

РЕФЕРАТ

Отчет 86 с., 10 рис., 12 табл., 57 источн., 1 прил.

КАНИФОЛЬ, ОКИСЛЕНИЕ, ТЕРМОДЕСТРУКЦИЯ, СМОЛЯНЫЕ КИСЛОТЫ, КАТИОНЫ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ, ОКСИКИСЛОТЫ, БУМАГА, КАРТОН, ГИДРОФОБНОСТЬ, ПЕЧАТНЫЕ СВОЙСТВА

Объект исследования – окисленные смоляные кислоты канифоли, полученные в процессе термоокислительной деструкции в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности, и изготовленные с их использованием образцы клееных и мелованных видов бумаги и картона.

Цель исследования – изучение процессов, происходящих при термоокислительной деструкции смоляных кислот канифоли в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности, и установление закономерностей их влияния на физико-химические и проклеивающие свойства полученных продуктов, применяемых в технологии клееных и мелованных видов бумаги и картона

Предмет исследования – комплекс взаимосвязанных процессов, основанных на получении канифольных дисперсий, отличающихся содержанием окисленных смоляных кислот, и последующем применении их в технологии клееных и мелованных видов бумаги и картона.

Установлено, что присутствие кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности (Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+}) приводит к увеличению скорости всех происходящих процессов при термоокислении, что отражается на физико-химических свойствах окисленной канифоли. Так, показатели кислотного числа уменьшаются на 15–21 мг КОН/г, содержание окисленных веществ возрастает в 3,3 раза в сравнении с исходной канифолью. Заметно ухудшились показатели цветности, полученные образцы по показателям шкалы цветности соответствуют канифоли II сорта. Установлено, что при проведении глубокой термоокислительной деструкции смоляных кислот канифоли при температуре 300°C в течение 5 ч деструкция канифоли составляет 42,6 %.

Предложенные основные принципы концепции механизма частичной деструкции смоляных кислот в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности объясняют снижение физико-химических свойств окисленной канифоли за счет образования неустойчивых пероксидных и гидропероксидных соединений. Последние разлагаются с образованием вторичных продуктов окисления, представляющих собой оксикислоты с низкой, средней и высокой степенью окисления.

Установлено, что канифоль, подвергшаяся термоокислению при температуре 200°C на протяжении 10 ч и менее в присутствии кислорода воздуха и 0,1 % мас. катионов Co^{2+} , содержит не более 19,96 % окисленных веществ и имеет кислотное число не менее 153 мг КОН/г. Ее гидрофобизирующие свойства сопоставимы свойствам исходной (модельной) канифоли, поскольку впитываемость при одностороннем смачивании клееных образцов бумаги

и картона не превышает 30 г/м^2 . Последующее одностороннее мелование их поверхности позволяет обеспечить бумаге и картону регламентируемый комплекс показателей, характеризующий их печатные свойства благодаря тому, что 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).

ВВЕДЕНИЕ

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. Используемая канифоль и продукты модификации ее смоляных кислот относятся к многотоннажным продуктам.

Химический состав канифоли оказывает существенное влияние на ее физико-химические свойства и область применения.

Целлюлозно-бумажная промышленность является одним из крупнейших потребителей канифоли (живичной, талловой и экстракционной) различных марок и продуктов ее модификации. К основным ее компонентам 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. Содержание смоляных кислот изменяется от 75 до 95 % в зависимости от вида канифоли.

В технологии клееных видов бумаги и картона канифоль используют в виде нейтральных и высокосмоляных дисперсий. Они отличаются степенью нейтрализации карбоксильных групп, присутствующих в структуре смоляных кислот. Улучшению потребительских свойств и расширению области применения клееных видов бумаги и картона способствует мелование их поверхности. 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 и каталитических соединений. 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.

Отрицательные свойства канифоли вынуждают большинство ее потребителей использовать это ценное вещество в виде производных, к числу которых относятся эфиры, амиды, имиды, резинаты и т. д. Негативные свойства канифоли усиливает, по нашему мнению, способность ее смоляных кислот подвергаться термоокислительной деструкции в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности, к числу которых относятся кобальт Co^{2+} , железо Fe^{2+} , никель Ni^{2+} , марганец Mn^{2+} и хром Cr^{3+} . Основными причинами попадания их в реакционную смесь являются, во-первых, используемые производственные воды (содержат соли временной и постоянной жесткости) и, во-вторых, десорбция из поверхностных слоев (стенок) оборудования и трубопроводов (изготовлены из различных видов легированной стали). Во втором случае количество катионов металлов пере-

менной валентности является незначительным. Однако их присутствие в реакционной смеси изменяет структуру и свойства смоляных кислот из-за протекающего процесса термоокислительной деструкции, усиливающейся в присутствии кислорода воздуха.

В настоящее время в научной и технической литературе отсутствует информация о влиянии продуктов термоокислительной деструкции смоляных кислот, протекающей в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности, на состав и физико-химические свойства канифоли и получаемых из нее проклеивающих дисперсий. Это не позволяет оценить влияние окисленных смоляных кислот на процессы гидрофобизации и мелования бумаги и картона.

Процесс гидрофобизации бумаги и картона начинается в бумажной массе и завершается в сушильной части бумагоделательной (картоноделательной) машины. Образованию проклеивающих комплексов способствуют коллоидно-химические взаимодействия, протекающие между отрицательно заряженными частицами дисперсной фазы проклеивающей дисперсии и положительно заряженными формами гидроксосоединениями алюминия, введенными в бумажную массу с раствором электролита. Такие комплексы являются положительно заряженными. Сначала они адсорбируются на поверхности отрицательно заряженных волокон, присутствующих в бумажной массе. После формирования из проклеенной бумажной массы структуры бумаги и картона влажное полотно подвергают прессованию и сушке. В сушильной части бумагоделательной (картоноделательной) машины происходит плавление и спекание проклеивающих комплексов, благодаря чему они формируют на поверхности волокон гидрофобную пленку. Эффективность процесса гидрофобизации бумаги и картона зависит от многих технологических факторов. Однако малоизученными остаются вопросы, связанные с влиянием окисленных смоляных кислот, образующихся в процессе получения проклеивающих дисперсий, на свойства клееных видов бумаги и картона.

Процесс мелования клееных видов бумаги и картона основан на адгезионных взаимодействиях, протекающих между гидрофобной поверхностью бумаги (картона) с компонентами нанесенной меловальной пасты. Характер и эффективность этих взаимодействий зависят преимущественно от химического состава, однородности и толщины гидрофобной пленки, сформированной на поверхности волокон. При этом важную роль играют состав и свойства проклеивающих комплексов, сформированных из смоляных кислот канифоли (неокисленных и окисленных). Последние нейтрализуют (полностью или частично) едким натром для получения проклеивающих дисперсий (нейтральных или высокосмоляных), применяемых для проклейки бумажных масс и последующего получения из них широкого ассортимента клееных видов бумаги и картона.

Поэтому научный и практический интерес представляет информация о динамике накопления окисленных смоляных кислот, образующихся в процессе получения канифольных дисперсий, и их влиянии на свойства клееных и мелованных видов бумаги и картона. Отсутствие этой информации обуславливает актуальность настоящей работы.