присутствии 0,1% мас. катионов кобальта содержание растворимых в этиловом спирте окисленных кислот составило 40,5%.

Наличие бóльшего количества двойных связей в образовавшихся оксикислотах является, по нашему мнению, основной причиной увеличения йодного числа в продуктах окисления канифоли, полученных в исследуемых условиях.

Процессы, происходящие при термоокислении смоляных кислот канифоли, можно объяснить наиболее обоснованной и общепринятой в настоящее время перекисной теорией окислительных процессов Баха-Энглера, которая хорошо согласуется с данными цепной теории. Согласно этой теории первичными продуктами окисления являются неустойчивые перекисные соединения различных типов, приводящие к образованию окси- и оксокислот.

Получено, что смоляные кислоты канифоли, подвергшиеся термоокислению при 200°C в течение 10 ч в присутствии 0,1 % мас. катионов  $\text{Co}^{2+}$ , содержат не более 19,96% окисленных веществ. Они не ухудшают стабильность канифольных эмульсий.

Таким образом, проведенное исследование позволяет сделать пять основных выводов.

Во-первых, структура смоляных кислот, присутствующих в товарных пастообразных продуктах (содержание сухих веществ составляет  $\text{СВ} = 70 \pm 3\%$ ), оказывает заметное влияние на стабильность полученных на их основе канифольных эмульсий ( $\text{СВ} = 3 \pm 1\%$ ). Изменение структуры смоляных кислот происходит на стадиях получения товарных пастообразных продуктов, когда происходит плавление канифоли, модифицирование ее смоляных кислот, их нейтрализация и стабилизация. Одной из основных причин изменения структуры смоляных кислот является процессы их деструкции и окисления, протекающие в присутствии кислорода воздуха и катионов кобальта  $\text{Co}^{2+}$ , железа  $\text{Fe}^{2+}$ , никеля  $\text{Ni}^{2+}$ , марганца  $\text{Mn}^{2+}$  и хрома  $\text{Cr}^{3+}$ .

Во-вторых, оксикислоты с пониженной степенью окисления могут иметь в своей структуре пять и меньшее количество атомов кислорода, а также одну или несколько гидроксильных групп. Эти кислоты имеют общие эмпирические формулы  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_4$ ,  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4$ ,  $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5$  и  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5$ . Высокая температура, присутствие кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности при окислении смоляных кислот способствуют их переходу в более высокую степень окисле-

ния. Образовавшиеся оксикислоты могут иметь общие эмпирические формулы  $C_{20}H_{26}O_7$  и  $C_{20}H_{30}O_6$ .

В-третьих, присутствие в реакционной смеси исследуемых катионов металлов переменной валентности (например, катионов кобальта) приводит к уменьшению кислотного числа канифоли на 19,8 мг КОН/г, повышению йодного числа на 18,6 г  $I_2/100$  и увеличению содержания окисленных веществ в 3,5 раза. Интенсивность окраски образцов усиливается на 8–9 единиц (эталонных), что в соответствии с эталонной шкалой позволяет отнести их к канифоли только II сорта. Присутствие катионов металлов переменной валентности оказывает заметное влияние на кинетику протекающих процессов термоокисления и интенсифицирует динамику накопления окисленных смоляных кислот. Каталитическая активность катионов уменьшается в ряду  $Co^{2+} > Fe^{2+} > Ni^{2+} > Mn^{2+} > Cr^{3+}$ .

В-четвертых, термоокисление смоляных кислот канифоли в присутствии катионов металлов переменной валентности и кислорода воздуха приводит к образованию оксикислот, среди которых преобладают оксикислоты более высокой степени окисления, имеющих более ненасыщенный характер.

В-пятых, повышению стабильности канифольных эмульсий способствует снижение содержания в товарных пастообразных продуктах окисленных смоляных кислот от 28,63 до 19,96 %. Дальнейшее снижение содержания окисленных смоляных кислот (менее 19,96 %) способствует стабилизации частиц дисперсной фазы, присутствующих в канифольных эмульсиях. Для предотвращения процесса образования окисленных смоляных кислот необходимо оптимизировать технологические параметры получения товарных пастообразных продуктов и подобрать такие условия, при которых минимизируется продолжительность термического воздействия на канифоль