

Возможности использования талловой канифоли в электротехнической промышленности

Р. Г. ШЛЯШИНСКИЙ, старший научный сотрудник, А. Ю. КЛЮЕВ, старший инженер, С. С. ПУЯТ, старший лаборант, Институт физико-органической химии АН БССР; Б. Д. БОГОМОЛОВ, доктор технических наук, Архангельский лесотехнический институт

Лесохимическая промышленность наряду с сосновой живичной канифолью вырабатывает экстракционную талловую канифоль. В стадии освоения находится производство канифоли из смолистых веществ лиственницы сибирской и ели обыкновенной [1].

Исследования диэлектрических характеристик: удельного объемного электрического сопротивления ρ_v и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ указанных видов канифоли показали, что по значениям ρ_v и $\operatorname{tg} \delta$ наиболее близка к сосновой живичной талловая канифоль.

Данные, полученные при изучении химического состава различных видов канифоли, свидетельствуют [2], что сосновая живичная канифоль содержит не только малые количества окисленных и нейтральных веществ, но и имеет максимальное количество смоляных кислот. Основную их часть составляет абиеиновая кислота, чем и объясняются высокие диэлектрические свойства живичной канифоли [3]. Талловая канифоль содержит в 4 раза больше окисленных веществ, почти в 2 раза — нейтральных, в 31 раз — жирных кислот и в 3,5 раза — дегидроабиеиновой кислоты, которые отрицательно влияют на ее диэлектрические свойства [3—6]. Снижение таких свойств у еловой канифоли по сравнению с талловой вызвано повышенным содержанием в первой нейтральных и окисленных веществ. Низкие диэлектрические свойства лиственничной канифоли объясняются высоким содержанием нейтральных веществ. Причиной резкого снижения диэлектрических свойств экстракционной канифоли является повышенное содержание жирных кислот, окисленных и нейтральных веществ.

Результаты испытаний позволили рекомендовать для дальнейших исследований возможности расширения ассортимента загустителей изоляционных пропиточных составов талловую канифоль. Была определена степень варьирования химического состава и диэлектрических свойств талловой канифоли, вырабатываемой в ПО «Братский ЛПК», на Котласском и Соломбальском целлюлозно-бумажных комбинатах [7].

Смоляные кислоты, выделенные из образцов канифоли этих предприятий, имеют одинаковый качественный, но отличаются по количественному составу. Так, талловая канифоль ПО «Братский ЛПК» содержит на 7,2 и 3,9 % больше абиеиновой кислоты, чем продукты Котласского и Соломбальского ЦБК соответственно. Канифоль Котласского комбината содержит больше на 1,8 и 2,3 % пимаровой кислоты, на 1,4 и 2,3 % левопимаровой с палюстровой кислот и на 1,1 и 1,5 % $\Delta^{8(9)}$ -изопимаровой кислоты, чем продукция ПО «Братский ЛПК» и Соломбальского комбината. Последняя содержит на 1 % больше изопимаровой кислоты, чем талловая канифоль ПО «Братский ЛПК» и Котласского комбината. Содержание сандаракпимаровой, дегидро-, ди-

гидро- и тетрагидроабиеиновой кислот во всех образцах примерно одинаковое.

По групповому составу талловая канифоль ПО «Братский ЛПК» содержит на 1,7 и 2 % больше смоляных и на 1,8 и 2,5 % меньше жирных кислот, чем канифоль Котласского и Соломбальского комбинатов. Содержание нейтральных и окисленных веществ в продукте одинаковое.

Электронизоляционные свойства талловой канифоли приведены в табл. 1.

Таблица 1

Талловая канифоль, изготовленная	$\rho_v \cdot 10^{-10} - 12$, Ом·см	$\operatorname{tg} \delta^{110}$	Склонность к кристаллизации, мин	Температура размягчения, °С	Массовая доля золы, %	Кислотное число, мг КОН/г
ПО «Братский ЛПК»	0,62	0,0212	7	60,9	0,020	159
Котласским ЦБК	0,45	0,0294	8	58,9	0,028	156
Соломбальским ЦБК	0,35	0,0315	9	57,5	0,025	155

Из табл. 1 видно, что наиболее высокие электроизоляционные свойства ($\rho_v^{110} = 0,62 \cdot 10^{-12}$ Ом·см, $\operatorname{tg} \delta^{110} = 0,0212$) имеет канифоль ПО «Братский ЛПК», потому что она содержит большее количество абиеиновой и меньшее количество жирных кислот. Первая влияет положительно, а жирные кислоты — отрицательно на ее электроизоляционные свойства [3, 4]. По склонности к кристаллизации, кислотному числу, температуре размягчения, вязкости и массовой доле золы образцы отличаются незначительно.

С применением талловой канифоли трех предприятий были изготовлены и испытаны макетные образцы пропиточного состава типа МП-3 по ОСТ 160.686.052—73 на основе кабельного масла КМ-25 с содержанием 5 % мас. канифоли и 2,5 % мас. полиэтиленового воска низкого давления. Определены вязкость и диэлектрические свойства их составов в исходном состоя-

нии и после теплового старения в течение 300 ч при температуре 120 °С в присутствии медного катализатора по ГОСТ 8463—76. Для сравнения в аналогичных условиях был исследован лабораторный образец пропиточного состава типа МП-3 с сосновой живичной канифолью. Свойства пропиточных составов показаны в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что пропиточные составы с талловой канифолью в исходном состоянии имеют диэлектрические характеристики ниже, чем состав с сосновой живичной канифолью, но соответствуют требованиям ОСТ 160.686.052—73. После теплового старения ρ_v составов с талловой и сосновой живичной канифолью одинаково. По стабилизирующему влиянию на $\operatorname{tg} \delta$ составов при их тепловом старении талловая канифоль уступает сосновой живичной. Первая также обладает меньшей загущающей способностью, чем сосновая живичная канифоль. Так, для получения стандартной вязкости 170 сСт необходимо добавить в кабельное масло КМ-25 на 2—3 % больше талловой, чем сосновой живичной канифоли.

Результаты испытаний дают основание сделать вывод о возможности использования талловой канифоли в качестве загустителя пропиточных составов. Однако талловая канифоль различных предприятий проявляет склонность к кристаллизации в кабельных маслах.

Для устранения склонности к кристаллизации и повышения стабильности диэлектрических свойств талловой канифоли мы провели ее модификацию фумаровой кислотой, в результате образовался канифольно-фумаровый аддукт. Реакцию модификации канифоли проводили при 200 °С. При этом содержащиеся в канифоли абиеиновая, неоабиеиновая и палюстровая кислоты изомеризуются в левопимаровую кислоту, которая и вступает в реакцию конденсации [8].

Наиболее высокое $\rho_v^{110} = 4 \cdot 10^{12}$ Ом·см и наименьший $\operatorname{tg} \delta^{110} = 0,0135$ имел образец канифоли, модифицированной 3 % мас. фумаровой кислоты. Диэлектрические характеристики пропиточного состава МП-3

Таблица 2

Пропиточные составы	Вязкость при температуре 70 °С, сСт	Диэлектрические свойства составов при температуре 100 °С			
		в исходном состоянии		после старения при 120 °С в течение 300 ч	
		$\operatorname{tg} \delta$	$\rho_v \cdot 10^{-11}$, Ом·см	$\operatorname{tg} \delta$	$\rho_v \cdot 10^{-10}$, Ом·см
На основе талловой канифоли:					
ПО «Братский ЛПК»	165	0,0423	3,8	0,3336	6,7
Котласского ЦБК	160	0,0445	3,1	0,3346	6,0
Соломбальского ЦБК	156	0,0473	2,8	0,3385	5,9
На основе сосновой живичной канифоли	183	0,0205	4,0	0,2836	6,8
По требованиям ОСТ 160.686.052—73	Не менее 170	Не более 0,05	Не менее 1,5	—	—

на основе модифицированной талловой канифоли также соответствуют требованиям ОСТ 160.686.052—73 ($\rho_v^{100}=2,9 \times 10^{11}$ Ом·см; $\text{tg } \delta^{100}=0,034$). По газостойкости пропиточный состав МП-3 находится на уровне состава с сосновой живичной канифолью марки «А» 1-го сорта и удовлетворяет требованиям ГОСТ 13003—67 (поглощение газа 0,4 мл за 100 ч испытаний в линейном режиме).

Проведенные исследования позволили разработать технологию получения канифоли модифицированной для кабельной промышленности марки КМТК-3. Расплавленная (130 °С) талловая канифоль из плавильника поступает по трубопроводу (с паровой рубашкой) в реактор. После загрузки канифоли включают мешалку, электрообогрев и медленно, по частям загружают в реактор расчетное количество фумаровой кислоты из расчета 3 % от массы канифоли. Реакционную массу до 200 °С разогревают, возможно интенсивнее. Пары воды с канифольными маслами поступают в холодильник, откуда конденсат направляется в сборник. При достижении реакционной массой в реакторе температуры 200 °С обогрев реактора отключают. Далее продукт посредством вакуума из реактора пережимается в охладитель (с водяной рубашкой), где при перемешивании в течение 15 мин происходит его охлаждение. Затем продукт самотеком поступает в охладители канифоли для окончательного охлаждения и в виде пленки затаривается.

По разработанной технологии на Вологодском лесохимическом заводе была выработана опытно-промышленная партия КМТК-3. Для ее получения использовали талловую канифоль марки «А» 1-го сорта ПО «Братский ЛПК». Пропиточный состав ПМ-3, в котором применялась канифоль марки КМТК-3, был всесторонне испытан во ВНИИ кабельной промышлен-

ности, в ПО «Москабель» и на Камском кабельном заводе. Диэлектрические свойства пропиточных составов превышают требования ОСТ 160.686.052—73. Так, состав имеет $\rho_v^{100}=3,3 \cdot 10^{11}$ Ом·см, $\text{tg } \delta^{100}=0,0386$. После старения при 120 °С в течение 300 ч (в присутствии катализатора — меди) ρ_v^{100} и $\text{tg } \delta^{100}$ состава соответствуют требованиям кабельной промышленности на этот продукт ($\rho_v^{100}=1,6 \cdot 10^{11}$ Ом·см; $\text{tg } \delta^{100}=0,1750$). Газостойкость пропиточного состава также удовлетворительная (поглощение газа 0,45 мл за 100 ч при испытаниях в линейном режиме).

Силовые кабели марок ААБ и ААШВ, изготовленные с применением опытно-промышленной партии пропиточного состава МП-3, успешно прошли производственные испытания.

Выводы

1. Талловая канифоль по сравнению с листовничной, еловой и экстракционной наиболее близка по химическому составу и значениям ρ_v и $\text{tg } \delta$ к сосновой живичной канифоли.

2. Талловая канифоль ПО «Братский ЛПК» содержит на 1,7 и 2 % больше смоляных и на 1,8 и 2,5 % меньше жирных кислот, чем талловая канифоль Котласского и Соломбальского комбинатов.

3. Вследствие выявленной особенности ее химического состава талловая канифоль ПО «Братский ЛПК» обладает наиболее высокими электроизоляционными свойствами.

4. Наилучшие электрические характеристики — наиболее высокое ρ_v и наименьший $\text{tg } \delta$ — имеет талловая канифоль, модифицированная фумаровой кислотой. Разработана технология получения этой канифоли — КМТК-3. На Вологодском лесохимическом заводе выпущена ее опытно-промышленная партия.

5. Диэлектрические свойства пропиточных составов на основе КМТК-3 превышают требования ОСТ 160.686.052—73 на эти продукты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поляков П. П. Состояние и перспективы развития производства канифоли и скипидара // Химия древесины.— 1983.— № 4.— С. 5—11.
2. Шляшинский Р. Г., Ударов Б. Г., Ключев А. Ю. Электроизоляционные свойства различных видов канифоли и пропиточных составов на их основе // Гидролизная и лесохимическая пром-сть.— 1983.— № 3.— С. 21—22.
3. Зависимость электроизоляционных свойств канифоли от содержания абиебиновых и дегидроабиебиновых кислот / Р. Г. Шляшинский, В. Г. Казушик, Б. Г. Ударов, Г. К. Хромова // Там же.— 1980.— № 2.— С. 10—11.
4. Изменение электроизоляционных и других свойств канифоли при ее хранении / И. И. Бардышев, Р. Г. Шляшинский, В. Г. Казушик, А. Н. Булгаков // Там же.— 1973.— № 6.— С. 11—12.
5. Бардышев И. И., Шляшинский Р. Г., Казушик В. Г. Влияние нейтральных веществ на свойства канифоли // Там же.— 1974.— № 4.— С. 14—15.
6. Шляшинский Р. Г., Казушик В. Г., Ключев А. Ю. Воздействие жирных кислот на электроизоляционные и другие свойства канифоли // Там же.— 1984.— № 2.— С. 9—10.
7. О составе и электроизоляционных свойствах талловой канифоли, вырабатываемой на разных ЦБК / Р. Г. Шляшинский, Б. Д. Богомолов, А. Ю. Ключев, Б. Г. Ударов // Лесной журнал.— 1985.— № 3.— С. 90—93.
8. Жильников В. И., Хлопотунов Г. Ф. Модифицированная канифоль.— М.: Лесная пром-сть, 1968.— С. 110.

УДК 676.164.085.2.06:547.29

Термическое разложение олеиновой кислоты в отсутствие кислорода

А. Н. ТРОФИМОВ, Б. С. ЗМАЧИНСКИЙ, В. А. ЧУПРОВА, Л. В. ЛОБАНОВА, А. М. ЧАЩИН, В. В. БУДЫЛИНА, ЦНЛХИ

Изучение поведения ненасыщенных жирных кислот при высоких температурах представляет большой практический интерес для целей разделения их, в частности для ректификации таллового масла. Известно, что при нагревании ненасыщенных кислот протекают реакции изомеризации, димеризации, диспропорционирования, декарбонилирования и др. Несмотря на то, что выполнен ряд работ по изучению этих процессов, кинетика и механизм термических превращений основного компонента жирных кислот таллового масла — олеиновой кислоты в условиях процесса ректификации таллового масла до конца не выяснены.

Из дериватограммы (в инертной атмосфере) термически обработанного образца олеиновой кислоты видно (рис. 1), что заметное уменьшение массы начинается лишь с температуры выше 200 °С, а максимум скорости разложения приходится на 370 °С; наибольшие экзотермические эффекты характерны для температур выше

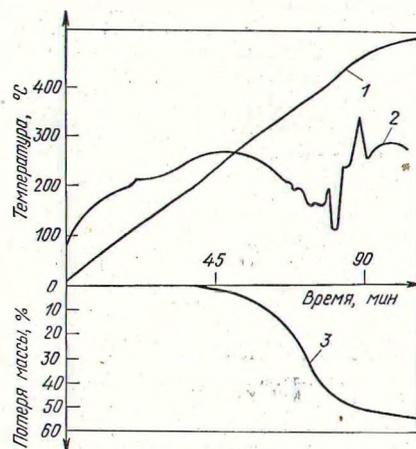


Рис. 1. Термограмма олеиновой кислоты: 1 — кривая нагревания; 2 — дифференциальная кривая; 3 — кривая потери массы

300 °С. Однако известно, что в процессе ректификации наблюдаются существенные потери ненасыщенных жирных кислот.

В данной работе рассмотрено поведение олеиновой кислоты при термообработке в условиях, близких к условиям ректификации таллового масла и максимально исключающих контакт с кислородом воздуха. Методика получения и характеристика исходной олеиновой кислоты, применяемой для экспериментов, описаны в предыдущей работе [1]. Термическое разложение олеиновой кислоты при температурах 225, 250 и 275 °С изучали двумя методами — в запаянных ампулах и в модифицированном эбуллиометре Свенто-славского (рис. 2) при кипении в вакууме. Конструкция эбуллиометра и система поддержания постоянного вакуума в нем (рис. 3) обеспечивали устойчивое, интенсивное кипение продукта без местных перегревов, хорошее перемешивание. Для предотвращения контакта продукта с кислородом воздуха перед опытом ампулы и