

В. И. ЖИЛЬНИКОВ, Г. Ф. ХЛОПОТУНОВ

# МОДИФИЦИРОВАННАЯ КАНИФОЛЬ



## ВВЕДЕНИЕ

Предусмотренное пятилетними планами ускоренное развитие химии и ее успешное вторжение во все отрасли промышленности, строительства и сельского хозяйства привело также к быстрому развитию лесохимических производств.

Увеличение выпуска продукции лесохимии создает благоприятные условия для разработки новых видов химической продукции. Развитие промышленности, перерабатывающей лесохимические продукты, в свою очередь создает стимул для научной и инженерной деятельности по развитию производства новых видов лесохимических продуктов. База для развития лесохимических производств в нашей стране очень обширна, так как Советский Союз располагает  $\frac{1}{4}$  лесных ресурсов мира.

Постановлением ЦК КПСС и Совета Министров СССР о развитии лесозаготовительной промышленности намечено довести объем вывозки древесины к концу пятилетки 1966—1970 гг. до 350—365 млн. м<sup>3</sup>. Однако главным источником получения лесохимической продукции должна служить не древесина, а неиспользуемые отходы лесозаготовок деревообрабатывающей промышленности и сельскохозяйственного производства. Лесохимики должны получать из древесины во все возрастающем количестве спирты, уксусную кислоту, углекислый газ, фурфурол, кормовые дрожжи и другие необходимые нашему народному хозяйству продукты.

Среди продуктов лесохимической промышленности особое место занимает канифоль. Она находит широкое применение в бумажной, мыловаренной, лакокрасочной промышленности, в электротехнике, в производстве синтетического каучука, шин и других резиновых изделий. Несмотря на то, что выработка канифоли и канифольных продуктов приближалась в 1966 г. к 200 тыс. т, а за пятилетку их производство должно быть увеличено в 1,5 раза, канифоль пока остается остродефицитным продуктом.

Диспропорция между получением и потреблением канифоли может быть ликвидирована путем ускоренного развития производства экстракционной и талловой канифоли. Планами текущей пятилетки предусматривается увеличить выработку живичной канифоли лишь на 25%, а экстракционной и талловой канифоли — в несколько раз.

Качество нашей живичной канифоли находится на уровне мировых стандартов и даже превосходит многие зарубежные образцы. Экстракционная же и талловая канифоль у нас только осваиваются. Работники лесохимической промышленности должны приложить еще много внимания и труда, чтобы эти виды канифоли стали полноценными продуктами. Однако одним увеличением выработки канифоли все вопросы ее использования еще не решаются.

Товарная канифоль в том виде, в каком она выпускается на рынок, не может полностью удовлетворить современные требования различных отраслей промышленности. Многие свойства

канифоли являются весьма нежелательными, например склонность ее к кристаллизации, легкая окисляемость кислородом воздуха, хрупкость, низкая температура размягчения, влагоемкость, химическая нестойкость и кислотный характер. Вследствие своей химической активности, обычная товарная канифоль неприменима в качестве эмульгатора в процессе получения синтетических каучуков. Поэтому в последнее время химики всего мира большое внимание уделяют вопросу облагораживания канифоли, т. е. ликвидации этих отрицательных свойств.

Процессы вторичной переработки канифоли, позволяющие повысить химическую стойкость и придать ей ряд новых полезных свойств, называют модификацией канифоли. Применение модифицированной канифоли в любой отрасли промышленности во всех случаях улучшает качество выпускаемой продукции и повышает ее долговечность. Это должно в свою очередь привести к экономии значительных количеств канифоли и благоприятно сказаться на ее балансе в стране.

Модифицирование канифоли позволяет применить ее в промышленности синтетических каучуков не только в качестве очень выгодного и эффективного эмульгатора в процессе полимеризации, но и значительно улучшить качество резиновых изделий. Модифицированная канифоль придает резиновым изделиям очень нужные им свойства, такие как клейкость, пониженное теплообразование при нагрузках, сопротивление истиранию, разрастанию порезов и др. В результате приобретения этих свойств значительно повышается качество шин.

Необходимость перевода производства синтетического каучука на канифольный эмульгатор заставила работников этой промышленности заняться вопросами модифицирования канифоли. Были разработаны промышленные способы гидрирования и диспропорционирования канифоли. Последний способ нашел широкое распространение в производстве синтетического каучука.

Производство модифицированной канифоли должно быть сосредоточено на лесохимических предприятиях и должно развиваться на основе комплексного использования сырья и организации крупнотоннажного производства с применением передовой технологии. Заводы синтетического каучука должны быть избавлены от несвойственной им работы по утилизации отходов производства, которые являются тормозом на пути повышения качества модифицированной канифоли. Концентрация ее производства на специализированных предприятиях также значительно снизит себестоимость продукции.

За рубежом модифицированная канифоль уже давно получила широкое распространение, например в США в 1961 г. 85% полученной канифоли подвергалось вторичной переработке непосредственно на канифольно-скипидарных предприятиях.

В нашей стране за последние годы также довольно широко проведены исследования по вторичной переработке канифоли и

скипидара ЦНИЛХИ, институтом физико-органической химии АН БССР, Лесотехнической Академией им. С. М. Кирова, институтом химии древесины АН Латвийской ССР, Уральским и Архангельским лесотехническими институтами и другими научно-исследовательскими организациями.

У нас разработаны методы получения некоторых модифицированных и синтетических продуктов на основе канифоли и скипидара. К ним относится способ осветления экстракционной канифоли жидкими и твердыми сорбентами, метод диспропорционирования живичной и экстракционной канифоли, непрерывный метод полимеризации живичной канифоли и получение на ее основе резинатов для производства типографских красок. Разработана технология получения некоторых аддуктов и эфиров канифоли и скипидара, а на их основе — новых высококачественных лаков. Найден способ получения клеев для проклейки бумаги непосредственно из малеинизированной живицы. Осваивается технология непрерывного гидрирования канифоли и скипидара.

Все вновь разработанные процессы проходят испытания в полупроизводственных условиях и передаются проектным организациям. Лесохимические производства, в том числе производства канифоли, обстоятельно освещены в книге «Химическая технология древесины» [1], написанной группой сотрудников Ленинградской лесотехнической Академии им. С. М. Кирова, в монографии «Побочные продукты сульфатно-целлюлозного производства» [2], авторы Б. Д. Богомоллов и А. А. Соколова и, наконец, в работе В. Зандерманна «Природные смолы, скипидары, талловое масло» (перевод с немецкого) [3] и др. В книге Зандерманна собран и обобщен большой материал по химии и технологии лесохимических производств, но вопросы модифицирования канифоли освещены очень кратко. В ней ничего не сказано также о работах советских ученых и достижениях лесохимической промышленности СССР.

В данной книге приведены краткие сведения о химическом составе и свойствах канифоли, а также о состоянии ее производства в нашей стране и за ее пределами. Основное внимание уделено работам, проведенным за рубежом и в нашей стране в области модифицирования канифоли и ее использования.

Книга предназначена для работников лесохимической и бумажной промышленности, а также для лиц, связанных с производством эмульсионных синтетических каучуков и латексов. Она может служить также учебным пособием для студентов соответствующих учебных заведений и представляет некоторый интерес для работников, занятых в тех отраслях народного хозяйства, где применяется канифоль.

# Глава 1

## КАНИФОЛЬ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

### ВИДЫ КАНИФОЛИ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

#### Живичная канифоль

Живичную канифоль можно получить из сосны, лиственницы, ели, пихты и кедра. Но главным поставщиком канифоли является сосна. Сок, стекающий из надрезов на живом дереве хвойной породы в подвешенные стаканчики, называется живицей. Она представляет собой светлую липкую, вязкую жидкость. При современных методах с одного дерева удается собрать до 1 кг живицы за сезон. Живицу можно рассматривать как раствор смоляных кислот в жидкой смеси терпенов. Свежая, только что вытекшая из дерева живица, содержит скипидара до 30—35%. На воздухе скипидар испаряется, смоляные кислоты выкристаллизовываются, окисляются, и живица превращается в малоподвижную белую массу, со временем высыхающую. Эта масса называется баррасом, из него получают канифоль более низкого качества (табл. 1).

Живичную канифоль можно получить из сосны, лиственницы, ели, пихты и кедра. Но главным поставщиком канифоли является сосна. Сок, стекающий из надрезов на живом

Таблица 1

Средний состав живицы и барраса (%)

| Составные части                                   | Живица<br>сосновая | Баррас<br>сосновый |
|---|--------------------|--------------------|
| Канифоль . . . . .                                | 75                 | 82                 |
| Скипидар . . . . .                                | 18                 | 7                  |
| Вода, не более . . . . .                          | 5,5                | 6                  |
| Механические примеси (сор),<br>не более . . . . . | 1,5                | 5                  |

Таблица 2

Применение канифоли в различных производствах

| Область применения                                     | Удельный вес, % |         |
|--|-----------------|---------|
|  | 1958 г.         | 1965 г. |
| Мыловарение . . . . .                                  | 42,3            | 24,6    |
| Бумага и картон . . . . .                              | 17,4            | 24,0    |
| Химическая промышленность . . . . .                    | 8,0             | 23,4    |
| Синтетический каучук . . . . .                         | —               | 13,6    |
| Производство шин и резинотехнических изделий . . . . . | 3,6             | 6,32    |
| Производство кабельной массы . . . . .                 | 2,5             | 3,28    |
| Заменители кожи . . . . .                              | 4,2             | 3,75    |
| Сургучная смолка . . . . .                             | 5,8             | 4,22    |
| Производство креолина . . . . .                        | 4,65            | 3,28    |
| Прочие потребители . . . . .                           | 15,15           | 13,47   |

Если живицу очистить от сора и освободить от воды, а затем подвергнуть перегонке под вакуумом или с водяным паром, скипидар, как вещество легколетучее, отгонится. Остаток же при нагревании его до 160—170° сплавляется и уваривается, образуя канифоль — аморфную смесь смоляных кислот с неомыляемыми веществами. Из 1 т живицы получают около 750 кг канифоли и 170 кг терпентинного масла (скипидара).

В настоящее время канифоль живичная имеет широкий круг потребителей и применяется более чем в 70 видах производства (табл. 2).

### **Экстракционная канифоль**

Кроме живицы, сырьем для производства канифольно-скипидарных продуктов служит смолистая древесина пней и корней сосновых деревьев, называемая пневым осмолем. Для производства экстракционной канифоли осмол «созревает» в течение длительного времени, поэтому его заготавливают спустя 10—15 лет после рубки насаждений. За этот период в ядровой части пней и корней накапливаются смолистые вещества. В последнее время разработаны методы извлечения смолистых веществ из свежих пней, т. е. вскоре после рубки дерева. Использование такого сырья для получения экстракционной канифоли имеет промышленное значение, несмотря на то, что в этом случае выход экстракционной канифоли понижается.

Получение экстракционной канифоли начинается с извлечения пней из земли и их очистки. Очищенные пни и их корни направляют на рубительные машины, где их перерабатывают в щепу. Смолистые вещества из щепы извлекают растворением. Затем после удаления растворителя идет процесс разделения этих веществ на скипидар, масла и канифоль. На отечественных и зарубежных канифольно-экстракционных заводах в качестве растворителя применяют бензин. Отечественные канифольно-экстракционные заводы выпускают канифоль, скипидар, сосновое флотационное масло, окисленную смолу, абиетиновую смолу.

Из 1 скл. м<sup>3</sup> осмола выход канифоли составляет 43—46,5, скипидара 12—13, флотационного масла 2,6—3 кг. В отработанной щепе остается канифоли 6,9—4,4, летучих 1,5—0,5%. Себестоимость экстракционной канифоли в 2,5 раза ниже живичной.

### **Талловая канифоль**

Этот вид канифоли получают в качестве побочного продукта при выработке сульфатной целлюлозы. Древесную щепу обрабатывают около 4—6 ч при температуре 170—175° раствором едкого натра в смеси с сернистым натрием. Смоляные и жирные кислоты, которых содержится в древесине в количестве 1—5%, а вместе с ними и небольшое количество

неомыляемых веществ, переходят в раствор в виде мыла, а летучие терпены легко улавливаются в виде сырого сульфатного скипидара. После отделения от щелока сульфатное мыло обрабатывают серной кислотой, в результате чего выделяется талловое масло. Выход таллового масла-сырца составляет около 50% от используемого сульфатного мыла. На 1 т целлюлозы из сосновой древесины выход сырого сульфатного мыла может достигать 100 кг.

Выход и состав сульфатного мыла непостоянны и зависят от породы древесины, времени заготовки, условий хранения и транспортировки древесины, а также от технологического режима варки целлюлозы. Содержание воды в мыле достигает 35—50%. Нейтральных веществ в пересчете на сумму смолистых содержится 10—15%, жирных кислот не менее 30%, смоляных кислот до 60%. Жирные кислоты таллового масла состоят главным образом из олеиновой и линолевой и некоторого количества линоленовой и пальмитиновой кислот. Из растительных стеринов в нейтральной фракции в свободном состоянии или в виде эфиров жирных кислот присутствует  $\beta$ -ситостерин. Талловое масло в сыром виде почти не находит применения из-за темного цвета и дурного запаха. Чтобы устранить эти отрицательные качества, производят перегонку или сернокислотную очистку таллового масла в бензиновом растворе. Если требуется устранить темную окраску масла, пользуются отбеливающими средствами, например гидросульфитом натрия, формальдегидом, перекисью водорода, двуокисью хлора.

В США широко применяют фульфурольный способ очистки и очистку адсорбирующими средствами. Разделение таллового масла на основные компоненты проводят различными способами:

1) фракционным растворением щелочных мыл смоляных кислот в органических растворителях; 2) частичной этерификацией (смоляные кислоты не этерифицируются в присутствии минеральной кислоты и алифатических спиртов, в то время как жирные кислоты подвергаются этерификации); 3) охлаждением, или вымораживанием.

Разделение таллового масла этими методами лучше достигается после его гидрирования. Однако самым распространенным способом разделения таллового масла является его дистилляция. При этом нужно учитывать, что если талловое масло длительное время нагревать до температуры 250° и выше, смоляные кислоты отщепляют углекислоту и переходят в смоляные масла. При тех же условиях ненасыщенные жирные кислоты типа линолевой полимеризуются, а некоторые спирты могут отщеплять воду. Следовательно, дистиллировать талловое масло нужно по возможности быстро. В промышленных условиях талловое масло пропускают через перегонную колонну за 15 мин. Для этого давление в колонне должно быть минимальным (не более 5 мм). Перепад давления по высоте колонны должен быть незначительным.

При выборе того или иного метода дистилляции требуется подходить индивидуально в зависимости от условий, имеющихся на

данном предприятии. Конструкции дистилляционных аппаратов очень многообразны и различны по своему оформлению. Промышленные дистилляционные установки хорошо и подробно описаны в книгах В. Зандерманна и Б. Д. Богомолова, А. А. Соколовой.

Талловая канифоль самая дешевая из всех рассмотренных видов канифоли. Значительные исследовательские работы по использованию таллового масла проводят зарубежные фирмы Швеции, Финляндии, ФРГ, США, Канады, а также социалистические страны (Польша, Чехословакия и др.).

### ХАРАКТЕРИСТИКА И СОСТАВ КАНИФОЛИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ

Качественный состав смоляных кислот различных видов канифоли практически одинаков.

Количественные же соотношения между смоляными и жирными кислотами, а также содержанием в них неомыляемых продуктов имеют различия (табл. 3).

Таблица 3

Состав различных видов канифоли

| Наименование продукта             | Кислоты, % |        | Нейтральные продукты |
|-----------------------------------|------------|--------|----------------------|
|                                   | смоляные   | жирные |                      |
| Живичная канифоль . . . . .       | 94         | —      | 6                    |
| Экстракционная канифоль . . . . . | 75         | 17     | 8                    |
| Талловая канифоль . . . . .       | 91         | 5      | 4                    |
| Талловое масло . . . . .          | 45         | 41     | 14                   |

Возросший интерес к канифоли и особенно к модифицированной привел к росту объема ее производства и к повышенному спросу на вторичные продукты канифоли на международном рынке.

В нашей стране на ближайшие годы производство живичной канифоли будет оставаться доминирующим. В дальнейшем объем производства канифоли экстракционной и талловой, а также канифоли из свежего осмола будет значительно увеличен.

Экстракционная канифоль имеет темный цвет и по своим физико-химическим показателям хуже живичной, что ограничивает ее применение в некоторых отраслях промышленности. Поэтому разработаны методы и проектируются установки для осветления экстракционной канифоли.

В США с целью повышения качества экстракционной канифоли и для получения высших ее сортов применяют облагораживание сырой канифоли фуллеровой землей или проводят селективную очистку фурфуролом, используя его способность адсорбировать на своей поверхности красящие вещества.

По своему строению смоляные кислоты канифоли относятся к дитерпеновым карбоновым кислотам. Смоляными кислотами



называют группу различных одноосновных кислот с двойными сопряженными связями в кольцах. Трудность изучения смоляных кислот объясняется способностью их при нагревании и под действием кислот легко изомеризоваться. Разделение смоляных кислот является очень сложной и трудоемкой операцией. Трудности разделения изомерных кислот часто приводили ученых к ошибкам при определении индивидуальности смоляных кислот.

Первые попытки классифицировать смоляные кислоты были сделаны в 1904 г. Классоном и Келлером и дополнены в 1910 г. Келлером. В 1926 г. Аскан предложил классификацию смоляных кислот, по которой он разделил их на первичные и вторичные. К первичным он отнес кислоты, находящиеся в живице, ко вторичным — калафоновые и сильвиновые кислоты, образующиеся в процессе ее переработки. В номенклатуру смоляных кислот, разработанную Асканом, вносили дополнения В. В. Шкателов, В. Н. Крестинский и др.

В последующие годы изучению строения смоляных кислот было уделено много внимания как в нашей стране, так и за рубежом. В результате изучения состава живицы и канифоли в классическую схему Аскана были внесены существенные дополнения и изменения. В связи с тем, что в довоенные годы были еще мало доступны современные методы анализов (спектрофотометрический, хроматографический и др.), то о чистоте выделенных препаратов судили главным образом по удельному вращению и плоскости поляризации света, что приводило к ошибочным результатам.

В настоящее время вопрос о составе смоляных кислот живицы и канифоли выяснен довольно подробно. Необходимо прежде всего разобраться в смоляных кислотах живицы, так как они являются природными, немодифицированными кислотами и, за небольшим исключением, входят составной частью в канифоль. Изучению смоляных кислот живицы посвящено много работ. Внимание ученых привлекал вопрос о составе кислот в том виде, в котором они выделяются деревом. В табл. За приведены данные по содержанию различных смоляных кислот в живице сосны французской, американской и русской.

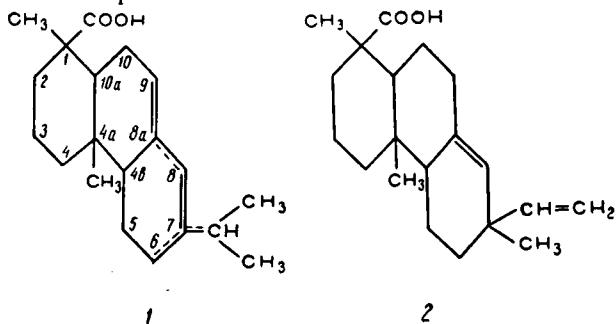
Состав смоляных кислот живицы, %

Таблица За

| Название кислот               | И. И. Бардышев СССР [4, 5, 6] | Р. Ломбар Франция [7] | Г. Гаррис США [8] |
|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------------|
| Левопимаровая . . . . .       | 18                            | 35                    | 30—35             |
| Декстропимаровая . . . . .    | } 28                          | 27                    | 8                 |
| Изодекстропимаровая . . . . . |                               |                       |                   |
| Абиетиновая . . . . .         | 13                            | 17                    | 15—20             |
| Неоабиетиновая . . . . .      | 13                            | 21                    | 15—20             |
| Дигидроабиетиновая . . . . .  | } 12                          | —                     | 4                 |
| Дегидроабиетиновая . . . . .  |                               |                       |                   |
| Палюстровая . . . . .         | 16                            | —                     | —                 |

Помимо сосновой живицы отечественные ученые подвергали исследованию живицу пихты. Г. В. Пигулевский и В. Г. Костенко [9] обнаружили в живице пихты 2,5% неоабиетиновой и 5% абиетиновой кислот. При нагревании в процессе переработки на канифоль в сосновой живице протекают существенные изменения. Так, если в живице содержание левопимаровой кислоты составляет 18—35%, то в товарной живичной канифоли количество этой кислоты не превышает нескольких процентов, а иногда и их долей. Это объясняется тем, что при нагревании в процессе отгонки скипидара левопимаровая кислота легко изомеризуется в другие кислоты. Неоабиетиновая кислота в этих условиях изомеризуется в абиетиновую кислоту.

В настоящее время смоляные кислоты живицы и канифоли всех видов принято разделять на два типа — абиетиновый и пимаровый. Кислоты абиетинового типа имеют изопропиловую или изопропилиденовую группу в седьмом положении. При дегидрировании с катализатором (палладий на угле) при 350° они дают ретен. Кислоты же пимарового типа отличаются гемконфигурацией метиловой и виниловой групп в седьмом положении и при дегидрировании дают пимантрен.



1 Кислота абиетинового типа      2 Кислота пимарового типа

Частичное дегидрирование кислот абиетинового типа в мягких условиях заканчивается образованием дегидроабиетиновой кислоты, которая имеет гидроароматическое ядро. С кислотами пимарового типа этого не происходит. Кислоты абиетинового типа имеют две сопряженные двойные связи. Связи же в кислотах пимарового типа не могут быть сопряженными вследствие невозможности образования двойных связей у углеродного атома в седьмом положении.

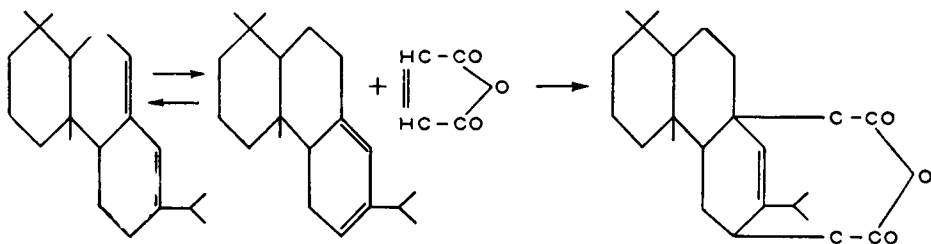
Кислоты абиетинового типа очень чувствительны к воздействию температуры и сильных кислот, а также к окислению атмосферным кислородом. Кислоты пимарового типа относительно устойчивы к этим воздействиям. Кислоты абиетинового типа с двумя двойными связями изомеризуются под воздействием тепла или минеральной кислоты до равновесной смеси, содержащей главным образом абиетиновую кислоту. При этих же условиях они

также подвергаются диспропорционированию с образованием смесей дегидро- и дигидроабиединовой кислот. Две молекулы левопимаровой кислоты дают одну молекулу дегидроабиединовой кислоты и одну молекулу дигидроабиединовой кислоты. В результате в канифоли увеличивается содержание этих кислот по сравнению с содержанием их в живице. Следовательно, во время термической обработки при 150—170° некоторые из кислот с двумя двойными связями (левопимаровая, абиединовая и неоабиединовая) гидрируются до различных степеней, в результате чего увеличивается содержание дигидроабиединовой и тетрагидроабиединовой кислот. Кислоты типа пимаровых (декстропимаровая и изодекстропимаровая) в условиях тепловой обработки остаются по существу неизменными.

Присутствие абиединовой кислоты среди кислот живицы было определено И. И. Бардышевым и Л. И. Уховой с помощью ультрафиолетовых спектров поглощения. Неоабиединовая кислота была выделена из абиединовой кислоты и живичной канифоли, подвергнутых термической изомеризации, а также из живицы путем последовательной фракционной кристаллизации диэтиламинных и бутаноламинных солей.

Содержание левопимаровой кислоты в живице было определено по реакции присоединения малеинового ангидрида (по Дильсу—Альдеру) на холоду.

Три кислоты (левопимаровая, неоабиединовая и абиединовая) составляют фракцию смоляных кислот живицы, реагирующую с малеиновым ангидридом. Фактически же только левопимаровая кислота реагирует с ним вследствие цисконфигурации ее двойных связей в обычных условиях, а абиединовая и неоабиединовая — лишь при нагревании до 200°. Во фракции, не реагирующей с малеиновым ангидридом, находятся четыре кислоты: изодекстропимаровая, декстропимаровая, дегидроабиединовая и дигидроабиединовая. Следует отметить, что смоляные кислоты абиединового типа склонны к реверсии. Ряд ученых, в том числе Л. Ф. Ружичка и В. Н. Крестинский с сотрудниками, наблюдали факт присоединения малеинового ангидрида к абиединовой кислоте и ее эфирам вследствие реверсии абиединовой кислоты в левопимаровую, которая происходит при высоких температурах:



3

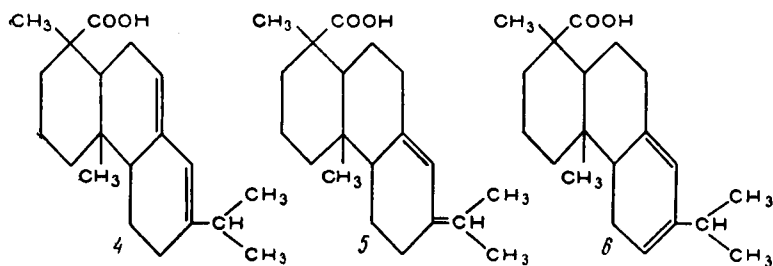
Реверсия абиединовой кислоты в левопимаровую

Г. Ф. Пэйн, разрабатывая технологию органических покрытий, также наблюдал реверсию абиетиновой кислоты в левопимаровую. Гаррис и Сандерсон [8] показали возможность получения неоабиетиновой кислоты из абиетиновой.

Следовательно, в ряду смоляных кислот типа абиетиновой возможны изомерные превращения не только в сторону образования абиетиновой кислоты, но и в обратном направлении. При этом получается как бы колебательное движение двойных связей вокруг узлов при 7-м и 14-м углеродных атомах.

По современным представлениям, смоляные кислоты являются изомерами состава  $C_{20}H_{32}O_2$ , причем их структурные формулы довольно близки, так как все они имеют скелет фенантрена. К абиетиновой группе кислот относятся: абиетиновая, неоабиетиновая, левопимаровая, палюстровая, дегидроабиетиновая, дигидроабиетиновая и тетрагидроабиетиновая. Гидроабиетиновые кислоты отнесены к этой группе условно.

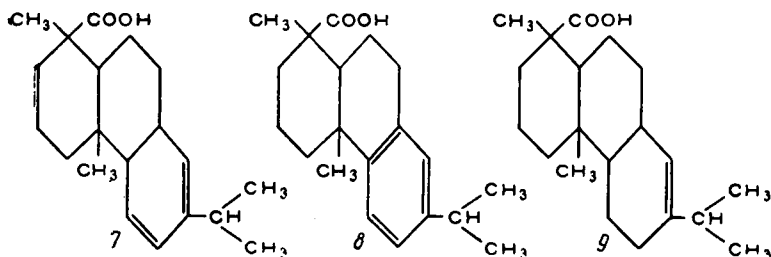
К группе пимаровых относятся декстропимаровая и изодекстропимаровая кислоты, которые являются эписомерами, различающимися лишь конфигурацией боковой цепи у седьмого атома углерода.



Абиетиновая кислота

Неоабиетиновая кислота

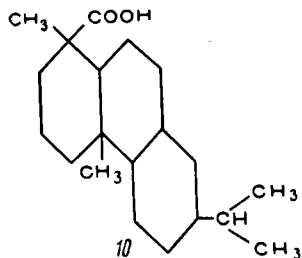
Левопимаровая кислота



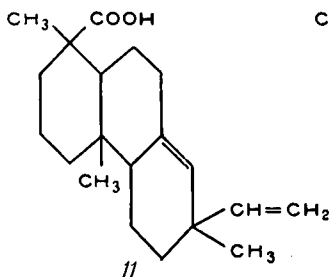
Палюстровая кислота

Дегидроабиетиновая кислота (в зависимости от положения двойной связи в ядре может иметь 4 изомера 20)

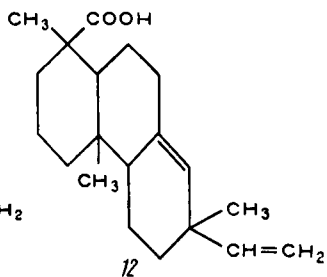
Дигидроабиетиновая кислота



Тетрагидроабиевая кислота (имеет 2 изомера 20)



Декстропимаровая кислота



Изодекстропимаровая кислота

**Абиетиновые кислоты.** Эти кислоты являются основными компонентами всех видов канифоли. Название «абиетиновая кислота» впервые было предложено в 1826 г. Затем препараты абиетиновой кислоты готовили в лабораториях разных стран в течение многих лет. Применяемые тогда методы работы были различны и несовершенны, поэтому и препараты получались неодинаковой степени чистоты и с сильно разняющимися константами. В относительно чистом виде абиетиновая кислота была впервые получена Шульцем в 1917 г. путем кристаллизации канифоли из спирта, по кислотного соляной кислотой.

Б. А. Арбузовым и Л. Ф. Ружичкой (независимо друг от друга) реакцией с малеиновым ангидридом было установлено, что в абиетиновой кислоте имеется сопряженная система двух этиленовых связей. Получением ретена при дегидрировании абиетиновой кислоты с серой было установлено, что в основе ее молекулы лежит фенантреновое кольцо. При гидрировании получают дигидроабиетовую и тетрагидроабиетовую кислоты; при мягком окислении перманганатом калия образуются диоксиабиетовая и тетраоксиабиетовая кислоты. Все это указывает на наличие в молекуле абиетиновой кислоты двух двойных связей.

В 1948 г. Ломбар и Фрей [7] окончательно установили химическое строение абиетиновой кислоты, после того как они разработали надежный способ ее выделения в чистом виде через абиетат пиридина.

Эталон абиетиновой кислоты был подвергнут анализу на спектрофотометре, в результате чего на кривой были получены два изгиба, характерные для абиетиновой кислоты. Ультрафиолетовый спектр поглощения абиетиновой кислоты характеризуется очень резким максимумом при длине волны 241,5 и двумя перегибами при 235 и 250  $\mu\text{m}$ . Приведенные данные подтверждаются исследованием Ломбара и Гарриса [8].

И. И. Бардышев получил абиетиновую кислоту наиболее высокой чистоты после разложения ее многократно перекристаллизованной борниламиновой соли.

**Неоабиетиновая кислота.** Несмотря на то, что неоабиетиновая кислота содержится в большом количестве и в живице, и в канифоли, выделение ее представляет большие трудности. В 1948 г. Гаррисом и Сандерсоном эта кислота впервые выделена из живицы и канифоли по методу фракционной кристаллизации солей кислоты с аминами при многократной замене аминов на последовательных этапах кристаллизации. Неоабиетиновая кислота имела угол вращения  $+159^\circ$ , при дегидрировании дала ретен, поглотила две молекулы водорода при каталитическом гидрировании, а при воздействии минеральных кислот почти количественно изомеризовалась в абиетиновую кислоту.

Г. Гаррис вычислил содержание неоабиетиновой кислоты в живице и установил, что оно составило 15—20% от общего количества смоляных кислот.

Ультрафиолетовый спектр поглощения неоабиетиновой кислоты характеризуется единственным максимумом по длине волны 250  $\mu\text{m}$ .

И. И. Бардышев и Х. А. Черчес неоабиетиновую кислоту нашли в живице ели обыкновенной, а Пигулевский и Костенко [9] — в живице сибирской пихты.

**Левопимаровая кислота.** Выше было сказано, что левопимаровая кислота легко присоединяет малеиновый ангидрид. Эта реакция позволяет количественно определить содержание ее в живице. При гидрировании левопимаровая кислота образует тетрагидропимаровую кислоту, что говорит о наличии в ее молекуле сопряженных двойных связей.

Левопимаровая кислота была впервые получена в 1887 г. Вестербергом, разложившим пимарат натрия соляной кислотой. Двадцать лет спустя присутствие левопимаровой кислоты в живице подтвердил Келлер. Позднее Дюпон и другие исследователи выделили левопимаровую кислоту (в малых количествах) усовершенствованным методом Вестерберга, исключив применение минеральной кислоты для выделения смоляных кислот из пимарата натрия.

С 1939 г. наши исследователи В. Н. Крестинский, Б. А. Арбузов, С. С. Малевская, Н. Ф. Комшилов подробно изучали количественные и качественные соотношения левопимаровой кислоты в живице и канифоли отечественных хвойных пород деревьев. В результате исследования предложена формула строения левопимаровой кислоты.

В 1948 г. Гаррис и Сандерсон подобрали аминбутаноламин, дающий малорастворимый левопимарат, в виде которого можно селективно осаждать левопимаровую кислоту из смеси смоляных кислот. С открытием этого метода, левопимаровая кислота стала доступной широким кругам исследователей. На кривой поглощения ультрафиолетовых лучей левопимаровой кислотой имеется один максимум, соответствующий длине волны 272,5 м $\mu$ . В результате определения количественного содержания левопимаровой кислоты в живице была получена величина порядка 30—35%. Эти данные согласуются с величинами, сообщенными Флеком и Палкиным, а также Зандерманном. По данным последних работ И. И. Бардышева, в канифоли содержится левопимаровой кислоты 0—6%.

**Палюстровая кислота.** Эту кислоту можно выделить кристаллизацией ее этаноламиновой, а затем борниламиновой соли, а также диэтиламиновой соли.

Палюстровая кислота сравнительно легко может быть обнаружена хроматографическим методом. О наличии палюстровой кислоты в живице сосны обыкновенной сообщает и И. И. Бардышев с сотрудниками [10, 11].

**Дегидроабетиновая и дигидроабетиновая кислоты.** Г. С. Гаррис, анализируя фракцию канифоли, не реагирующую с малеиновым ангидридом, по кривой ультрафиолетовой адсорбции, определил присутствие в ней дегидроабетиновой кислоты. Он показал, что в живице содержится до 18% этой кислоты и что она является ее составной частью.

Исследованиями Флека и Палкина определено, что дигидроабетиновая кислота является природной составляющей смоляных кислот живицы.

Присутствие дигидроабетиновой кислоты в смесях смоляных кислот обычно доказывают получением ее кристаллического лактона, образующегося при действии серной кислоты. И. И. Бардышев с сотрудниками [12] дегидроабетиновую и дигидроабетиновую кислоты обнаружил в отечественных образцах сосны. Тетрагидроабетиновая кислота им в кислотной фракции живицы не найдена.

**Пимаровая группа смоляных кислот.** Декстропимаровая кислота была первой выделена в чистом виде Каллиотом. Метод ее получения был затем усовершенствован Вестербергом, Флеком, Палкиным и Ружичкой с сотрудниками. При этом обычно промежуточной стадией являлось образование пимарата натрия, кристаллизующегося при обработке живицы содой. Дигидропроизвод-

ные декстропимаровой кислоты легко получают ее гидрированием на скелетном никелевом катализаторе при обычной температуре. В этих условиях происходит селективное гидрирование виниловой двойной связи.

Дигидродекстропимаровая кислота очень мало растворима в большинстве растворителей и плавится при 249—250°. Поскольку декстропимаровая кислота не содержит сопряженных двойных связей, она не дает характерного спектра поглощения ультрафиолетовых лучей.

Изодекстропимаровая кислота — спутник декстропимаровой кислоты и является ее эписмером; она отличается от последней только стереохимической конфигурацией при седьмом атоме углерода. И. И. Бардышев и др. подтвердили это на пимаровых кислотах, выделенных из отечественной живицы. В 1948 г. Гаррис и Сандерсон впервые получили изодекстропимаровую кислоту, обрабатывая смесь кислот малеиновым ангидридом в бензоле при кипении, в присутствии соляной кислоты. Свойства этой кислоты во многом похожи на свойства декстропимаровой кислоты. Разделение этих кислот представляет большие трудности.

Изучая смоляные кислоты отечественных хвойных пород, В. Н. Крестинский и М. Ф. Комшилов определили строение декстропимаровой кислоты. Они установили, что в зависимости от вида хвойных содержание в живице суммы декстро- и изодекстропимаровой кислот колеблется от 10 до 18%.

Н. К. Каштанов и В. А. Пентегова выделили декстропимаровую и изодекстропимаровую кислоты из живицы сибирского кедра. В лаборатории химии терпенов и смоляных кислот института физико-органической химии АН БССР был изучен химический состав смесей смоляных кислот, полученных из живицы важнейших хвойных пород, произрастающих в пределах СССР. Было показано, что кроме левопимаровой и декстропимаровой кислот живица сосны обыкновенной содержит абетиновую, неоабетиновую [38], палюстровую, изодекстропимаровую, дигидро- и дегидроабетиновую кислоты, а также две смоляные кислоты неустановленного строения.

На основании исследований, проведенных институтом [13], составлена таблица констант наиболее чистых образцов смоляных кислот, выделенных из живицы отечественных хвойных (табл. 4).

Качественный состав смесей смоляных кислот, содержащихся в живице отечественных хвойных, одинаков. Но по количеству смоляных кислот, содержащихся в живице различных хвойных, они довольно сильно различаются. Это различие еще резче проявляется, если сравнить состав живицы и получаемой из нее канифоли. Значительное изменение происходит в результате склонности левопимаровой и палюстровой кислот к изомеризационным превращениям под действием температуры во время варки канифоли (табл. 5).



Физические константы смоляных кислот

| Кислоты                       | Температура плавления, °С | [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>20</sup><br>(спирт)<br>градус | Характеристика Уф-спектра   |                                  |
|-------------------------------|---------------------------|--|-----------------------------|----------------------------------|
|                               |                           |  | макс. $\lambda_{\text{мт}}$ | коэффициент удельного поглощения |
| Палюстровая . . . . .         | 163—164                   | -70,6  | 266                         | 29,3                             |
| Декстропимаровая . . . . .    | 219                       | +82,5  | 220                         | —                                |
| Изодекстропимаровая . . . . . | 162—174                   | 0,0  | 220                         | —                                |
| Абиетиновая . . . . .         | 174—175                   | -111,5   | 241                         | 79,2                             |
| Левопимаровая . . . . .       | 151—152                   | -288   | 272,5                       | 19,6                             |
| Неоабиетиновая . . . . .      | 178—179                   | +176,5   | 250                         | 80,5                             |
| Дегидроабиетиновая . . . . .  | 171—172,5                 | +63,5  | 268                         | 2,1; 2,4                         |

Таблица 5

Количественный состав смеси смоляных кислот различных видов канифолей (по И. И. Бардышеву [14])

| Вид канифоли   | Состав кислоты, % |                |             |                  |               |                    |
|--|-------------------|----------------|-------------|------------------|---------------|--------------------|
|  | абиетиновая       | неоабиетиновая | палюстровая | декстропимаровая | левопимаровая | дегидроабиетиновая |
| Живичная сосновая                                    | 43                | 9              | 24          | 18               | 1             | 5                  |
| » еловая   | 33                | 11             | 19          | 13               | 5             | 19                 |
| Экстракционная (среднее трех заводов) . . . . .      | 39—45             | 8—11           | 8—16        | 19—26            | 0,5—2         | 13—16              |
| Талловая . . . . .                                   | 27                | 221            | 7           | 22               | 1             | 42                 |
| Смесь смоляных кислот сухоперегонной смолы . . . . . | 8                 | 1              | 1           | 16               | —             | 74                 |

Из таблицы видно, что различные виды канифоли содержат значительное количество абиетиновой кислоты и что в них почти отсутствует левопимаровая кислота.

### Изомеризация смоляных кислот

В изменении химического состава смоляных кислот канифоли существенную роль играет тепловая изомеризация.

В 1939 г. С. С. Малевская провела работу по определению влияния повышенной температуры на неразделенную смесь смоляных кислот живицы сосны. Выяснилось, что нагревание канифоли до 100° в течение 1—2 ч при плавке живицы заметных изменений состава канифоли не вызывает. В этом случае температура плавления и угол вращения остаются постоянными. При нагревании канифоли до 160° в течение 30 мин температура плавления немного увеличивается, во всех случаях изменяется вращение из ле-

вого, переходя в правое. В смеси присутствует неизменная, с правым вращением декстропимаровая кислота, которая очень стойка к высоким температурам и свободно переносит даже перегонку в вакууме. При нагревании смоляных кислот до  $200^{\circ}$  и выше получается с хорошим выходом абиетиновая кислота — устойчивый продукт изомеризации левопимаровой кислоты.

На аналогичный процесс изомеризации левопимаровой кислоты в абиетиновую указывает в своей работе А. И. Пентегов и В. А. Пентегова. В 1954 г. опубликовали свои работы по термической изомеризации живичной канифоли Стинсон и Лоуренс [15].

Они изучали изменения свойств живичной канифоли под действием температур  $155^{\circ}$ ,  $225^{\circ}$ ,  $250^{\circ}$  и  $290^{\circ}$  в токе азота; при температуре  $155^{\circ}$  в течение 31 ч, а при более высоких температурах в течение 8 ч.

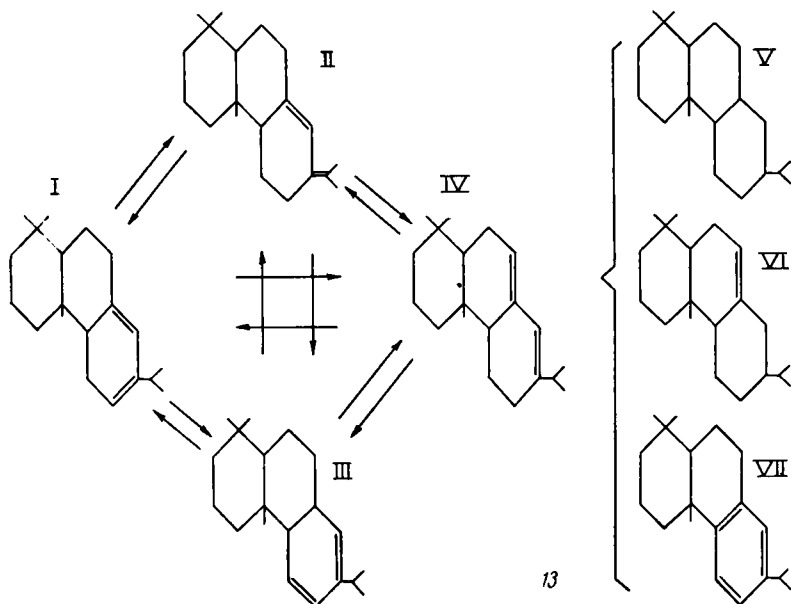
Термическая обработка канифоли при  $155$ — $225^{\circ}$  значительно повышает ее способность кристаллизоваться. Число омыления и кислотное число канифоли после нагревания при температуре ниже  $275^{\circ}$  мало изменяется, а начиная с  $275^{\circ}$  величины этих показателей значительно уменьшаются. Температура размягчения канифоли в результате нагрева до  $275^{\circ}$  несколько повышается. Так, двухчасовое нагревание повышает температуру ее размягчения до  $85^{\circ}$ , а дальнейшее тепловое воздействие при той же температуре приводит к снижению этого показателя. При температуре  $290^{\circ}$  размягчение еще более замедляется.

И. И. Бардышев с сотрудниками [16, 17] также провел работы по тепловой изомеризации канифоли, уточнив полученные выше данные. Он установил, что левопимаровая кислота легко подвергается изомеризационным превращениям и при  $200^{\circ}$  за 30 мин полностью превращается в смесь, состоящую из абиетиновой ( $52\%$ ), палюстровой ( $34\%$ ) и неоабиетиновой ( $14\%$ ) кислот. Поэтому содержание левопимаровой кислоты в промышленных образцах канифоли составляет всего  $0,5$ — $6\%$ . Неоабиетиновая кислота при  $200^{\circ}$  изомеризуется в смесь абиетиновой ( $82\%$ ) и палюстровой ( $13\%$ ) кислот. В свою очередь палюстровая кислота при термической обработке изомеризуется в абиетиновую и неоабиетиновую кислоты.

Абиетиновая кислота наиболее устойчива к тепловому воздействию, но при температуре выше  $200^{\circ}$  претерпевает сложные превращения, образуя дегидро-, дигидро- и тетрагидроабиетиновые кислоты и высшие циклические непредельные углеводороды. Последние образуются за счет реакции декарбоксилирования абиетиновой кислоты. Содержание этих кислот колеблется от 2 до  $17\%$  и возрастает тем быстрее, чем выше температура.

И. И. Бардышев и О. Т. Ткаченко [6] на основании своих исследований предложили следующую схему термической изомеризации смоляных кислот.

Интересны опыты, проведенные Лейблихом и Лоуренсом [18], по ингибированию процесса изомеризации смоляных кислот. Они



Термическая изомеризация смоляных кислот:

*I* — левопимаровая; *II* — неоабиетиновая; *III* — палюстровая; *IV* — абиетиновая; *V* — *VI*–*VII* — тетра-дигидро-дегидроабиетиновые

считают, что при поддержании определенной кислотности можно избежать изомеризации смоляных кислот при термическом воздействии во время переработки сосновой живицы на канифоль. Для замедления процессов изомеризации к живице перед отгонкой скипидара добавляли разное количество щелочи. Установлено, что по мере увеличения процента нейтрализации исходных кислот в готовом продукте содержание левопимаровой кислоты возрастало, а абиетиновой уменьшалось. При этом повышалась устойчивость окраски смол и уменьшалась их способность к окислению.

#### ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ КАНИФОЛИ

Сосновая канифоль в зависимости от способа добывания подразделяется на живичную и экстракционную. Согласно ГОСТ 797—64 канифоль должна иметь показатели, приведенные в табл. 6.

Цветность канифоли определяют по международной эталонной шкале, разделенной по глубине окраски на 12 частей от светло-желтой до темно-бурой. По степени усиления окраски эталоны располагаются в следующий ряд: X, WW, WG, N, M, K, J, H, G, F, E, D. Эталоны X, WW, WG, имеющие самую светлую окраску, соответствуют высшим сортам канифоли. Эталоны N, M, K, J, H, G соответствуют канифоли I сорта, а F, E, D — канифоли II сорта.

## Физико-химическая характеристика канифоли различных марок

| Наименование показателей                                     | Нормы для марок  |                  |         |  |
|--|--|------------------|---------|--|
|  | А  | Б                | В       | К                                      |
| Внешний вид . . . . .  | Масса прозрачная стекловидная или с пузырьками воздуха |                  |         |  |
| Цвет по шкале эталонов цветности . . . . .                   | X, WW, WG  | N, M, K, I, H, G | F, E, D | X, WW                                  |
| Содержание влаги, %, не более                                | 0,3  | 0,3              | 0,4     | 0,2                                    |
| Зольность, %, не более . . . . .                             | 0,04   | 0,04             | 0,07    | 0,025                                  |
| Содержание механических примесей, %, не более . . . . .      | 0,05   | 0,05             | 0,10    | 0,03                                   |
| Температура размягчения, °С, не ниже . . . . .               | 68   | 66               | 54      | 73                                     |
| Кислотное число, не менее . . . . .                          | 168  | 166              | 150     | 174                                    |
| Содержание неомыляемых веществ, %, не более . . . . .        | 6,5  | 7,5              | 10,5    | 6,1                                    |
| Содержание летучих веществ, % не более . . . . .             | Не нормируется   |                  |         | 0,2                                    |
| Склонность к кристаллизации в массе МК-45 . . . . .          | »  | »                |         | Отсутствует                            |
| Сопротивление изоляции в ом—см при 110°С, не менее . . . . . | »  | »                |         | 150·10 <sup>10</sup>                   |
| Состав основных кислот . . . . .                             | »  | »                |         | Абиетиновая*и декстропимаровые кислоты |

Цветность определяют, подбирая цвета эталона под цвет испытуемого образца канифоли. Раньше для этого изготовляли кубик испытуемой канифоли строго определенного размера и в проходящем свете сравнивали его цвет с цветом эталона. Эталонном служили точно приготовленные растворы иода в водном растворе иодистого калия, имеющие различную концентрацию. Сравнение окраски испытуемого образца канифоли и эталонного раствора определяли на глаз.

Теперь для этой цели применяют эталонные цветные стекла и сравнение цвета эталона с испытуемым образцом канифоли проводят на фотоэлектрическом колориметре. Для анализа используют растворы канифоли. Этот метод более совершенен и точен.

Канифоль представляет собой аморфную, твердую, хрупкую стекловидную массу с характерным раковистым изломом, состоящую в основном из смоляных кислот, общей формулы  $C_{20}H_{30}O_2$ .

В холодной воде канифоль нерастворима, в горячей — частично эмульгируется. Хорошо растворяется канифоль на холоду в метиловом и этиловом спиртах, эфире, хлороформе, ацетоне, сероуглероде, четыреххлористом углероде, трихлорэтилене, уксусной кислоте, скипидаре, бензоле, толуоле, ксилоле, анилине, эфирных и жирных маслах и частично в бензиновых, керосиновых погонах

нефти и фурфуролу. Канифоль из воздуха поглощает кислород. В мелкодробленном виде очень быстро окисляется, при этом изменяет свой цвет в сторону потемнения. Канифольная пыль в смеси с воздухом в количестве 5 г/л образует взрывную смесь. Предельно-допустимая концентрация пыли канифоли 10 мг/м<sup>3</sup>. Температура воспламенения канифоли более 130°. Температура самовоспламенения 900°.

Так как канифоль не является химически однородным веществом, то ее физико-химические показатели носят групповой характер. Удельный вес канифоли колеблется в пределах 1,07—1,085.

**Температура кипения.** М. С. Немцов приводит температуру кипения канифоли под вакуумом, вычисленную по Д. К. Коллерову.

|                                 |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|---------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Остаточное давление, мм рт. ст. | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 8   | 10  | 15  | 20  | 30  |
| Температура, °С                 | 226 | 236 | 244 | 250 | 256 | 266 | 274 | 288 | 300 | 310 |

**Теплоемкость.** По данным Ф. А. Медникова, теплоемкость канифоли равна 0,54 ккал/кг °С. М. С. Немцов рассчитал истинную и среднюю теплоемкость по уравнениям:

$$C_t = 0,46 + 0,00097 \cdot t$$

и

$$C_{cp} = 0,46 + 0,000485 \cdot t.$$

По Д. К. Коллерову, истинная и средняя теплоемкость указана в табл. 7.

Теплоемкость (расчетная) канифоли, ккал/кг °С

Таблица 7

| Температура | $C_t$ | $C_{cp}$ | Температура | $C_t$ | $C_{cp}$ |
|-------------|-------|----------|-------------|-------|----------|
| 0           | 0,46  | 0,48     | 200         | 0,65  | 0,55     |
| 50          | 0,50  | 0,48     | 250         | 0,70  | 0,57     |
| 100         | 0,55  | 0,50     | 300         | 0,75  | 0,60     |
| 150         | 0,60  | 0,53     | 350         | 0,80  | 0,62     |

При сгорании 1 кг канифоли выделяется 9074-9171 ккал тепла. Канифоль горит ровным коптящим пламенем.

Теплопроводность по практическим данным равна 0,11 ккал/м × ч °С. В зависимости от температуры теплопроводность канифоли меняется следующим образом:

|                              |      |     |     |     |     |
|------------------------------|------|-----|-----|-----|-----|
| Температура, °С              | 100  | 150 | 200 | 250 | 300 |
| Теплопроводность ккал/м·ч °С | 10,1 | 9,9 | 9,7 | 9,5 | 9,2 |

**Скрытая теплота испарения.** Этот показатель рассчитывается по Коллерову в зависимости от остаточного давления при вакуумной перегонке:

|                                 |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Остаточное давление, мм рт. ст. | 2    | 4    | 6    | 10   | 15   | 20   | 30   |
| Скрытая теплота испарения, λ    | 40,4 | 40,7 | 41,1 | 42,0 | 42,8 | 44,0 | 46,0 |

Скрытая теплота плавления канифоли равна 15,8 ккал/кг.

Коэффициент объемного расширения расплавленной канифоли, по расчетным данным Д. К. Коллерова, составляет 0,00055 [19]. Исходя из этого коэффициента, зависимость удельного веса жидкой канифоли от температуры может быть вычислена по формуле

$$d_t = d_0 (1 - 0,00055 \cdot t).$$

Вычисления дают следующие величины удельного веса жидкой канифоли:

|                           |       |       |       |       |       |       |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Температура, °С . . . . . | 120   | 130   | 140   | 150   | 160   | 170   |
| Удельный вес . . . . .    | 0,951 | 0,946 | 0,940 | 0,934 | 0,928 | 0,923 |

Плотность твердой канифоли равна 1 г/см<sup>3</sup>.

**Вязкость расплавленной канифоли.** Величины относительной вязкости при разной температуре были определены во ВНИИСК на вискозиметре Оствальда (табл. 8).

Таблица 8

Зависимость вязкости канифоли от температуры

| Температура, °С                        | 120 | 130 | 140 | 150 | 160 | 170 |
|--|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Относительная вязкость, в сантипуазах  | 820 | 216 | 134 | 70  | 33  | 20  |
| Кинематическая вязкость в сантистоксах | 862 | 230 | 143 | 75  | 36  | 22  |
| Вязкость по Энглеру (расчетная)        | 120 | 32  | 19  | 10  | 6   | 2   |
| То же по данным Мелентьева             | —   | 35  | 13  | 7   | —   | —   |

Приведенную в табл. 8 кинематическую вязкость рассчитывали из относительной, исходя из удельного веса канифоли (см. выше). Кинематическая вязкость для любой температуры может быть рассчитана по формуле

$$\lg \nu = \frac{5265}{T} - 10,6.$$

Для технических расчетов эта формула может быть применена в интервале температур 100—200° С.

Кинематическая вязкость связана с вязкостью по Энглеру следующим уравнением:

$$\nu = 0,0731E - \frac{0,0631}{E},$$

где  $E$  — вязкость в градусах Энглера.

По данным Ф. А. Медникова, на вязкость канифоли оказывают влияние степень изомеризации, окисление смоляных кислот и состав канифоли. Однако все приведенные выше физико-химические показатели канифоли могут быть использованы для технических расчетов товарной и модифицированной канифоли.

Для кабельных канифолей большое значение имеют их диэлектрические свойства. Изоляционные массы при температуре 110° должны иметь сопротивление не менее  $200 \times 10^{10}$  ом/см.

Один из важнейших показателей качества канифоли — кислотное число, так как им определяется содержание в ней смоляных кислот. Кислотное число (к. ч.) выражается в миллиграммах КОН, пошедшего на нейтрализацию 1 г канифоли. Практически кислотное число канифоли колеблется в пределах 150—180.

Для характеристики канифоли имеет значение коэффициент омыления — число миллиграммов КОН, пошедшего на нейтрализацию всех кислот (свободных и связанных), содержащихся в 1 г канифоли. Кислотное число определяют титрованием спиртового раствора канифоли щелочью на холоду, а коэффициент омыления после продолжительного кипячения спиртового раствора канифоли с избытком щелочи.

Коэффициент омыления колеблется от 150 до 200 [21].

### ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

#### СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ КАНИФОЛИ

Многочисленные изомеры смоляных кислот весьма близки по свойствам между собой, так как имеют одинаковые функциональные группы, которые и определяют их химические свойства. Поэтому рассмотрим только свойства, характерные для всех смоляных кислот.

#### Свойства, связанные с наличием карбоксильных групп

**Образование солей.** Чистые смоляные кислоты при нейтрализации щелочами легко образуют соли. Щелочные соли

канифоли аналогичны мылам жирных кислот. Они не обладают кристаллическими свойствами, никогда не бывают твердыми. Они гидрофильны, растворимы в воде и гидроксилсодержащих растворителях; нерастворимы в углеводородах. Водные растворы обладают сильными эмульгирующими свойствами и способствуют пенообразованию.

Соли тяжелых металлов аморфны, гидрофобны, растворяются только в неполярных органических растворителях. Они получают плавлением или осаждением. Плавленные резинаты готовят путем введения в расплавленную канифоль тонкораздробленных основных карбонатов металла или их окиси и гидроокиси.

Осажденные резинаты получают обменной реакцией между раствором натриевого канифольного мыла и солью соответствующего металла. Резинаты тяжелых металлов в качестве связующих или сиккативов нашли широкое применение в производстве лаков.

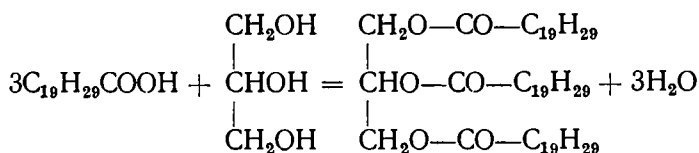
В качестве связующих для лаков используются резинаты кальция, цинка и алюминия, в которых примерно половина кислот-

ных групп канифоли остается незамещенной. Перечисленные резинаты представляют собой слегка окрашенные смолы, более твердые, чем канифоль; они размягчаются при 120° в то время, как канифоль размягчается при 70—80°.

В качестве сиккативов применяют главным образом резинаты магния и кобальта, плавные или осажденные. Осажденные резинаты обычно содержат 8% металла, это больше чем в плавных резинатах. Однако в них можно получить повышенное количество металла, если изготовлять их с применением солей органических кислот, а не окислов металла. Имеются сведения [7], что большое количество резинатов выпускается в виде растворов, а не в виде порошков. Это облегчает введение резинатов в краски и лаки и повышает их сохранность.

Аммонийные соли смоляных кислот обладают склонностью к гелеобразованию. Соли, образуемые смоляными кислотами с аминами, обычно растворимы в воде и в углеводородах.

**Образование сложных эфиров.** Этерификация смоляных кислот многоатомными спиртами протекает легче, чем этерификация с применением одноатомных. Из многочисленных способов получения эфиров канифоли рассмотрим способ, рекомендованный Ломбаром [7]. К канифоли, нагретой до 200°, добавляют глицерин в количестве 11—15% от веса с небольшим избытком. Основная реакция протекает по следующему уравнению:



Смесь нагревают до 270—290° и выдерживают при этой температуре в течение получаса. Получаемый твердый эфир называют эфиром Гарпиуса. Реакцию можно ускорить введением тунгового масла или применением в качестве катализаторов соли цинка или алюминия. Процесс рекомендуется проводить в алюминиевой аппаратуре. С трехфтористым бором этерификация абиетиновой кислоты фенолами протекает даже при обычной температуре. Так например, канифоль, обработанная крезолом, растворенным в CCl<sub>4</sub>, в течение 4 ч при 10° дала продукт с кислотным числом 114, ацетильным числом 64,8 и температурой размягчения 105°.

Д. Я. Свикле и В. Н. Сергеев [22] нашли, что эфиры канифоли можно получать этерификацией живицы, причем реакция этерификации проходит в пять раз быстрее, чем процесс с канифолью. С реакцией этерификации совмещается отгонка скипидара.

И. И. Бардышев и А. А. Лабусов [23] подробно исследовали процесс этерификации различных видов канифоли многоатомными спиртами: глицерином, пентаэритритом, ксилитом и этиленгликолем. Этерификация ксилитом протекала значительно труд-



нее, чем пентаэритритом. Экстракционная канифоль этерифицировалась легче живичной. Авторы это объясняют наличием жирных кислот в экстракционной канифоли. Были получены эфиры также из полимеризованной канифоли.

Наиболее обнадеживающие результаты были достигнуты при этерификации живичной канифоли пентаэритритом с добавкой малеинового ангидрида. Получены светлые образцы эфира с температурой плавления 155—160°. По основным показателям они удовлетворяют требованиям, предъявляемым к смоляным основам для типографских красок глубокой печати. Могут быть получены смешанные эфиры канифоли. Например, глифталевая смола, в образовании которой, кроме канифоли, участвует фталевая кислота. Известны образованные с участием трех различных кислот эфиры глицерина. Они находят применение в производстве водоупорных лаков.

В. П. Сумароковым, З. М. Володуцкой и Р. П. Сорокалетовым [24] была проведена работа по получению изоамиловых эфиров модифицированной канифоли. Они указывают, что условия получения эфиров гидрированной, диспропорционированной, полимеризованной и живичной канифоли примерно одинаковы. Одинаковы и выходы эфиров. Для этерификации полимеризованной канифоли требуется несколько большая продолжительность реакции. Изоамиловые эфиры модифицированной канифоли можно получать по тому же режиму, что и эфиры обычной живичной канифоли. Однако эти эфиры пока не могут иметь практического значения из-за производства изоамилового спирта в незначительных количествах. Эфиры многоатомных спиртов являются очень твердыми, неклеякими смолами. Одноатомные спирты образуют эфиры, представляющие собой маслянистые жидкости, которые применяются в качестве пластификаторов пластмасс и целлюлозы.

В последнее время в США большим спросом пользуются смоляные спирты [7]. Фирма Геркулес Паудер осуществила в промышленных масштабах процесс восстановления производных смоляных кислот водородом под давлением, в присутствии катализатора на основе хромата меди. Смоляные спирты представляют очень вязкие, слабоокрашенные жидкости, не смешивающиеся с водой, но растворимые в большинстве органических растворителей.

Эти первичные спирты можно легко этерифицировать, окислять в альдегиды и превращать в сульфокислоты. Они совмещаются с натуральными и синтетическими каучуками, с производными целлюлозы и с многочисленными синтетическими полимерами. С одноосновными кислотами эти спирты образуют жидкие эфиры, с многоосновными кислотами — твердые. Со смоляными кислотами они также образуют твердые эфиры, представляющие интерес как связующие для лаков.

**Декарбокислирование.** Под действием высоких температур происходит разложение кислотных групп смоляных кислот. Поскольку все процессы при вторичной переработке канифоли связаны с ее

расплавлением и нагреванием примерно до 250°, они в той или иной степени сопровождаются потерей карбоксильных групп и превращением смоляных кислот канифоли в нейтральные продукты. При модифицировании канифоли эта реакция в ряде случаев играет отрицательную роль, например, при получении эмульгатора (см. описание процессов гидрирования и диспропорционирования канифоли).

**Пиролиз канифоли.** При нагревании канифоли без доступа воздуха получают, главным образом, газообразные продукты, кислоты и нейтральные продукты. В присутствии катализаторов, кроме того, протекает большое число вторичных процессов, в частности, деструкция, полимеризация и внутримолекулярные перегруппировки.

В ранний период освоения процессов получения вторичных продуктов пиролиз канифоли применяли для получения смоляного масла, представляющего собой смесь углеводов.

Применялось оно для приготовления смазочных масел для вагонов. Позже оно было вытеснено другими маслами.

Во время второй мировой войны под названием «канифольное масло» выпускали масла, полученные путем плавления канифоли в присутствии хлористого цинка. Эти продукты, не обладающие способностью высыхания, нашли применение в качестве смазочных масел; они конкурировали с жирными высыхающими маслами и с нефтяными продуктами. Смоляные масла представляют собой продукты невысокого качества и их надо рассматривать, главным образом, как заменители. Сульфированные смоляные масла представляют интерес как детергенты.

### **Свойства канифоли, связанные с ее неопределенностью**

Реакционноспособность канифоли главным образом обусловливается ее неопределенностью. В ряде случаев хими-

ческая активность канифоли приводит к снижению ее качества. Например, окисление канифоли, входящей в состав лаков и мыла, всегда (при его хранении) сопровождается их потемнением; в бумаге этот процесс вызывает пожелтение. Лучший способ устранения указанных явлений — это гидрирование канифоли.

С другой стороны, некоторые реакции, связанные с неопределенностью канифоли, видоизменяют товарную канифоль, и она становится носителем ряда положительных качеств, позволяющих получить много ценных продуктов. К таким реакциям относятся: гидрирование, присоединение малеинового ангидрида с образованием малеиновых смол, реакции смоляных кислот с хлором и гипохлоритами, с серной кислотой, реакция конденсации с формальдегидом, с фенолами, с аминами, с фенолформальдегидными смолами, реакция полимеризации и другие.

**Реакция окисления.** Реакциям этого типа посвящено много работ. Склонность смоляных кислот к окислению определяется степенью их непредельности. Но окисление происходит только на поверхности вещества. Поэтому процесс окисления проходит быстро, лишь когда канифоль тонко измельчена. Еще быстрее окисляется абиеатат натрия.

При длительном воздействии кислорода воздуха на канифоль наблюдалось значительное увеличение содержания нерастворимых веществ (до 54,7%), небольшое снижение кислотного числа и небольшое увеличение числа омыления. Последнее объясняется взаимной этерификацией кислотных и спиртовых групп, появляющихся в канифоли.

Смоляные кислоты с одной двойной связью или без двойных связей практически не подвергаются окислению. Таковы декстро- и изодекстропимаровая кислоты, а также кислоты, подвергнутые гидрированию. Другие чистые смоляные кислоты систематически не изучались. При окислении канифоль не теряет способности к растворению в большинстве органических растворителей. Окисленная канифоль не содержит перекиси.

Вопросу самоокисления смоляных кислот кислородом воздуха посвящена работа С. С. Малевской [25, 26], исследуя этот процесс она указывает на высокую окисляемость абиеиновой кислоты чистым кислородом. Эта кислота присоединяет на 1 г/моль около 2 г/молей кислорода.

Когда процесс окисления протекает в естественных условиях в присутствии терпенов, влаги и микроорганизмов, способных вызвать дегидрирование, смоляные кислоты превращаются в продукт общего состава  $C_{20}H_{26}O_5$  и  $C_{20}H_{26}O_6$ , имеющий темную окраску. При окислении твердой канифоли и индивидуальных смоляных кислот в отсутствие терпенов, реакция дегидрирования не должна иметь места и в этом случае получается продукт  $C_{20}H_{30}O_4$  и  $C_{20}H_{30}O_6$ . В молекулах окисленной абиеиновой кислоты сохраняется одна двойная связь, независимо от степени окисления. Присоединение кислорода идет по одной из двойных связей и в  $\alpha$ -положении к ним.

Выше были рассмотрены реакции окисления канифоли, в результате которых ее свойства ухудшались. Те же самые реакции могут улучшить свойства канифоли, если окисление вести каким-либо окислителем.

Как указывает Р. Ломбар, окисление смоляных кислот обычно повышает температуру их плавления. Так, тетраоксиабиеиновая кислота плавится при 250°. Обработывая измельченную канифоль воздухом при температуре, близкой к температуре ее размягчения, можно повысить температуру плавления канифоли.

Аналогичный результат получается при окислении канифольного мыла гипохлоритом натрия с последующим осаждением смолы. При этом можно выделить промежуточную дихлордиоксикислоту, которая плавится при температуре 90°.

**Образование малеиновых смол.** Из всех известных смоляных кислот левопимаровая кислота самая активная. Она присоединяет малеиновый ангидрид уже при обычной температуре. Как сказано выше, абиетиновая и неоабиетиновая кислоты присоединяют малеиновый ангидрид только при относительно высокой температуре после изомеризации их в левопимаровую кислоту.

Полученный продукт будет иметь повышенную температуру размягчения. Чем больше присоединится малеинового ангидрида, тем выше будет температура размягчения. Промышленные абиетиново-малеиновые смолы получают обычно путем этерификации канифольно-малеинового аддукта глицерином. Эти смолы применяют для лаков.

**Реакция конденсации.** Реакции конденсации основаны на наличии сопряженных двойных связей в молекулах смоляных кислот абиетиновой группы. Сама реакция протекает по типу диенового синтеза. Канифоль конденсируется со многими соединениями. Весьма распространена реакция конденсации канифоли с фенолформальдегидными смолами, которая приводит к образованию альбертолей, имеющих большое промышленное значение. Обычная канифоль применяется в производстве лаков очень ограниченно, так как она дает пленку, которая со временем трескается. Для устранения этого недостатка используются некоторые этерифицированные продукты конденсации канифоли. Например, продукты конденсации малеинового ангидрида с глицериновым эфиром канифоли, который дает очень светостойчивую не растрескивающуюся пленку.

Реакция конденсации канифоли может быть осуществлена со многими органическими соединениями, в частности, с альдегидами алифатического ряда (например, с формальдегидом), а также с непредельными двусосновными кислотами или их ангидридами. Если смешать порошкообразную канифоль с известью и обработать формальдегидом, то в результате конденсации образуется лаковая смола.

Продукты конденсации канифоли способны давать эфиры с одноатомными и многоатомными спиртами и фенолами. Канифольно-малеиновые аддукты и их эфиры получили применение в качестве искусственных смол, заменяющих натуральные копалы. Имеются сведения о получении новых продуктов конденсации, например канифоли с фумаровой кислотой. Эти эфиры имеют более высокую точку плавления, чем эфиры канифоли, приготовленные с малеиновым ангидридом. В США взят патент [27] на приготовление быстровысыхающей смолы, получаемой при конденсации непредельных кислот жирного ряда с аминами канифоли.

**Реакция полимеризации.** Как и ранее рассмотренные реакции, эта реакция направлена на сокращение числа двойных связей в молекулах смоляных кислот. Конечный продукт модифицированной канифоли имеет улучшенные физико-химические свойства по сравнению с исходной канифолью. Для процесса полимериза-

ции используют различные катализаторы: серную кислоту, хлористое олово, хлористый цинк, хлористый водород и др.

**Гидрирование.** Все смоляные кислоты довольно легко присоединяют одну молекулу водорода по месту двойной связи. Труднее идет присоединение второй молекулы водорода, что требуется для полного насыщения канифоли. Смоляные кислоты абиединовой и пимаровой групп по разному относятся к процессу гидрирования.

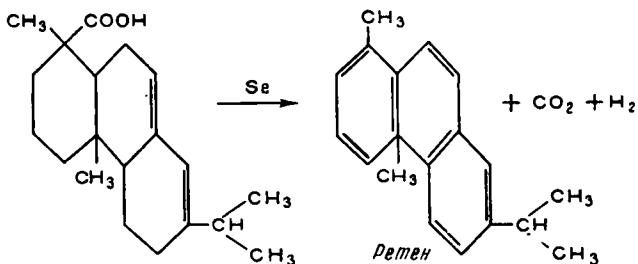
Р. Ломбар, Эбелен и Веллю [28] при гидрировании расплавленной декстропимаровой кислоты или ее натриевой соли, независимо от природы растворителя, катализатора и температуры, всегда получали одну и ту же дигидродекстропимаровую кислоту. Она мало растворима в большинстве растворителей и с трудом поддается перекристаллизации.

Абиединовая кислота подвергается гидрированию как в растворе при обычной температуре в присутствии платинового и палладиевого катализатора, так и в расплавленном состоянии в присутствии никелевого катализатора при более высокой температуре. Продукты гидрирования абиединовой кислоты состоят из дигидроабиединовой и дегидроабиединовой кислот. При обработке серной кислотой эти продукты дают одни и те же лактоны.

При более высоких температурах протекает глубокое гидрирование с присоединением двух молекул водорода с образованием тетрагидроабиединовой кислоты.

Левопимаровая и неоабиединовая кислоты гидрируются при температурах, не превышающих 100°, и образуют дигидроабиединовую кислоту. При температуре более 100° левопимаровая и неоабиединовая кислоты изомеризуются в абиединовую кислоту.

**Дегидрирование.** Обработка смоляных кислот абиединовой группы дегидрирующими агентами (селеном, палладированным углем) при высокой температуре приводит к образованию ретена,



14

Ретен

Кислоты пимаровой группы в этих условиях дают пимантрен.

Как видно из приведенной схемы, одновременно с реакцией дегидрирования происходит отщепление карбоксильной группы.

**Присоединение галоидов и галоидоводородных кислот.** Вследствие своей ненасыщенности смоляные кислоты легко присоединяют галоиды. Однако получить какие-либо определенные продукты присоединения весьма трудно, так как они самопроизвольно разлагаются с выделением галоидоводородной кислоты.

В литературе имеются сведения о получении дибромгидроабиединовой кислоты. Наиболее чистый дигидробромид был получен с температурой плавления 186—180°; его удельное вращение было равно  $-21,7^\circ$  (в тетрагидрофуране).

В некоторых патентах предлагается повышать твердость канифоли, действуя на нее хлором. Часть хлора, присоединившуюся к канифоли, затем отщепляют путем дегидрохлорирования. Получаемый продукт является смесью дегидроабиединовой кислоты и хлоропроизводных неопределенного состава.

**Действие минеральных кислот на канифоль.** Известно, что минеральные кислоты способствуют превращению в абиединовую кислоту ряда смоляных кислот, содержащихся в живице. Глубоким изменениям подвергаются левопимаровая и неоабиединовая кислоты, которые при изомеризации дают не чистую абиединовую кислоту, а равновесную смесь кислот, в которой преобладает абиединовая кислота. Декстропимаровая и изодекстропимаровая кислоты не изменяются под действием разбавленных минеральных кислот.

Если на абиединовую кислоту, предварительно обработанную в спиртовом или уксуснокислом растворе, воздействовать азотной кислотой образуются дигидропроизводные. Под действием окиси азота в абиединовой кислоте образуется нитрозит. Смоляные кислоты легко взаимодействуют с серной кислотой, образуя сульфированную дегидроабиединовую кислоту, лактоны дигидроабиединовой, декстропимаровой и дигидродекстропимаровой кислот. При взаимодействии серной кислоты с канифолью индивидуальные продукты не получаются. Путем разложения водой продуктов взаимодействия канифоли с серной кислотой при  $-5^\circ$  Грюн и Винклер получили оксипроизводные, которые могут быть превращены в лактон.

В качестве примера проведения реакции сульфирования канифоли можно привести описание этого процесса в одном из американских патентов. Канифоль растворяют в жидком сернистом ангидриде при температуре  $10^\circ$  и добавляют дымящую серную кислоту, предпочтительно в присутствии боралюминиевого катализатора или хлористого цинка. Для растворения предельных соединений, нерастворимых в серной кислоте, добавляют органический растворитель. Кроме того, добавляют лед и нейтрализующую массу. В результате получается продукт, применяемый в качестве диспергатора. Даже из беглого обзора химических свойств смоляных кислот канифоли видно, как широки возможности их использования для получения разнообразных химических продуктов.

## МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КАНИФОЛИ

### КАТАЛИЗАТОРЫ

Процессы модификации канифоли, как и большинство современных химических про-

цессов, проводят с участием катализаторов.

В настоящем разделе рассмотрены только те катализаторы, которые нашли практическое применение в реакциях гидрирования, диспропорционирования и полимеризации канифоли. Подробно вопросы теории каталитических процессов освещены в работах ряда авторов [29, 30, 31, 32].

Общими требованиями к катализаторам являются: высокая активность, избирательность, стабильность, возможно большая длительность действия, малая чувствительность к перегревам и ядам, легкость регенерации.

Как известно, активность катализатора находится в прямой зависимости от величины его удельной поверхности. Для получения высокоразвитой поверхности катализатор наносят на какой-либо инертный пористый материал (каолин, силикагель, уголь, пемзу, асбест, сульфат бария, карбонат кальция, окись алюминия и др.), который называют носителем (трегером). Удобнее всего это сделать пропиткой носителя раствором соли металла, являющегося катализатором, с последующим восстановлением этой соли до металла. Таким путем можно получать простые и смешанные катализаторы, состоящие из всевозможных комбинаций различных металлов.

Существует способ повышения активности катализаторов путем добавок к нему небольшого количества так называемых промоторов. Так, активность никелевого катализатора повышается при введении в него (или даже на его поверхность) небольшого количества платины. Некоторые промоторы сами не оказывают влияния на течение реакции, но, будучи добавлены к катализатору, повышают его активность. Таким действием обладают, например, окиси алюминия, церия и др.

В 1925 г. И. Ренеом и несколько позже А. Багом, Д. Волокитиным, Т. Егуповым был разработан следующий способ получения высокодисперсных катализаторов. Приготавливали сплав каталитически активного металла с другим металлом, растворимым в щелочах. После обработки такого сплава щелочью вследствие растворения одного из компонентов каталитически активный металл приобретал весьма развитую поверхность. Для приготовления никеля Ренея сплавляют никель с алюминием в соотношении не более 1:1. При большем содержании никеля сплав перестает выщелачиваться. Полученный сплав растирают в порошок и растворяют алюминий щелочью. Такие катализаторы очень активны, так как

вследствие сильно развитой поверхности они могут содержать много адсорбированного водорода. Аналогично могут быть получены медные и кобальтовые катализаторы. Мелкодисперсные катализаторы могут быть также получены путем коллоидного распыления металла в вольтовой дуге под водой или, как принято в последнее время, с помощью колебательных разрядов высокой частоты. В масштабовой промышленности распространен способ получения катализаторов восстановлением металлов из солей при их термическом разложении, которое проводится непосредственно в масле.

В последние годы разработан метод получения катализаторов для проведения реакций в так называемом «кипящем слое». Метод приготовления катализаторов подробно описан Б. Н. Долговым [31].

Избирательность действия также, как и высокая активность катализатора, является необходимым условием его применения в производстве. Избирательностью определяется выход целевого продукта, его чистота и стоимость.

В настоящее время в промышленности применяют катализаторы с большой избирательной способностью. Так, например, в зависимости от выбранного катализатора и условий его применения из этилового спирта можно получить семь различных продуктов.

Несмотря на положительные качества катализатора, его активность может быть снижена или вовсе потеряна вследствие отравления так называемыми катализаторными ядами, введенными даже в небольших количествах. Достаточно отравить лишь активные центры на поверхности катализатора, чтобы прекратилось его действие.

С явлением отравления связано и так называемое утомление катализаторов. Продолжительность работы зависит как от природы катализатора, так и от специфики реакций и может колебаться от нескольких минут до нескольких лет. Так, например, применяемые при крекинге алюмосиликатные катализаторы работают 10 минут, в то время как некоторые катализаторы дегидрирования сохраняют активность свыше года. Каталитическая активность «утомленного» катализатора в большинстве случаев может быть восстановлена посредством регенерации.

Методы регенерации разнообразны и специфичны. Так, например, медные катализаторы регенерируют пропусканьем водорода при 180—200°, а никелевые и кобальтовые лучше регенерировать окислительно-восстановительным методом — пропусканьем чистого воздуха при 150° с последующим восстановлением окислов водородом. Для более глубокого разрыхления поверхности катализатора эту операцию повторяют несколько раз. Применяют и другие методы регенерации катализаторов: экстракцию растворителями, протравливание поверхности катализатора кислотами или щелочами, пересаживание и т. п.



## ГИДРИРОВАНИЕ КАНИФОЛИ

Первые работы по гидрированию канифоли не имели прямого назначения. Реакция гидрирования использовалась преимущественно для изучения химических свойств продуктов изомеризации канифоли и установления структурных формул смоляных кислот.

Многие исследователи ставили перед собой задачу улучшения качества канифоли, т. е. повышение ее свето- и кислородоустойчивости, температуры плавления и других показателей.

Брукс проводил процесс гидрогенизации канифоли в присутствии 3% свежевосстановленного никеля, при нагревании до

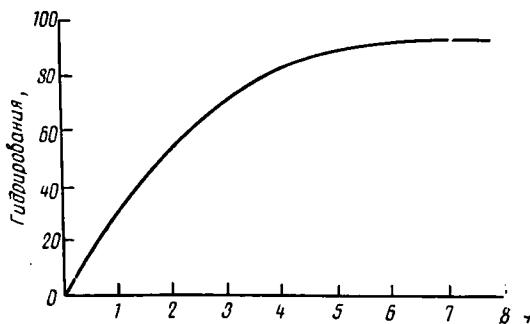


Рис. 1. Характерная кривая процесса гидрирования канифоли

180—200° и тщательном перемешивании в токе водорода. Ход реакции контролировался по изменению иодного числа канифоли. Полученная канифоль отличалась светостойкостью и пониженной окисляемостью. Брукс отмечал, что скорость реакции была неравномерной: наибольшая вначале, она к концу процесса резко снижалась. Следует сказать, что такой же характер

протекания процесса гидрирования канифоли наблюдался и во всех более поздних исследованиях (рис. 1).

Работами Иогансона, Вингауза, Ружички было показано, что гидрирование канифоли проходит как бы две стадии: насыщение первой двойной связи с образованием дигидроабиегиновой кислоты протекает довольно легко, а гидрирование второй двойной связи с образованием тетрагидроабиегиновой кислоты идет с большим трудом. В своих работах эти исследователи использовали в качестве катализатора платину.

И. И. Бардышев и Е. Б. Смирнова [32] также указывают, что гидрирование второй двойной связи требует особенно жестких условий. Они рассматривают условия проведения непрерывного способа гидрирования канифоли, описываемые в одном из патентов, где в качестве катализатора применена смесь никеля с алюминием с добавкой меди, циркония и кобальта в качестве промоторов. В этих условиях первая двойная связь легко гидрировалась при температуре 100° и давлении водорода 70 атм. Для гидрирования второй двойной связи потребовалось довести температуру до 210—230° и поднять давление водорода до 280—350 атм. В этих условиях наблюдается сильный унос канифолью металла

с поверхности носителя, что приводит к загрязнению канифоли и ее обесцвечиванию.

Белов и Кустова [33] гидрировали канифоль водородом под давлением 200 атм при 210—230°, в присутствии 10% пиррофорного никеля, в течение 3,5 ч. При помощи фракционирования в вакууме и двукратной перекристаллизации из ацетона им удалось выделить сравнительно чистую тетрагидроабетиновую кислоту с выходом 34% от исходной канифоли.

Б. Н. Тютюнников и Перстнев [34] добились 90%-го поглощения водорода при проведении реакции в присутствии палладия при давлении 7 атм и температуре 145°. Они растворяли канифоль в амиловом спирте с небольшой добавкой соляной кислоты.

В патентах фирмы Геркулес Паудер указывается на применение в качестве гидрирующих катализаторов сплава никеля с кремнием, платины, родия, палладия и др.

Из рассмотрения обширного экспериментального материала по гидрированию канифоли и процессам гидрирования вытекает, что в качестве катализаторов этого процесса могут применяться металлы VIII группы периодической системы Менделеева, имеющие переменную валентность. Их объединяют в триады:

1. Железо, рутений, осмий.
2. Кобальт, родий, иридий.
3. Никель, палладий, платина.

По всем данным, последней триаде отдается предпочтение. Найдено, что эти металлы поглощают значительное количество водорода, например никель поглощает до 100 объемов водорода, палладий до 800—900 объемов. С указанными металлами водород образует своеобразный твердый раствор.

Таким образом, катализатором процессов гидрогенизации является не металл, а система «металл—водород». Это подтверждается существующей прямой зависимостью между активностью катализатора и количеством поглощенного им водорода.

О необходимости насыщения никеля водородом для проведения процесса гидрогенизации жиров сообщает Тютюнников и Новицкая [35].

Авторы настоящей книги также наблюдали резкое уменьшение скорости гидрирования канифоли на никелевом катализаторе, если он был недостаточно насыщен водородом в процессе восстановления металла из его солей.

Промышленное освоение процесса гидрирования канифоли начала фирма Геркулес Паудер в США. Полученная товарная гидрированная канифоль была светлее исходной, менее хрупка, не окислялась на воздухе и не изменялась при действии света.

Для сравнения стойкости полученного продукта с исходной канифолью их измельченные образцы подвергали действию кислорода воздуха в автоклаве под давлением 2 ат при комнатной температуре. Через 240 ч вес пробы исходной канифоли увеличился на 6,74%. Вес гидрированной канифоли через 178 ч увели-

чился лишь на 0,05%, и дальнейшего окисления не наблюдалось. Позже этой же фирмой были выпущены мыла гидрированной канифоли под торговыми названиями Неофат Д-242 и Дрезинат 134. Эти мыла представляли собой тетрагидроабьетат калия.

В 1957 г. фирмой Геркулес Паудер гидрирование экстракционной канифоли проводилось периодическим способом с помощью осажденного на кизельгуре никеля, дозируемого в количестве 2%. Реакция протекала в автоклаве при перемешивании под давлением водорода 14 ат. Продолжительность процесса 5 ч. Для освобождения от катализатора канифоль растворяли, отфильтровывали и отгоняли растворитель. Получали почти бесцветный продукт. Пробовали проводить гидрирование канифоли и в растворах нефтяных углеводородов и изопропилового эфира при температуре 70° и давлении 70 ат, с промотированными никелевыми катализаторами. Здесь наблюдалось попадание в канифоль значительного количества никеля.

Следует остановиться на непрерывном методе гидрирования канифоли фирмы Геркулес Паудер, который описан в книге Зандерманна. Этот процесс проводят при температурах 125—300° и давлении 70 ат. В качестве катализатора используется никель Реня, содержащий следы кобальта, циркония, церия и меди. Расплавленная канифоль специальной мешалкой перемешивается вместе с водородом и насосом прокачивается через батарею реакторов, заполненных катализатором в виде кусочков. После выхода из реакторов от канифоли отделяется водород, последовательно в сепараторе высокого и низкого давления, откуда он перекачивается в резервуары для повторного использования (рис. 2). Вследствие пирофорности применяемого катализатора соблюдают особые меры предосторожности. Реакторы предварительно высушивают, а затем наполняют инертным газом. Изготавливают реакторы из хромо-никелевой стали; обогревают электричеством, перегретым паром или дифенилом. Ток канифоли всегда направляют так, чтобы он встречался сначала с наименее активным катализатором и только в конце со свежим.

За последние годы в США получает все большее распространение так называемая пергидрированная канифоль, в которой гидрирование проходит до образования тетрагидроабьетиновых кислот. Фирмой Геркулес Паудер этот процесс осуществляется следующим образом [36].

Через расплавленную канифоль пропускают водород при температуре 125—300° и давлении 190—210 ат в присутствии катализатора палладия на угле в количестве 5%, до получения полностью насыщенного продукта. Реакция продолжается в течение 8,5 ч при постоянном перемешивании. По окончании реакции канифоль охлаждается, растворяется в толуоле, фильтруется, а затем освобождается от растворителя. Полученный продукт имеет кислотное число 163 и температуру размягчения 84°.

По-видимому, с палладиевым катализатором имеет место незначительное декарбоксилирование канифоли.

Фирмой Геркулес Паудер предварительно были проведены испытания ряда катализаторов. Никелевые, осмиевые и платиновые оказались неспособными провести полное гидрирование бензольного ядра в молекулах смоляных кислот. Из группы металлов: родий, рутений и палладий пригодными оказались два последних, но рутений вызывает реакцию декарбоксилирования.

За последнее время значительно активизировалась работа и отечественных ученых по изучению процессов гидрирования кани-

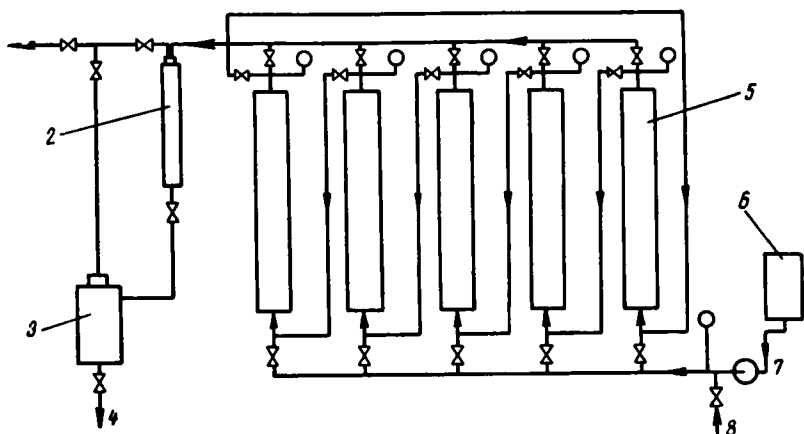


Рис. 2. Схема непрерывного гидрирования канифоли (Геркулес Паудер) [3]:

1 — водород к компрессору; 2 — сепаратор высокого давления; 3 — сепаратор низкого давления; 4 — гидрированная канифоль; 5 — реакционная колонка с катализатором; 6 — приемник для канифоли; 7 — насос; 8 — водород

фоли. Этот процесс разрабатывался также в центральных лабораториях Ярославского, Воронежского заводов синтетического каучука и Воронежского жиркомбината.

Сравнительно недавно ЦНИЛХИ начал проводить исследования процесса гидрирования канифоли и состава гидрированных смоляных кислот. Первый этап работы был посвящен выбору катализатора для процесса гидрирования. Об этой работе сообщают в своей статье И. И. Бардышев и Е. Б. Смирнова [32].

Раздробленную канифоль и катализатор загружали в автоклав, который заполняли водородом до заданного давления. Затем реакционную смесь перемешивали и одновременно нагревали. По мере плавления канифоли начиналось поглощение водорода, и давление падало. Опыт прекращали, когда давление оставалось постоянным в течение часа. Глубину гидрирования контролировали по количеству поглощенного водорода и определением коэф-

фициента удельного поглощения УФ-спектра, при длине волны 241  $\mu\text{m}$ , который для обычной канифоли составляет 40—50.

Испытывали никелевые и палладиевые катализаторы. Опыты проводили при начальном давлении 90—110 *ат* и температуре 180—230°. Со всеми испытанными катализаторами гидрирование канифоли заканчивалось, когда присоединялся приблизительно 1 *моль* водорода на 1 *моль* смоляных кислот. Более полное гидрирование (до 1,5 *моля* водорода) при сравнительно небольшом количестве катализатора было достигнуто с палладиевым катализатором. Данные опытов приведены в табл. 9.

Таблица 9

Результаты опытов по гидрированию канифоли

| Катализатор  | Активный металл, % к весу канифоли | Температура реакции, °C | Время реакции, ч | Количество поглощенного $\text{H}_2$ , моль | Коэффициент удельного поглощения $\lambda = 241 \mu\text{m}$ |
|--|------------------------------------|-------------------------|------------------|---|--|
| Углемедный (1:5) . . . . .                             | 5,0                                | 230                     | 4,0              | 1,00  | 14,5   |
| Никель из формиата . . . . .                           | 10,5                               | 230                     | 15,0             | 0,98  | —  |
| Никель Ренея . . . . .                                 | 2,5                                | 180                     | 2,50             | 1,00  | 4,5  |
| Никель на кизельгуре (гранулированный) . . . . .       | 7,0                                | 200                     | 2,25             | 0,87  | 2,0  |
| Никель на окиси хрома (гранулированный) . . . . .      | 7,0                                | 200                     | 2,25             | 0,97  | 0,9  |
| Палладий на активированном угле (6%) . . . . .         | 0,072                              | 200                     | 4,00             | 1,20  | 1,1  |
| Палладий на активированном угле (2%, гранулированного) | 0,2                                | 200                     | 4,00             | 1,10  | 2,5  |

С углемедным катализатором уменьшение количества катализатора (в пересчете на металл) с 5% к весу канифоли до 2,5; 1,5 и 1,25% привело к снижению количества поглощенного водорода с 1 *моля* до 0,6—0,7. Авторами вышеназванной работы было установлено, что повышение количества катализатора до 10% и давления на 20—30 *атм* не сказывается на глубине гидрирования. Формиат никеля и никель из формиата мало активны: при снижении количества никеля с 10% к весу канифоли до 4—5, гидрирование проходило очень медленно и заканчивалось при поглощении 0,3—0,4 *моля* водорода. Со скелетным катализатором Ренея реакция при температуре 180—190° проходила очень быстро за 2—2,5 ч, тогда как с другими катализаторами за 3—4 ч.

Температура размягчения гидрированной канифоли определялась по методу ЦНИЛХИ [21]; в случае палладия она была в пределах 65—72°, а в случае никеля 55—63°. Температура размягчения исходной канифоли составляла 68°.

В условиях механического перемешивания реакционной массы гранулированные катализаторы измельчались в порошок и загрязняли канифоль. В этом случае, как и при использовании мелко-

дисперсных катализаторов, гидрированную канифоль необходимо подвергать очистке. Полученные образцы гидрированной канифоли испытывали в Московском филиале ВНИИБ при проклейке бумажных основ, служащих для получения высококачественных светочувствительных бумаг. Оказалось, что канифоль, гидрированная с никелевым катализатором, даже тщательно очищенная от никеля, не пригодна для проклейки светочувствительных бумаг. Испытания канифоли, гидрированной с палладиевым катализатором, дали хорошие результаты.

М. С. Немцов с сотрудниками [37] также провел испытания медно-никелевого катализатора, никеля на кизельгуре и на активированном угле марки АГ и БАУ-3. Из испытанных катализаторов наиболее активным оказался никель на кизельгуре.

Мы также испытывали медно-никелевые, никель-кобальтовые, формиат-никелевые, никель на кизельгуре и другие катализаторы. Преимущество в скорости процесса действительно имеет никель на кизельгуре. Однако преимущество этого катализатора утрачивается вследствие сильного декарбоксилирования смоляных кислот, кроме того, стоимость его очень высока. В то время мы отдали предпочтение никелю, восстановленному из формиата никеля.

Гидрированные канифоли нашли широкое применение в зарубежной промышленности. В мыловаренной промышленности ими охотно пользуются при изготовлении светостойчивых мыл. Широкое применение они нашли в процессе изготовления клеящих веществ. В соединении с поливиниловыми продуктами гидрированную канифоль применяют для склеивания слоев различных материалов, для изготовления пленок, лент, лаков. В виде сложных эфиров вместе с латексом и с метилцеллюлозой их применяют для склеивания кинолент. Так как гидрированная канифоль не ядовита и не раздражает кожу, ее клеящие свойства особенно ценны при изготовлении липких пластырей и других препаратов.

В оптике гидрированная канифоль в соединении с другими веществами является важной составной частью светостойчивого клея для линз, ее предлагают применять в качестве защитной пленки для оптических инструментов. Гидрированную канифоль применяют и в качестве добавки к пропитывающей смеси (в электротехнике), к керамическим чернилам, пластмассам, линолеумам, пивному пеку, батарейному воску, микрокристаллическим воскам (для облицовочной бумаги), жевательной резинке и т. п.

Модифицированная канифоль представляет большой интерес для резиновой промышленности. Канифольный каучук имеет преимущества не только для шин, но и для ряда других резиновых изделий: шлангов, подошв, ремней, транспортерных лент. Целесообразно использование модифицированной канифоли в цветных и белых резиновых изделиях, при изготовлении которых применяют несажевые наполнители [38]. Вводимая в каучук канифоль, не изменяет структуры полимера, а служит активным наполнителем.

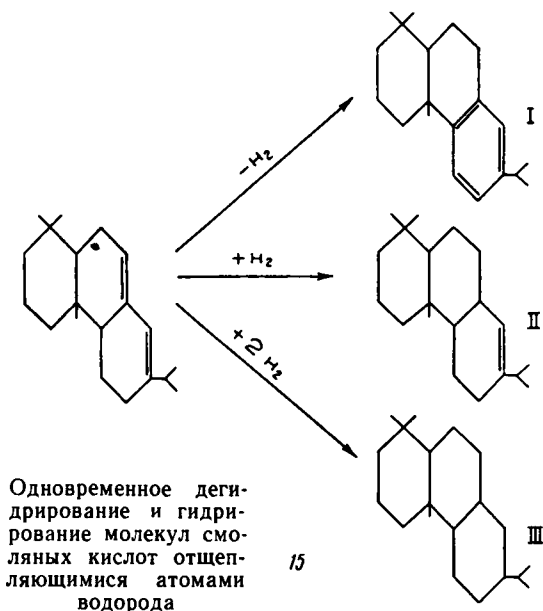
Какое же количество канифоли можно ввести в каучук без существенного ухудшения его свойств? Хауленд сообщил о введении 33% канифоли. При этом свойства каучука улучшились по всем основным показателям [39]. Светлик и Хаммер исследовали введение от 0 до 200 вес. частей канифоли в американский каучук Джи-Ар-Эс 1500. Они нашли, что даже при введении 75—100 вес. частей канифоли можно получить резину, превосходящую по качеству полученную из обычного каучука Джи-Ар-Эс. При этом в рецептуре резиновой смеси должна быть увеличена дозировка окиси цинка и серы, а также применены более активные ускорители процесса вулканизации [40].

При изготовлении губчатой резины канифоль действует как активатор вспенивающих веществ, чем облегчает образование равномерной тонкой клеточной структуры резины.

### ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ КАНИФОЛИ

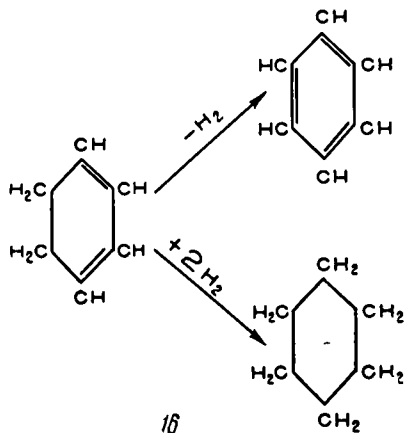
Ликвидация сопряженных двойных связей в молекулах смоляных кислот может быть

осуществлена не только их прямым гидрированием с помощью водорода. Существует путь, не требующий притока водорода извне. В определенных условиях возможно одновременное протекание двух процессов: дегидрирования одних молекул смоляных кислот и гидрирования других отщепляющимися атомами водорода. Схему этого процесса можно рассмотреть на примере абиетиновой кислоты:



Образовавшаяся в этом процессе дигидроабиетиновая кислота (II) может в свою очередь вступить в реакцию изомеризации с новой молекулой абиетиновой кислоты, но в результате опять-таки получаются дегидро- и тетрагидроабиетиновая кислоты (I, III). Такой процесс изомеризации смоляных кислот Фрайлинг назвал диспропорционированием.

Реакция диспропорционирования открыта Кнавенегелем и Бертольдом при действии палладия на эфиры дигидротерефталевой кислоты. Н. Д. Зелинский с сотрудниками в 1931 г. провели так называемый «необратимый катализ», получив бензол и циклогексан из циклогексиена в присутствии палладия:



Процесс диспропорционирования канифоли протекает под воздействием высокой температуры. Вследствие своего сложного состава канифоль под влиянием нагревания претерпевает ряд превращений, которые могут играть положительную или отрицательную роль. Это зависит от цели, которую мы ставим перед собой, подвергая канифоль воздействию высоких температур.

Для получения эмульгаторов нам необходимо как можно полнее перевести абиетиновую кислоту в дигидро-, дегидро- и тетрагидроабиетиновую при максимальном сохранении кислотного числа канифоли.

Для использования канифоли в бумажной промышленности и ряде других нужно уменьшить ее склонность к кристаллизации, сохранив высокую клеящую способность.

Для получения липкой массы «мухолов» нагреванием канифоли снижают ее кислотное число до 115—120.

Для получения углеводов из смоляных кислот их нагревают до высокой температуры (280—310°) со специальными катализаторами, такими как хлористый марганец и др. После



нагревания получают продукт, содержащий 2,0—4,7% смоляных кислот.

Влияние нагревания на физические и химические свойства живичной канифоли показано в работе Стинсона и Лоуренса [15]. Ранее было установлено, что, примерно, половина смоляных кислот довольно легко изомеризуется в абиетиновую кислоту при нагревании канифоли до 200—240° уже в течение первого часа. При более продолжительном нагревании могут протекать другие реакции: изомеризация, дегидрогенизация, полимеризация, декарбоксилирование и образование ангидридов абиетиновых кислот.

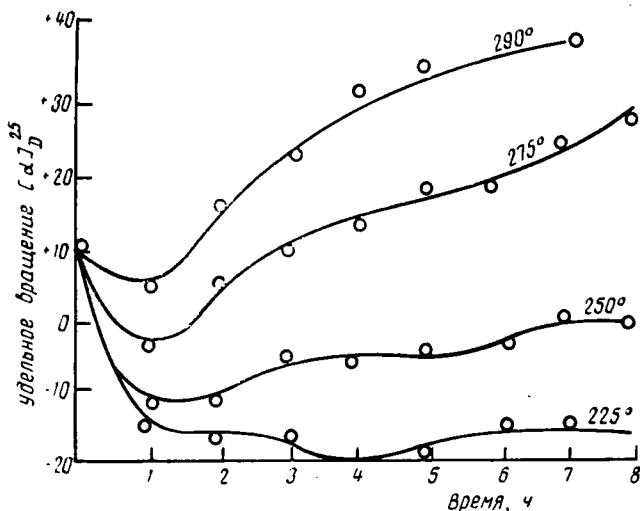


Рис. 3. Зависимость удельного вращения канифоли от времени и интенсивности нагревания [15]

Изменения, которые претерпевает оптическое вращение канифоли в зависимости от времени нагревания и его интенсивности, показаны на рис. 3. Сперва наблюдается смещение удельного вращения в сторону отрицательных значений вследствие изомеризации неоабиетиновой кислоты ( $[\alpha]_D^{20} = +159^\circ$ ) в абиетиновую ( $[\alpha]_D^{20} = -106^\circ$ ). По мере увеличения содержания абиетиновой кислоты возрастает склонность канифоли к кристаллизации. При дальнейшем нагревании оптическое вращение переходит в область положительных значений вследствие дегидрогенизации абиетиновой кислоты и образования дегидроабиетиновой ( $[\alpha]_D^{20} = +64^\circ$ ). Параллельно наблюдается уменьшение склонности канифоли к кристаллизации. Влияние нагревания на температуру размягчения канифоли представлено на рис. 4.

В начале нагревания наблюдается повышение температуры размягчения с 73 до 80—85°. Дальнейшее умеренное нагревание не оказывает заметного влияния, и температура размягчения

остается постоянной. Сильное нагревание приводит к постепенному спаду температуры размягчения канифоли ниже ее первоначальной величины.

Под действием температуры происходит изменение цвета канифоли. При температуре до 225° наблюдается постепенное потемнение, что авторы объясняют окислением канифоли вследствие присутствия небольших количеств кислорода в азоте. Следует заметить, что во всех опытах Стинсона и Лоуренса испытываемая канифоль находилась под током инертного газа (азота).

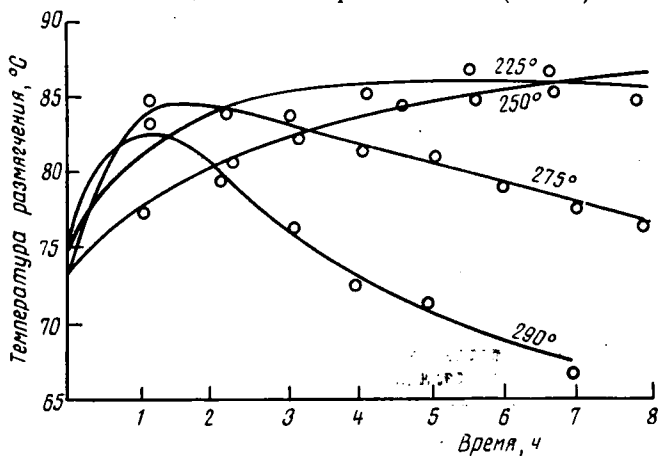


Рис. 4. Влияние времени и интенсивности нагревания на температуру размягчения канифоли [15]

При нагревании до 250° потемневшая канифоль вновь осветляется, по-видимому, вследствие разложения продуктов окисления. В процессе нагревания из канифоли выделяются газообразные продукты: CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>. Водный конденсат содержит около 35% кислот (в пересчете на уксусную) и небольшое количество муравьиной кислоты. Количество выделившихся продуктов при нагревании канифоли показано в табл. 10.

Таблица 10

**Выделение побочных продуктов при нагревании канифоли**

| Температура | Продолжительность нагревания, ч | Сконденсировано продуктов, %, от исходной канифоли |          | Потери, % |
|-------------|---------------------------------|--|----------|-----------|
|             |                                 | водных   | неводных |           |
| 225         | 8                               | 0,1  | 0,1      | 1,0       |
| 250         | 8                               | 0,4  | 0,4      | 0,6       |
| 275         | 8                               | 0,9  | 0,7      | 1,6       |
| 290         | 7                               | 0,9  | 1,0      | 2,7       |

Нагревание канифоли приводит к постепенному снижению кислотного числа. По мнению Лаланда, при температурах ниже 275° это снижение вызывается образованием ангидрида, а при более высоких температурах также декарбоксилированием. При этом снижение кислотного числа у канифоли происходит сильнее, чем у чистой абиетиновой кислоты.

При нагревании канифоли до 155° в течение 145 ч кислотное число снизилось с 168,2 до 162,1, а при нагревании до 275° в течение 8 ч до 127 ч. В последнем случае 10% от имеющихся кислот превращается в ангидриды.

Работами Е. Е. Флека и С. Палкина [41] была показана возможность осуществления изомеризации абиетиновой кислоты в пироабиетиновую при нагревании в присутствии катализаторов. Причем эти исследователи пироабиетиновой кислотой называют смесь дегидро-, дигидро- и тетрагидроабиетиновых кислот. Они испытывали ряд металлов, окислов металлов и неметаллических катализаторов. При нагревании 2 г абиетиновой кислоты с удельным вращением  $[\alpha]_D^{20} = -86^\circ$  и 1 г различных катализаторов при 250° в течение 5 ч они получили следующие результаты (табл. 11).

Таблица 11

Выход пироабиетиновой кислоты при нагревании с различными катализаторами

| Катализатор                                       | $[\alpha]_D^{20}$<br>кислоты, град | Выход<br>кислоты, % |
|---|------------------------------------|---------------------|
| Палладий на угле (дозировка 0,5 г) . . . . .      | +53                                | 85                  |
| Карбекс . . . . .                                 | +53                                | 70                  |
| » . . . . .                                       | +53                                | 65                  |
| Активированный древесный уголь Фишера . . . . .   | +45                                | 50                  |
| Платина на угле . . . . .                         | +44                                | 65                  |
| Фуллерова земля (испытывалась при 200°) . . . . . | +42                                | 35                  |
| То же при 250° . . . . .                          | Полное декарбоксилирование         |                     |
| Адсорбированный древесный уголь Фишера . . . . .  | +23                                | 55                  |
| Никель на угле . . . . .                          | +13                                | 55                  |
| Силикагель . . . . .                              | 0                                  | 55                  |
| Двуокись кремния . . . . .                        | -9                                 | 60                  |
| Хромит меди . . . . .                             | -26                                | 40                  |
| Графит чешуированный . . . . .                    | -28                                | 85                  |
| Нагревание без катализатора . . . . .             | -28                                | 80                  |
| Глинозем . . . . .                                | -30                                | 70                  |
| Сернокислый кальций . . . . .                     | -31                                | 70                  |

В таблице приведены не все испытанные катализаторы. Не показавшие заслуживающих внимания результатов катализаторы опущены.

Как видно из приведенных в таблице данных, лучшие результаты по диспропорционированию получены на палладиевом катализаторе.

В тех же условиях была испытана канифоль, полученная из разных стран. Образцы канифоли имели неодинаковый состав, вследствие чего различались и величины их удельного вращения от  $-18$  до  $+16^\circ$ . В результате же изомеризации все пробы показали одинаковое удельное вращение, колебавшееся от  $+51$  до  $+55^\circ$ . Этот факт показывает, что для получения диспропорционированной канифоли состав и происхождение канифоли не играют решающей роли. Это имеет очень важное практическое значение.

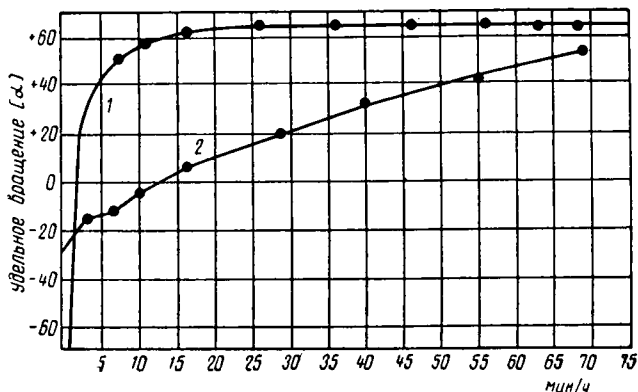


Рис. 5. Скорость изомеризации абиединовой кислоты под действием палладиевого катализатора [42]:

1 — с палладиево-угольным катализатором, 2%ным; 2 — без катализатора

Дюпон и Дюбург [42] скорость изомеризации изучали при температуре  $250 \pm 5^\circ$ . На 25 кг абиединовой кислоты брали 0,5 г катализатора. Как видно из рис. 5, максимальная степень изомеризации была достигнута за 30 мин. При нагревании же без катализатора  $[\alpha]_D^{20} + 50^\circ$  достигается лишь за 75 ч. Ввиду большой разницы продолжительности нагревания фактор времени для первой кривой показан в минутах, а для второй — в часах.

Лейбlich и Лоуренс [43] более подробно исследовали процесс диспропорционирования канифоли с палладиевым катализатором. Они вводили в канифоль 2% катализатора, содержащего 5% палладия. Реакцию проводили при  $210^\circ$  в течение 3,5 ч. Хроматографический анализ показал, что в результате реакции образовалась следующая смесь кислот: дегидроабиединовой 65, дигидроабиединовой 21, тетрагидроабиединовой 21, других кислот 7%.

В качестве агентов, ускоряющих диспропорционирование канифоли, рядом исследователей было испытано очень много различных продуктов и заявлено большое количество патентов.

Японский патент [44] рекомендует смоляные кислоты и смеси их с жирными кислотами или их эфирами (в виде мыла щелочного металла) нагревать при  $270^\circ$  в течение 5 ч в присутствии никелевого катализатора. На 1000 вес. ч. канифоли (кислотное

число 164, число омыления 167) берут 60 вес. ч. 20%-го раствора едкого натра и 10 вес. ч. никеля на угле. Реакцию ведут при перемешивании в атмосфере азота.

По окончании реакции и охлаждения реакционной смеси в нее добавляют 20 вес. ч. воды, перемешивают, центрифугируют для осаждения и последующего удаления катализатора, добавляют 100 вес. ч. ксилола, разлагают мыла серной кислотой, промывают реакционную массу водой до нейтральной реакции, отгоняют ксилол и получают продукт с кислотным числом 164 и числом омыления 165. Содержание абиетиновой кислоты снижается до 1%.

По другому японскому патенту [45] канифоль, применяемую в качестве эмульгатора в процессе получения дивинил-стирольных каучуков, получают следующим образом. К канифоли добавляют активированный уголь, содержащий 0,2—10% хлористого цинка, и проводят реакцию с помощью перегретого пара при 250—320°.

Пример. В реактор с мешалкой и трубками для подачи газа загружают канифоль и добавляют на каждые 100 г канифоли 20 г активированного угля, содержащего 0,4% хлористого цинка и 12% воды. При энергичном перемешивании смесь нагревают в течение 10—30 мин при 290°, продувая ее небольшим количеством смеси перегретого пара с азотом или одним паром.

Продукты реакции растворяют в *n*-гексане, отфильтровывают из раствора активированный уголь, отгоняют растворитель и получают диспропорционированную канифоль. Выход составляет 92%. Полученная канифоль имеет следующую характеристику (табл. 12).

Таблица 12

Характеристика канифоли

| Продолжительность реакции, мин | Кислотное число | Число омыления | Абиетиновой кислоты, % | Неомыляемых, % |
|--------------------------------|-----------------|----------------|------------------------|----------------|
| 10                             | 153             | 164            | 4,5                    | 0              |
| 30                             | 142             | 155            | 0                      | 16,5           |

Те же авторы [46] исследовали диспропорционирование канифоли в присутствии палладия на угле. Они так же нашли, как и другие исследователи, что оптимальным соотношением палладий: уголь является 1:100. При циклическом использовании катализатора дозировка палладия составляла, примерно, 0,25% на каждый цикл.

Указывается на возможность применения регенерированного катализатора. Авторы сравнивали проведение процесса в атмосфере азота и водорода. В атмосфере водорода реакция проходит более эффективно. В этом случае дозировка палладий: уголь может быть снижена в пять раз. Остаточное содержание абиетиновых кислот в продуктах реакции было ниже. Активность катализатора снижалась медленнее, и он мог быть использован до 5 раз вместо двух, как при проведении реакции в атмосфере азота. Количество взятого водорода не влияло на течение реакции.

Найдено, что диспропорционирование живичной и экстракционной канифоли проходит легче, чем талловой.

Предложен способ диспропорционирования канифоли с помощью фтористоводородной кислоты [47].

Реакция проводится в растворе бензола (1:1) 90—95%-ной фтористоводородной кислотой при температуре порядка 40°, с последующей отгонкой растворителя. Полученная реакционная масса состоит из двух слоев: нижний — окисленные смоляные кислоты, диспропорционированные на 25,7%, верхний — неокислен-

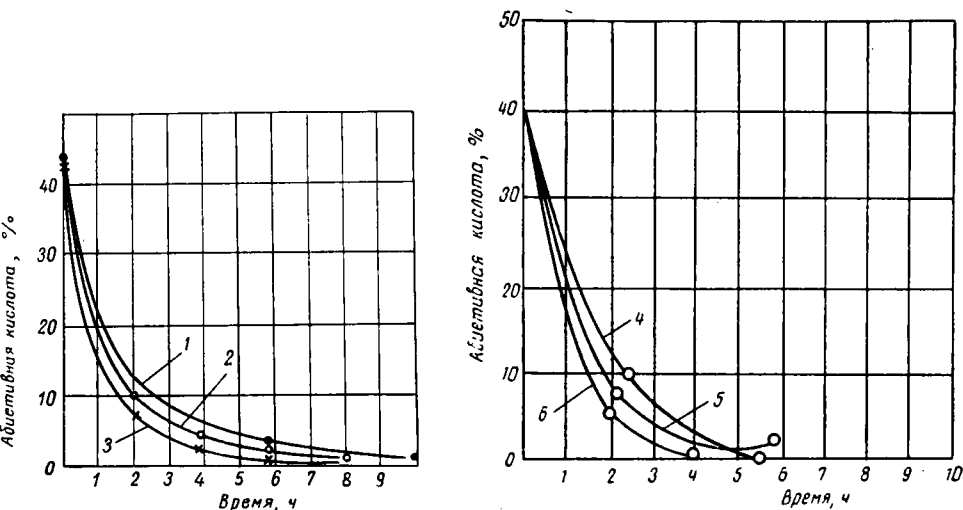


Рис. 6. Диспропорционирование талловой канифоли с различными катализаторами [3]:

1 — с 0,1% йода, 250°; 2 — с 0,5% серы, 285°; 3 — с 0,1% селена, 285°; 4 — с 0,5% никеля Реня, 250°; 5 — с 10,5% никелевого катализатора, 250°; 6 — с 1% палладиево-угольного катализатора, 250°

ные смоляные кислоты, выход диспропорционированной канифоли 74,3%; она может применяться в качестве эмульгатора.

Обстоятельные исследования различных катализаторов провели финские ученые Каянне и Хонканен [48]. Они испытали палладий, никель, йод, серу, ее двуокись и селен на талловой канифоли (рис. 6). По их данным палладий выдерживает без регенерации только два цикла. Никель растворяется в кислых продуктах, поэтому требуется очистка канифоли от никелевых солей.

С применением йода образуется канифоль с низким кислотным числом. С двуокисью серы образуются темные дурнопахнущие продукты, поэтому наиболее эффективными катализаторами авторы считают серу и, особенно, селен. В присутствии 0,1% селена или 0,5% серы при 250—295° за 5—8 ч содержание абиетиновой кислоты уменьшилось с 42 до 0,5—0%, а содержание дегидроабиетиновой кислоты возросло с 27 до 58—61%. Кислотное число снизилось с 181 до 160—166. Число омыления снизилось с 183 до

164—170, температура размягчения с 74 до 61—63°. Окраска канифоли практически не изменилась. Полученные продукты имели светлую окраску.

И. Я. Поддубный с группой сотрудников ВНИИСК [49] разработал способ модифицирования канифоли под действием радиоактивного  $\beta$ -излучения до полного устранения сопряженных двойных связей. Необходимая доза облучения  $Co^{60}$  составила 280—720 тысяч рентген-час. Модифицированная канифоль успешно прошла испытания в качестве эмульгатора процесса полимеризации диеновых и винильных соединений. На трилон-ронгалитовом рецепте при дозировке облученной канифоли, равной 5% на взятые углеводороды, за 8 ч реакции выход полимера составил 50%. Параллельно поставленные опыты на необлученной канифоли не показали образования полимера. Надо полагать, что в будущем этот способ модификации канифоли найдет широкое применение, если она сохранит свое значение в технологии органического синтеза.

Опубликовано большое число патентов на способы модифицирования канифоли для производства бумаги и клеев. Американским патентом [50] стабилизацию талловой канифоли, предназначенной для получения устойчивого сухого клея, рекомендуется проводить диспропорционированием ее веществами, содержащими серу, или солями, неокисляющихся оксикислот серы с сильными основаниями, добавляемых в количестве 0,5—5% весовых. Клей заправляется антиоксидантом.

Канадским патентом [51] для тех же целей рекомендуется стабилизировать канифоль нагреванием при температуре 180—300° в присутствии щелочных или аммонийных солей, неокисляющихся оксикислот серы (или сернистокислого натрия), добавляемых в количестве 1,5—3,5% весовых.

Английским патентом [52] предусматривается уничтожение двойных связей в абетиновой кислоте при нагревании канифоли с фуллеровой землей, силикагелем или древесным углем. Этот способ применяется при получении масляно-канифольной смеси для кабельной промышленности.

Как мы видели выше [41], применение указанных катализаторов приводит к диспропорционированию абетиновых кислот, но одновременно вызывает их сильное декарбоксилирование. Поскольку последнее обстоятельство в данном случае не имеет существенного значения, применение рассмотренных катализаторов рационально, тем более что для придания канифоли стабильности здесь достаточно нагревания ее до 150°.

В случаях диспропорционирования канифоли для получения клея процесс декарбоксилирования недопустим, так как он снижает клеящую способность канифоли. Сам же процесс изомеризации и диспропорционирования не влияет на клеящую способность канифоли.

Э. Г. Лазарянц с сотрудниками НИИМСК [53] предложили самый простой способ модификации живичной канифоли с целью

применения ее в качестве эмульгатора процесса получения дивинил-стирольных каучуков. Этот способ заключается в прогревании канифоли без катализаторов при температуре 200—250°, в течение 10 мин.

Сотрудниками Воронежского филиала ВНИИСК (А. П. Титовым, М. Л. Шульманом и др.) показана возможность удаления сопряженных двойных связей в канифоли обработкой ее при 150—160° иодом, взятым в количестве 0,1% от веса канифоли, а затем хлором при 220—230° [54]. Рекомендуется также одновременная обработка канифоли иодом и хлором [55].

Обработанная таким образом канифоль может применяться в качестве эмульгаторов в процессе получения синтетического каучука.

Из приведенного обзора видно, что за относительно короткое время накоплено много экспериментального материала по вопросу модифицирования канифоли. Канифоль с улучшенными свойствами все шире используется в различных отраслях промышленности.

Настало время глубже разобраться в тонкостях превращений, происходящих при диспропорционировании, гидрировании и других процессах, тем более что они часто протекают одновременно. Возможно, что после детального изучения роли катализаторов, применяемых при диспропорционировании канифоли, когда одновременно протекают две противоположных реакции (дегидрирование и гидрирование), этот процесс будет активизирован путем применения комбинированных катализаторов.

Заслуживают внимание результаты, полученные Э. Г. Лазаренцем с сотрудниками, позволяющие применять канифоль в качестве эмульгатора в процессе получения каучуков, после необходимого нагревания ее даже без катализаторов.

### **Полимеризация канифоли**

Выражение «полимеризация» не совсем точно отражает процесс, происходящий со смо-

ляными кислотами канифоли, поскольку в результате реакции возникают димерные, а не полимерные смоляные кислоты.

Первые сведения о полимеризации канифоли были сообщены Грюном и Винклером в 1919 г. Они обрабатывали раствор канифоли в петролейном эфире при —5° концентрированной серной кислотой около 6 ч.

В 1935 г. компания Найвл Сторс Колумбия предложила растворять канифоль в бензине и обрабатывать ее раствор при 31° в течение 1,5 ч обычной серной кислотой. Молекулярный вес экстракционной канифоли повышался до 750, а точка размягчения, примерно, до 63°.



Аналогичный метод обработки канифоли и ее эфиров запатентовала компания Геркулес Паудер. В качестве катализатора они применили серную кислоту, а позже пара-толуолсульфокислоту. Ими также был предложен метод обработки канифоли ледяной уксусной кислотой и пара-толуолсульфокислотой в течение 5 ч при 150°, после чего очищенный продукт использовался для проклейки бумаги.

В качестве катализатора процесса полимеризации канифоли зарубежные фирмы предлагают применять разнообразные вещества. Так, И. Г. Фарбениндустри предлагает применять фторид бора в растворе. Он способствует получению светлых канифолей с низким кислотным числом и повышенной точкой плавления. Наряду с фтористым бором в качестве катализатора предлагается применять фтористый водород, хлориды алюминия, олова, цинка и титантетрахлорид. Фирма Геркулес Паудер предложила в качестве катализатора полимеризации канифоли использовать другие родственные соединения, например борную кислоту, ангидрид борной кислоты, бортриацетат, тетраборид натрия и молекулярные соединения борфторида.

Рекламируются и такие катализаторы полимеризации канифоли, как фосфорная кислота, соединения фосфорной кислоты и спиртов, отбельные глины вместе с соляной кислотой, а также ультрафиолетовые лучи. Авторы патентов считают, что перечисленные катализаторы содействуют не только полимеризации, но и диспропорционированию.

Образование димерных смоляных кислот канифоли повышает ее кислородоустойчивость и точку размягчения. Однако при этом неизбежно снижение кислотного числа и увеличение содержания неомыляемых.

Около 12% полимеризованных кислот канифоли реагируют с малеиновым ангидридом, образуя высокоплавкий продукт. Полимеризованная канифоль вступает в ту же реакцию с фенолами, но с меньшим выходом. Одним из положительных качеств полимеризованной канифоли является устойчивость ее к кристаллизации. Технические показатели полимеризованной канифоли, выпускаемой различными зарубежными фирмами, приведены в табл. 13.

Низкое кислотное число полимеризованной канифоли определяет сферу ее применения. Такая канифоль применяется при этерификации, так как для нее требуется меньший расход глицерина, чем для обычной канифоли. Получаемые эфиры имеют высокую точку размягчения и большую вязкость. С талловым и льняным маслами из эфиров изготавливают быстро высыхающие и щелочестойкие лаки.

Для получения малеиноватых полимеризованных канифолей требуется меньше малеинового ангидрида или фенолформальдегидного конденсата по сравнению с нормальными канифолями. Особые преимущества имеет применение полимеризованных канифолей

Показатели свойств некоторых полимеризованных канифолей

| Наименование канифоли               | Фирма                   | Кислотное число | Число омыления | Неомыляемые, % | Точка размягчения, °С |
|-------------------------------------|-------------------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------------|
| Полрос R                            | Кросби Кемиклс К°       | 155             | 160            | 8              | 93                    |
| Светлая полимеризованная канифоль R | Геркулес Паудер К°      | 148             | 160            | 7              | 94                    |
| Димерекс-канифоль R                 | То же                   | 148             | 153            | 6,1            | 139                   |
| Нурос R                             | Ньюпорт                 | 154             | 157            | 8,5            | 99                    |
| Пенрос R                            | Индастриес Инкорпорейшн | 150             | 153            | 9,5            | 108                   |

при получении металлорезинатов в расплаве. При этом поглощается больше металла (за исключением олова), чем в экстракционной канифоли и не наблюдается кристаллизации. Эти металлорезинаты являются более твердыми, кислородоустойчивыми и вязкими, чем металлорезинаты, полученные из других канифолей. Их растворы в органических продуктах также являются более стойкими.

В нашей стране работы по полимеризации канифоли вели в ЦНИЛХИ. В качестве катализатора использовалась серная кислота. Однако из-за большого расхода катализатора, малого выхода готового продукта и низкого его качества (особенно по цветности полимеризованной канифоли) этот способ не получил развития. Была показана лишь принципиальная возможность получения полимеризованной канифоли. Позже в ЦНИЛХИ проводили работы, в которых в качестве катализатора были испытаны серная и фосфорная кислоты, 33%-я фтористоводородная кислота, сульфуголь, сера, бура, борная кислота, бром, йод и катионит СБВ-1.

В последнее время были исследованы процессы полимеризации канифоли под действием 96% фтористого водорода, четыреххлористого титана и четыреххлористого олова [56].

Установлено, что процесс полимеризации канифоли в бензиновом или бензольном растворах протекает одинаково. Свойства полученной канифоли также близки между собой. Средний молекулярный вес полимеризованной канифоли близок к 400. Если допустить, что при полимеризации образуется только димер, то по расчету полимеризуется только 21% смоляных кислот, содержащихся в канифоли.

Исходная канифоль в среднем имеет 1,7 двойных связей на молекулу, а в полимеризованной канифоли содержится 0,47 двойных связей. Если бы найденный средний молекулярный вес соответствовал димеру, то в этом случае на молекулу приходилось бы 0,78 двойных связей. Следовательно, в присутствии фтористого

водорода наряду с полимеризацией канифоли протекает и процесс диспропорционирования. При этом образуются ароматические и гидроароматические смоляные кислоты, что также приводит к снижению йодных чисел конечного продукта.

При полимеризации канифоли с  $\text{SnCl}_4$  и  $\text{TiCl}_4$  выход полимеризованной канифоли ниже, чем при полимеризации с  $\text{HF}$ . К тому же с этими катализаторами получается большое количество промывных вод, содержащих соляную кислоту, что делает метод мало перспективным.

Аналогичные работы по полимеризации канифоли были проведены в ЦНИЛХИ Л. Н. Шапиро [57]. Она описывает процесс полимеризации канифоли, в котором в качестве катализатора использовались 96%-ный фтористый водород, 33%-плавиковая кислота, фосфорная кислота, сульфуголь и др. При тщательном механическом перемешивании канифоль растворяли в бензине или бензоле в отношении 1:1. К раствору непрерывно добавлялся катализатор (до 20% по весу). Реакция полимеризации экзотермичная. Течение ее контролировалось по изменению температуры, которая повышалась с 19 до 45°.

Продукт полимеризации промывался растворителем и затем горячей водой до полного удаления катализатора. Растворитель отгонялся, а оставшийся продукт высушивался. Лучшие результаты были получены при полимеризации канифоли с фтористым водородом. Данные этих опытов приведены в табл. 14.

Таблица 14

Полимеризация канифоли с фтористым водородом

| Наименование показателей                                       | Номера опытов |         |       |       | Исходная канифоль |
|--|---------------|---------|-------|-------|-------------------|
|  | 1             | 2       | 3     | 4     |                   |
| Температура реакции, °С  | 17—29         | 17—22,5 | 17—24 | 17—23 | —                 |
| Время реакции, ч . . . . .                                     | 2             | 2       | 4,5   | 2     | —                 |
| Количество катализатора, % от веса исходной канифоли . . . . . | 20            | 20      | 20    | 20    | —                 |
| Выход продукта, % . . . . .                                    | 88,5          | 88,5    | 98,6  | 98,5  | —                 |

Физико-химическая характеристика продукта\*

|   |       |       |       |       |       |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| Температура, °С:  |       |       |       |       |       |
| плавления . . . . .                                     | 143   | 144   | 146   | 151   | 124   |
| размягчения . . . . .                                   | 104,5 | 114,0 | 107,0 | 119,0 | 72,5  |
| Кристаллизация . . . . .                                | Нет   | Нет   | Нет   | Нет   | Да    |
| Молекулярный вес . . . . .                              | 474,8 | 495,6 | 669,7 | 590,0 | 319,4 |
| Йодное число (стандарт) . . . . .                       | 133,7 | 127,9 | 159,0 | 139,1 | 171,5 |
| Остаточное содержание кислот типа абиединовой . . . . . | 16,2  | —     | 16,4  | 13,9  | 70    |

\* Во время всех опытов наблюдалась полная растворимость.

Низкое йодное число позволяет использовать полимеризованную канифоль в качестве эмульгатора полимеризации. Сравнительно высокий молекулярный вес, повышенная температура плавления и размягчения, полное отсутствие способности к кристаллизации, стойкость против окисления позволяют использовать полимеризованную канифоль в электротехнике, электронике, радиотехнике, а также при изготовлении ряда специальных сортов смоляных основ красок и лаков.

В 1961 г. ЦНИЛХИ возвращается к исследованию процесса полимеризации канифоли, но ставит перед собой уже новые задачи [58]. Основной целью выполненной работы была разработка технологической схемы получения полимеризованной канифоли, как основы для резинатов, необходимых для полиграфической промышленности. При разработке технологической схемы решены вопросы уменьшения расхода катализатора, увеличения выхода целевого продукта и улучшения его качества, особенно цветности. Сущность разработанного процесса полимеризации канифоли состоит в следующем.

При определенной температуре бензиновый раствор канифоли контактирует некоторое время с серной кислотой. Полимеризат разбавляют бензином. Из раствора выделяются окисленные смолы и катализатор — серная кислота. Промывкой полимеризата горячей водой удаляют остатки серной кислоты и разрушают окрашенные соединения. После отгонки бензина и уварки раствора получают полимеризованную канифоль.

Процесс полимеризации зависит от многих факторов, главные из них следующие: концентрация и количество серной кислоты, интенсивность перемешивания, температура и время реакции. Влияние этих факторов изучалось А. Л. Пирятинским с сотрудниками. Было показано, что 60—70%-ная серная кислота не полимеризует канифоль, а 90%-ная кислота является очень сильным катализатором, при воздействии которого неопределенность канифоли уменьшается на 70—75%. Кислота такой концентрации проявляет себя и как сильный окислитель. Поэтому выход целевого продукта резко сокращается. Концентрация серной кислоты 80—85% была признана оптимальной.

Основываясь на зависимости дозировки катализатора от интенсивности перемешивания, исследователи показали, что путем применения эффективного перемешивающего устройства количество серной кислоты может быть уменьшено до 15%. Имеются предпосылки и для дальнейшего снижения количества катализатора. При изучении влияния температур реакции на процесс полимеризации канифоли найдено, что при температурах 0—20° кислотное число, цвет, температура размягчения и выход готового продукта вполне удовлетворительны. Однако степень полимеризации канифоли низка. При температуре реакции 40° степень полимеризации канифоли достигает заданной величины, но при этом несколько ухудшается цвет конечного продукта.

По мере прохождения реакции полимеризации канифоли увеличивается ее молекулярный вес и вязкость полимеризата. Используя этот показатель, можно характеризовать глубину полимеризации и изучать кинетику реакции. Кинетическая кривая, отображающая процесс полимеризации канифоли, представляет собой восходящую прямую линию. Нарастание вязкости в единицу времени происходит на одну и ту же величину. Индукционного периода не наблюдается.

На основании лабораторных данных была разработана технологическая схема процесса полимеризации канифоли. В соответствии с этой схемой на опытном заводе ЦНИЛХИ была смонтирована установка, состоящая из полимеризатора, разбавителя, промывочного аппарата и уварочного куба (рис. 7).

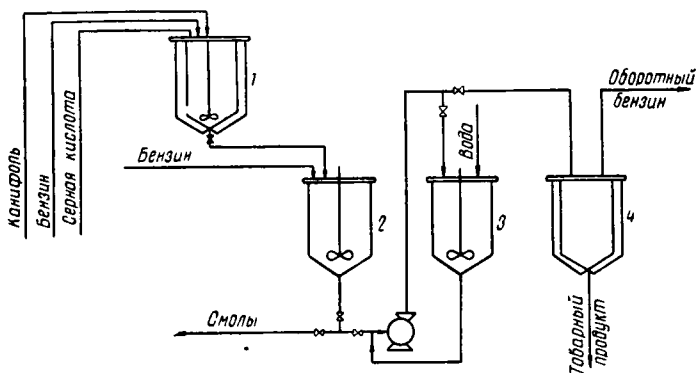


Рис. 7. Схема процесса полимеризации канифоли:  
1 — полимеризатор; 2 — разбавитель; 3 — промывочный аппарат; 4 — уварочный куб

Полимеризатор — стальной цилиндрический аппарат с коническим днищем и рубашкой для обогрева, оборудован быстроходной мешалкой, делающей 250 оборотов в минуту. Для лучшего перемешивания стенки полимеризатора снабжены рассекателями. Разбавитель и промывочный аппарат — стальные цилиндрические емкости, также снабженные перемешивающими устройствами. Уварочный куб имеет паровую рубашку, змеевик глухого пара и устройство для ввода острого пара; соединен с вакуумным насосом.

Кроме этих аппаратов, имеются емкости для хранения бензина и воды. Процесс полимеризации канифоли на установке проводится следующим образом.

Бензиновый раствор (50%-ный) экстракционной канифоли перемешивался в полимеризаторе при температуре 40° в течение 7 ч с 80—85%-ной серной кислотой, взятой в количестве 15% от веса исходной канифоли. Полимеризат разбавляли бензином до концентрации канифоли 10—11%, отстаивали здесь же от окисленных смол и перекачивали в промывочную емкость, где он промывался

горячей подсоленной водой. Температура соленой воды была 70—75°, концентрация сернистого или хлористого натрия 2—3%. Промытый полимеризат поступал в уварочный куб для отгонки из него бензина и для уварки полимеризованной канифоли. Показатели качества полученной полимеризованной канифоли приведены в табл. 15.

Таблица 15

Физико-химические показатели полимеризованной канифоли

| Полимеризованная канифоль |           |                 |   |                             |                                  |
|---------------------------|-----------|-----------------|---|-----------------------------|----------------------------------|
| выход %                   | цветность | кислотное число | вязкость 60% раствора канифоли в толуоле, <i>сст.</i> | температура размягчения, °С | Йодное число (стандартный метод) |
| 91,1                      | J         | 157             | 39,8  | 99                          | 96                               |
| 92,3                      | K         | 145             | 34,8  | 92                          | 93                               |
| 92,0                      | J         | 158             | 34,5  | 95                          | 99                               |
| 90,8                      | J         | 155             | 36,2  | 95                          | 89                               |

Примечание. Концентрация кислоты в процентах составляла 85%; расход кислоты от веса канифоли 15%, температура 40 °С, время реакции 7 ч.

Эта канифоль по внешнему виду не отличается от живичной канифоли. По физико-химическим показателям она различается только по температуре размягчения, которая на 20° выше, чем у исходной канифоли. Количество неомыляемых веществ в полимеризованной канифоли несколько возросло по сравнению с исходной.

В процессе получения полимеризованной канифоли образуется большое количество кислых сточных вод. Так, на промывку полимеризата, содержащего 1 т канифоли, необходимо около 20 т воды. Кроме солей, добавленных для разрушения эмульсий, кислые промывные воды содержат некоторое количество серной кислоты и органических веществ. Такие воды без очистки не могут быть слиты в канализацию.

ЦНИЛХИ проведена работа по определению возможностей повторного использования кислых сточных вод. Перед каждым повторным использованием промывные воды нейтрализовали содой. Исследования показали, что многократное использование промывных вод не оказывает существенного влияния ни на режим промывки бензиновых растворов, ни на качество полимеризованной канифоли. Многократное использование сточных вод значительно снизит расход воды и сделает предлагаемый процесс более экономичным и простым.

М. Я. Лазарев [59] описывает получение кабельной канифоли на основе полимеризованной канифоли. Он указывает, что

НИИКП — ЦНИЛХИ предложили применять в качестве электроизоляционного материала полимеризованную канифоль, получаемую по вышеописанному методу. Эта канифоль имеет следующие показатели:  $[\alpha]_D^{20} = -20,9^\circ$  в спирте, температура размягчения по Кремер — Сарнову  $80^\circ$ , вязкость 60%-го раствора толуола 28,1 сст, молекулярный вес (по Расту) 430, содержание летучих веществ 0,15 мл на 100 г., кислотное число 162,3, йодное число 133,1, текучесть при  $120^\circ$  по Мак-Лейну 136 сек, склонность к кристаллизации отсутствует.

Изготовленная из полимеризованной канифоли масса МП-1 при испытании в ионизированной газовой среде обнаруживает интенсивное газопоглощение, как и обычная пропиточная масса. Для массы МП-1, изготовленной из лабораторных образцов полимеризованной канифоли,  $\rho_v$  (удельное объемное сопротивление), как правило, в 2—3,5 раза больше величины, требуемой по технологическим условиям, а  $\text{tg } \delta$  (тангенс диэлектрических потерь) находится на уровне показателя тангенса для брайтстока.

При исследовании этого вида канифоли было сделано интересное наблюдение: чем больше в канифоли содержится абиетиновой кислоты, тем выше ее электроизоляционные свойства. Электроизоляционные показатели канифоли зависят от качества живицы, условий технологического процесса производства, химического состава и содержания летучих веществ, которые оказывают на них отрицательное влияние.

В результате производственных испытаний пропиточных масс МП-1 и МП-2 из кабельной канифоли, проведенных на заводе «Севкабель» и других, установлено, что они имеют лучшие показатели удельного объемного сопротивления и тангенса диэлектрических потерь, чем массы, которые в настоящее время готовят из обычной канифоли:  $\rho_v$  опытных масс возрастает в среднем в 5,8 раза, а  $\text{tg } \delta$  уменьшается в среднем в 4,1 раза. Эти массы не меняют  $\rho_v$  и  $\text{tg } \delta$  при старении в присутствии катализаторов (меди, свинца и алюминия).

## ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ

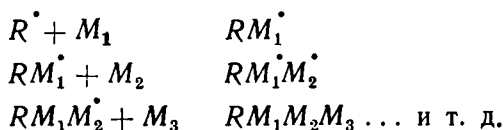
### ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

В настоящее время наиболее распространенным промышленным способом получения синтетических каучуков различного назначения является способ эмульсионной поли-

меризации. В общем виде он заключается в следующем.

Непредельные углеводороды, называемые мономерами, из которых хотят получить каучук, подвергают эмульгированию в воде с помощью некоторых поверхностно-активных веществ. Исходными углеводородами для этой цели чаще всего применяют смеси бутадиена со стиролом или метилстиролом, бутадиена с нитрилом акриловой кислоты и др.

Реакция полимеризации протекает под действием на молекулы мономеров свободных радикалов, образующихся при распаде специально введенных в реакционную смесь инициаторов. Свободные радикалы ( $R^\cdot$ ), обладая избыточной химической энергией, присоединяются к молекулам мономеров по месту сопряженных двойных связей. При этом происходит перегруппировка двойной связи, молекула мономера  $M_1$  становится активной  $RM_1^\cdot$  и быстро реагирует со второй молекулой мономера  $M_2$ , потом с третьей и т. д. Так протекает цепная реакция образования полимера. Этот процесс радикальной полимеризации можно представить следующей схемой:



Скорость процесса радикальной полимеризации зависит от величины энергии активации молекул мономера, а также от скорости распада молекул инициатора с выделением свободных радикалов, которые реагируя с молекулами мономера, образуют первичные активные центры полимеризации. После образования активных центров цепная реакция получения полимеров протекает уже очень быстро. Создание эмульсионной среды для проведения процесса полимеризации и объясняется тем, что в эмульсии инициатор распадается с образованием свободных радикалов быстрее, чем в гомогенной массе чистых маномеров. Этим обеспечивается и значительно большая скорость реакции полимеризации в эмульсии по сравнению с жидкой фазой.



Чтобы вызвать ускоренное образование свободных радикалов в реакцию вводят специальные вещества, активирующие распад молекул инициатора. Чаще всего такими активаторами бывают вещества с восстановительными свойствами. Забота о свободных радикалах должна проявляться и с другой стороны: нельзя допускать, чтобы они растрчивались на реакции с какими-либо примесями. Поэтому в системе не должно быть никаких посторонних активных продуктов, тем более содержащих сопряженные двойные связи. Это обстоятельство, как мы увидим дальше, имеет непосредственное отношение к предмету нашего изучения — канифоли.

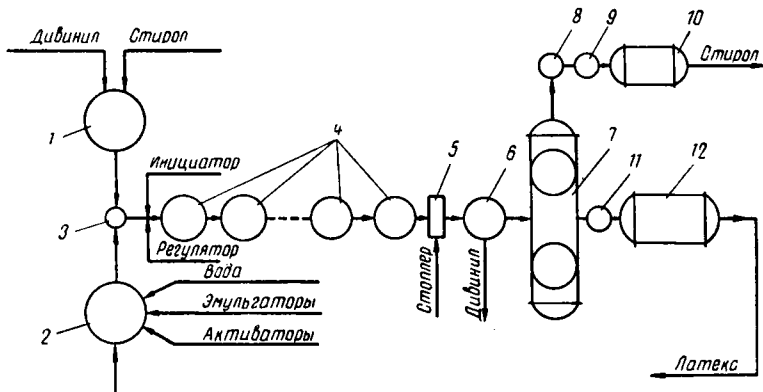


Рис. 8. Технологическая схема непрерывного процесса эмульсионной полимеризации:

1 — емкость для приготовления углеводородной шихты; 2 — емкость для приготовления водной фазы; 3 — смеситель для получения эмульсии; 4 — полимеризационная батарея (показана только часть полимеризаторов); 5 — установка для подачи стоппера (прерывателя процесса полимеризации); 6 — колонна для предварительной дегазации латекса; 7 — колонна для отгонки стирола от латекса с водяным паром под вакуумом; 8 — каплеотбойник; 9 — конденсатор; 10 — отстойник для стирола; 11 — гидрозатвор (на стоке латекса); 12 — емкость для сбора латекса

Чтобы в процессе роста полимерные цепи образовывались однородными по длине, в систему вводятся специальные вещества, регулирующие их размер. Процесс полимеризации доводится до строго определенной глубины, обычно до 60% и обрывается введением стопперов. В результате реакции вместо капелек эмульсии мономеров образуются глобулы каучука, представляющие собой мельчайшие частички с радиусом менее микрона. Эта молочно-белая жидкость и будет синтетическим латексом. Из полученного латекса необходимо отогнать незаполимеризовавшиеся мономеры и направить их вновь на полимеризацию. Эту операцию осуществляют на отпарных колоннах под вакуумом. Отогнанный латекс заправляют противостарителем, и в производстве товарных латексов на этом работа заканчивается (рис. 8).

Для получения каучука латекс подвергают коагуляции с помощью электролитов. Для этой цели обычно применяют растворы

солей: хлористого натрия, реже — кальция, магния, алюминия, в смеси с кислотами, серной или уксусной. Под действием кислот эмульгатор превращается в соответствующую свободную кислоту. Выделившиеся хлопья полимера промывают водой и в виде крошки или сформированными в ленту подвергают сушке, прессованию и упаковке (рис. 9).

До последних лет в процессе полимеризации в качестве эмульгатора применяли так называемый некаль (дибутилнафталин-сульфокислый натрий). Он являлся хорошим эмульгатором, обеспечивающим необходимую стойкость эмульсионной системы и получаемого латекса, а также высокую скорость реакции полимеризации.

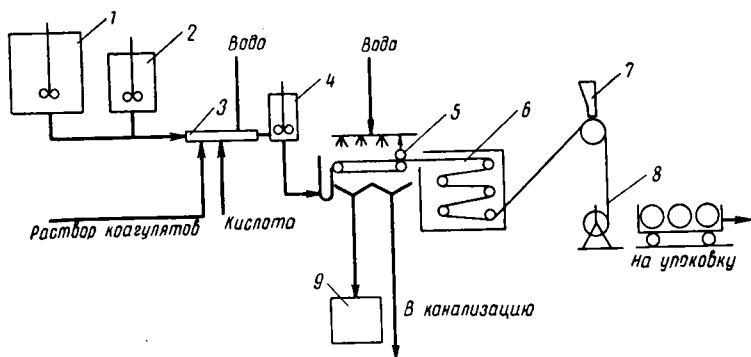


Рис. 9. Технологическая схема выделения каучука из латекса на лентоотливочной машине:

1 — мерник для латекса; 2 — мерник для масла или масляной эмульсии; 3 — смешительные сопла; 4 — дозреватель; 5 — лентоотливочная машина; 6 — ленточная сушилка; 7 — пудровочная машина; 8 — аппарат для намотки каучука в рулоны; 9 — сборник серума

Однако ряд имевшихся у некаля недостатков заставил работников промышленности синтетического каучука искать ему замену. Так, при коагуляции латекса большая часть некаля вымывается из каучука и уносится со сточными водами. Некаль является довольно токсичным продуктом. Он не только сам не подвергается биохимической очистке, но и угнетающе действует на процесс биохимического окисления других органических веществ, содержащихся в сточных водах. В данном случае он тормозит биохимическое окисление стирола, этилбензола, дивинила, этилового спирта, ацетальдегида и других органических продуктов.

Обладая сильными поверхностно-активными свойствами, некаль способствовал проникновению органических веществ в грунт на большую глубину. Например, под полями фильтрации, на глубине 60 м, была обнаружена концентрация некаля, равная 315 мг/л. Из сказанного ясно, какую угрозу представляет некаль для питьевой воды, а также для флоры и фауны водоемов. Поэтому проблема удаления некаля из сточных вод являлась очень важной и неот-

ложной. Кроме того, часть некаля, оставшаяся в каучуке при коагуляции, отрицательно влияла на его свойства.

С заменой некаля канифольным эмульгатором ликвидируются все указанные явления. Во-первых, большая часть его, выделившаяся при коагуляции в виде смоляных кислот, остается в каучуке и оказывает благоприятное влияние на свойства резиновых смесей и резин. Во-вторых, небольшая часть канифоли (до 0,5 г/л), унесенная со сточными водами, легко подвергается биохимической очистке.

Однако применение канифоли в процессе получения каучука, несмотря на ее очевидные преимущества перед другими эмульгаторами, оказалось затруднительным. Обыкновенная канифоль без предварительной обработки непригодна в качестве эмульгатора процесса эмульсионной полимеризации.

Е. И. Второва, С. Ф. Соковнина, А. С. Воробьева сообщили в 1943 г., что при испытании канифоли в качестве эмульгатора полимеризации дивинила в эмульсии наблюдался длительный индукционный период. И. Азорлозой [60] было проверено влияние на скорость эмульсионной полимеризации каждой, входящей в состав канифоли, смоляной кислоты в отдельности.

Испытание проводили по рецепту получения каучука Джи-Ар-Эс (США). Смоляные кислоты брали в виде натриевых мыл. За 14 ч реакции эти кислоты дали в процентах следующий выход полимера:

|                                       |    |   |    |
|---------------------------------------|----|---|----|
| Левопимаровая кислота . . . . .       | 0  | Дигидроабиетиновая кислота . . . . .    | 71 |
| Неоабиетиновая . . . . .              | 0  | Декстропимаровая кислота . . . . .      | 75 |
| Абиетиновая . . . . .                 | 8  | Легидроабиетиновая . . . . .            | 99 |
| Изодекстропимаровая кислота . . . . . | 66 | Тетрагидроабиетиновая кислота . . . . . | 83 |

Аналогичные результаты были сообщены и другими авторами. При рассмотрении полученных данных сразу бросается в глаза определенная закономерность между строением смоляных кислот и поведением их в процессе полимеризации.

Молекулы левопимаровой, абиетиновой и неоабиетиновой кислот содержат сопряженные двойные связи, вследствие чего происходит торможение реакции полимеризации. В молекулах декстропимаровой и изодекстропимаровой кислот, хотя и содержатся двойные связи, но они не являются сопряженными и не оказывают тормозящего действия на реакцию полимеризации. Дигидроабиетиновая кислота (точнее смесь кислот) содержит лишь одну двойную связь. Дегидроабиетиновая кислота имеет уже ароматическое кольцо, а тетрагидроабиетиновая кислота совсем не имеет двойных связей, поэтому скорость полимеризации с этими кислотами постепенно нарастает.

Из приведенных данных видно, что степень ингибирующего влияния той или другой смоляной кислоты на процесс полимеризации связана с наличием сопряженных двойных связей. Для под-

тверждения этого вывода Азорлозой было проверено влияние небольших добавок кислоты, содержащей сопряженные двойные связи, к кислоте, у которой двойные связи образуют ароматическое кольцо. В тех же условиях 80%-ная конверсия мономеров была достигнута при добавке абиетиновой кислоты к дегидроабиетиновой за следующее время:

|  |    |    |      |      |
|--|----|----|------|------|
| Добавка абиетиновой кислоты, % . . . . . | 0  | 1  | 3    | 5    |
| Время полимеризации, ч . . . . .         | 14 | 15 | 16,5 | 17,2 |

Для 60%-ной конверсии добавка абиетиновой кислоты в количестве 5% увеличила время полимеризации с 9 до 13,8 ч.

Пока в литературе нет достаточно убедительного толкования механизма влияния смоляных кислот, содержащих сопряженные двойные связи, на скорость процесса полимеризации углеводов. Поскольку же это явление представляет не только теоретический, но и практический интерес, надо полагать, что оно будет объяснено учеными. Такая попытка недавно сделана А. П. Титовым с сотрудниками.

Исходя из общетеоретических представлений, авторы считают, что сопряженные двойные связи, находящиеся в молекулах смоляных кислот, должны активировать атомы водорода, находящиеся в циклах. Вследствие этого молекула смоляной кислоты, став более реакционноспособной, может принять участие в цепной реакции полимеризации, с образованием менее активных свободных радикалов, чем свободные радикалы применяемого инициатора процесса. Это будет приводить к торможению скорости реакции полимеризации. И наоборот, в тех смоляных кислотах, где отсутствует сопряжение будет меньше и активных водородных атомов. Следовательно, такие молекулы в значительно меньшей степени будут участвовать в реакции передачи цепи и мешать ей. Эти авторы подтверждают свои взгляды на механизм торможения процесса полимеризации необработанной канифолью экспериментально.

Сравнительно недавно Лагеркранц и Юланд [61] с помощью электронного парамагнитного резонанса обнаружили присутствие свободных радикалов в канифоли, живице и других смолах. Предполагают, что наличие свободных радикалов связано с процессом окисления содержащихся в смоле кислот до перекиси под действием кислорода. Интересно, что в абиетиновой кислоте, склонной к окислению, обнаружено присутствие свободных радикалов, а в дигидроабиетиновой их нет, так как она не подвергается окислению. Возможно, что эти свободные радикалы принимают участие в процессе торможения реакции полимеризации, которое вызывается абиетиновой и другими кислотами, содержащими сопряженные двойные связи.

Наряду с ингибирующим действием смоляных кислот, имеющих сопряженные двойные связи, многие зарубежные ученые указывают на тормозящее процесс полимеризации действие примеси

фенолов, находящихся в диспропорционированной канифоли, и рекомендуют различные способы очистки от них. В канифоли отечественного происхождения заметного тормозящего влияния фенолов после ее модифицирования не обнаруживалось. Возможно, что присутствие фенолов, отмечаемое американскими исследователями, объясняется применением экстракционной канифоли. У нас же канифольные эмульгаторы до сего времени готовили только из живичной канифоли.

#### **ЭМУЛЬГАТОР НА ОСНОВЕ ГИДРИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ**

В нашей стране первые работы по гидрированию канифоли для приготовления канифольного эмульгатора проведены Л. Д. Костиным и В. В. Видановой в 1953 и 1957 гг. Опыты проводили на лабораторной установке в автоклаве периодического действия. При гидрировании применяли никелевый катализатор, полученный восстановлением формиата никеля. Гидрирование проводили при температуре 200—230°, под давлением водорода 2—4 и 18—22 ат. Реакция продолжалась в течение 7—8 ч. Контроль глубины гидрирования осуществлялся по йодному числу канифоли. После омыления полученный продукт испытывали в качестве эмульгатора в процессе получения одного из специальных латексов. Этими работами авторы решили принципиальный вопрос возможности применения гидрированной отечественной канифоли в качестве эмульгатора в процессе эмульсионной полимеризации.

Г. М. Синайский, А. П. Титов, Л. Н. Пелина провели гидрирование канифоли с углекислым никелем и медно-никелевыми катализаторами. Было показано, что с этими катализаторами одновременно с реакцией гидрирования канифоли происходит сильное декарбокислирование смоляных кислот, которое обесцвечивает конечный продукт как эмульгатор. Эти же исследователи провели гидрирование канифоли отбросным газом, содержащим: водорода 80, непредельных углеводородов (главным образом, этилена) 10, углекислого газа 3, окиси углерода 0,5%, кислорода 1%. Было отмечено, что в данном случае гидрирование протекает медленнее, чем с чистым водородом.

В 1958—1959 гг. в условиях, наиболее близких к промышленным, Т. Б. Башкатовым, Г. Ф. Хлопотуновым, Н. А. Прокиным и другими исследователями получена гидрированная канифоль на опытной установке. Гидрирование канифоли проводили в автоклаве периодического действия, изготовленным из нержавеющей стали объемом 5 м<sup>3</sup> с мешалкой лопастного типа. К верхней части вала мешалки был прикреплен пеносбиватель для уменьшения уноса канифоли. Подогрев канифоли осуществлялся змеевиком для пара высокого давления (40 ат) с поверхностью нагрева 15 м<sup>2</sup>. На днище автоклава был смонтирован кольцевой барбатер для подачи водорода. Подача водорода производилась компрессором

под давлением 0,5—0,8 ат через ресивер и каплеуловитель. Катализатором для гидрирования канифоли служил высокодисперсный никель, образующийся при разложении формиата никеля. Последний был получен обменной реакцией между формиатом натрия с серноокислым никелем по технологии, применяемой в жировой промышленности, а также восстановлением углекислого никеля на носителе. Водород использовался промышленный, полученный железопаровым способом [62]. Время гидрирования зависело от выдерживания параметров процесса и количества загруженного катализатора и колебалось от 30 до 100 ч. Протекание процесса гидрирования контролировали по снижению йодного числа канифоли. Катализатор от канифоли отделяли на стадии приготовления мыла путем отстаивания и фильтрации на прессах через ткань миткаль. В этих условиях было получено 10 партий модифицированной канифоли общим весом около 20 т, из них четыре партии — с применением углекислого никеля. Все партии канифоли были использованы в качестве эмульгатора для разработки процесса получения дивинил-стирольного канифольного каучука. С канифолью, полученной с углекислым никелем, процесс полимеризации прошел с меньшей скоростью по сравнению с канифолью, полученной с формиатом никеля. Глубина гидрирования в обоих случаях была одинаковой, выход гидрированной канифоли составил 75—83%. При проведении этого опыта оптимальные условия гидрирования еще не были подобраны. Однако была показана принципиальная возможность получения каучука с канифолевым эмульгатором.

В 1960 г. М. С. Немцов с сотрудниками [37, 63] провели работу по сопоставлению процессов гидрирования и диспропорционирования канифоли с точки зрения условий их осуществления и качества получаемых канифольных эмульгаторов. Они сравнивали активность различных катализаторов. Испытанию подвергли два промышленных катализатора (медно-никелевый и никель на кизельгуре), а также никель, нанесенный в лабораторных условиях на активированный уголь двух типов. В результате испытания этих катализаторов было найдено, что в реакции гидрирования канифоли наименее активным оказался промышленный медно-никелевый катализатор. Оба образца никелевых катализаторов на угле, несмотря на значительное различие в содержании никеля, показали почти одинаковую активность. Наиболее активным оказался промышленный катализатор «никель на кизельгуре», который и подвергся детальному изучению. Была определена зависимость реакции гидрирования канифоли от давления водорода и снята кинетическая кривая процесса гидрирования (рис. 10).

Гидрирование канифоли идет до определенного предела, который возрастает с повышением давления водорода, но при давлении ниже 100 ат этот предел достаточно удален от полного насыщения канифоли водородом. При давлении водорода ниже 80 ат глубина гидрирования практически не превышает присоединения одной

молекулы водорода к молекуле смоляной кислоты, т. е. образуются преимущественно дигидросмоляные кислоты. Предполагается, что при низких давлениях водорода одновременно с гидрированием в заметной степени протекает и реакция диспропорционирования смоляных кислот. Рассмотрение кривых показывает, что скорость реакции гидрирования также возрастает в первом приближении пропорционально давлению водорода.

В этой же работе приведено уравнение, по которому можно определить зависимость скорости гидрирования от количества катализатора. Полученные кинетические кривые поглощения водорода в зависимости от количества катализатора «никель на кизельгуре» приведены на рис. 11 и 12.

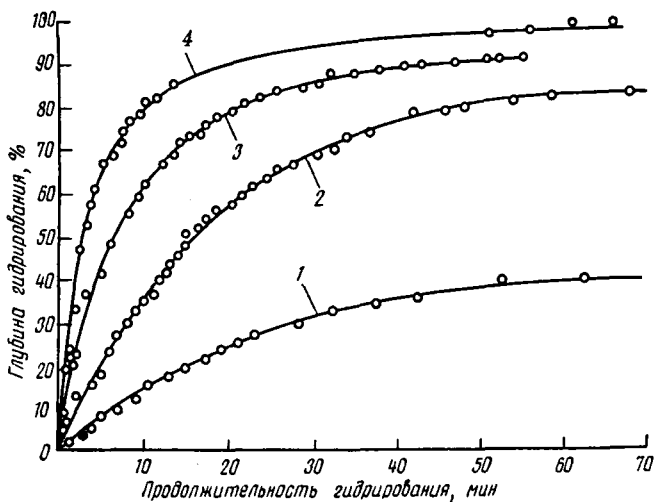


Рис. 10. Влияние давления водорода на скорость гидрирования канифоли [48]:

1 — при 12 атм; 2 — при 22 атм; 3 — при 42 атм; 4 — при 82 атм

Кривые показывают, что скорость реакции гидрирования с 1% катализатора, содержащим 50% никеля, непропорционально мала по сравнению со скоростью поглощения водорода при 2% и более катализатора. Такой результат авторы объясняют тем, что присутствующие в исходной канифоли каталитические яды, необратимо блокирующие соответствующее количество активных центров катализатора, приводят к дезактивации части загруженного катализатора. Для определения количества катализатора, дезактивируемого в процессе гидрирования за счет присутствующих в канифоли каталитических ядов, были подсчитаны средние относительные скорости гидрирования в зависимости от количества введенного катализатора. Эта зависимость может быть выражена уравнением

$$K = v(S - a),$$

где:

$K$  — константа скорости;

$v$  — скорость гидрирования;

$S$  — количество введенного катализатора в % от веса канифоли;

$a$  — количество необратимо отравляющегося катализатора в процентах от веса канифоли, зависящее от степени ее чистоты.

К аналогичным выводам пришли И. И. Бардышев и Е. Б. Смирнова [64] при исследовании реакции гидрирования канифоли с палладиевым катализатором. Эти авторы проводили гидрирование

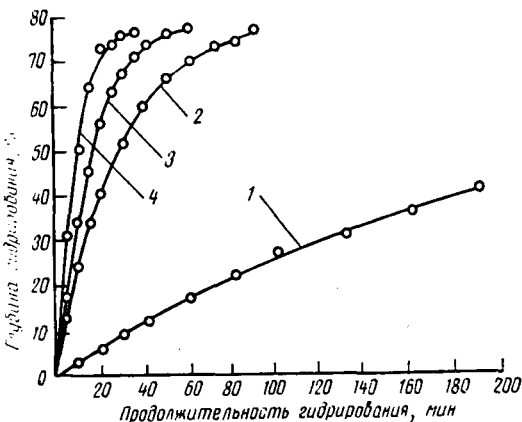


Рис. 11. Влияние количества катализатора на кизельгуре на скорость гидрирования канифоли (по поглощению водорода) [48]:

1 — с 1%; 2 — с 2%; 3 — с 4%; 4 — с 8%

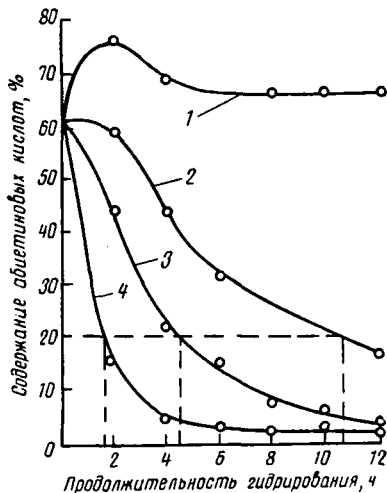


Рис. 12. Влияние количества катализатора на скорость гидрирования канифоли (по содержанию абиеиновых кислот) [48]

1 — с 1%; 2 — с 2%; 3 — с 4%; 4 — с 8%

35%-ного раствора канифоли в бензине при  $150^\circ$  и постоянном давлении 50 ат. Например, они также наблюдали дезактивацию первой порции введенного катализатора (0,2% палладия на канифоль) вследствие отравления его катализаторными ядами. Влияние увеличения давления водорода на скорость гидрирования они проследили от 10 до 100 ат и нашли, что выше 40 ат давление уже мало помогает процессу. Во всех случаях гидрирование канифоли не идет дальше присоединения 1 моля водорода на одну молекулу смоляных кислот. При низких давлениях водорода и высоких температурах наблюдалось несоответствие между количеством поглощенного водорода и содержанием абиеиновой кислоты



в гидрируемой канифоли. При незначительном поглощении водорода канифолью наблюдалось резкое уменьшение содержания абиетиновой кислоты. Это подтверждало, что в данном случае превалирует процесс диспропорционирования.

М. С. Немцов с сотрудниками при рассмотрении процесса гидрирования канифоли обращает внимание на одновременно протекающую реакцию декарбоксилирования. Эта реакция представляет собой разложение карбоксильной группы смоляных кислот за счет отщепления молекулы углекислоты.

Количество подвергшихся распаду кислот определяется по разности величины кислотного числа канифоли между начальным ее значением и полученным после гидрирования. С повышением давления водорода в реакторе уменьшается скорость процесса декарбоксилирования.

В заключение авторы пишут, что хоть им и удалось получить гидрированную канифоль удовлетворительного качества, все же гидрирование на никелевых катализаторах требует высокого давления и большого расхода катализатора. Поэтому при проведении промышленного модифицирования канифоли они отдают предпочтение не реакции гидрирования, а реакции диспропорционирования, условия протекания которой рассмотрены ниже.

В 1960—1962 гг. авторы настоящей книги совместно с В. П. Шаталовым, Л. Н. Пелиной, И. Ф. Сотниковым и А. Д. Слукиным провели исследования, промышленные испытания и освоение процесса получения гидрированной канифоли. В результате этой работы в 1961 г. впервые в Советском Союзе была получена опытная партия синтетического каучука нового типа, в процессе производства которого на стадии эмульсионной полимеризации был применен канифольевый эмульгатор, приготовленный из гидрированной канифоли. Полученный каучук был направлен для переработки и испытаний в шинную промышленность. Изготовленные из этого каучука шины показали значительно меньший износ и на 15% увеличили ходимость автошин.

В 1962 г. почти одновременно на нескольких заводах перешли на массовый выпуск синтетического каучука на канифольевом эмульгаторе, приготовленном из гидрированной и диспропорционированной канифоли. Процесс гидрирования канифоли и качество получаемого продукта еще требовали множества улучшений. Нужно было отработать технологию, а также изучить влияние отдельных факторов на процесс гидрирования канифоли. В наших исследованиях [65, 66, 67, 68, 69] главное внимание было уделено следующим вопросам:

- 1) определению оптимальной дозировки катализатора и влияния его количества на скорость реакции гидрирования канифоли;
- 2) обоснованию границы глубины гидрирования канифоли, необходимой для процесса получения каучука;
- 3) установлению оптимальных показателей расхода водорода;
- 4) определению оптимальных температур гидрирования;

5) подбору технологически целесообразного и экономически выгодного катализатора для промышленного выпуска гидрированной канифоли;

6) выдаче технологических показателей и рекомендаций производству на основе проведенных исследований и производственных испытаний.

Процесс гидрирования канифоли в лабораторных условиях осуществлялся в 5-литровых вертикальных автоклавах, изготовленных из нержавеющей стали. Скорость вращения мешалок автоклавов составляла 200 об/мин. Отбор проб продуктов реакции производился через загрузочное отверстие в автоклаве при помощи

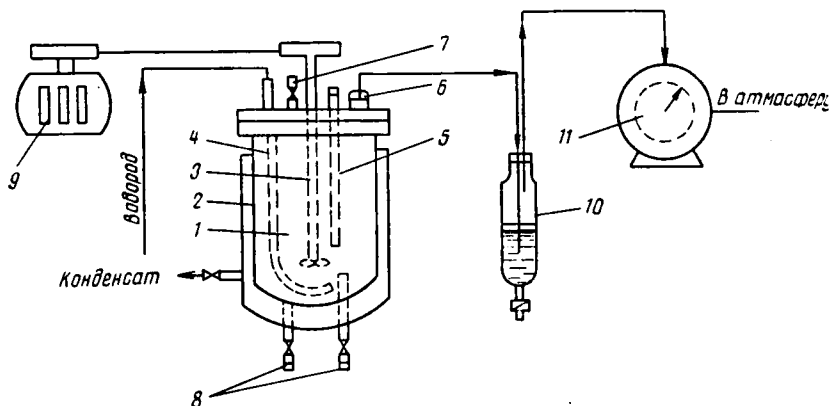


Рис. 13. Лабораторная схема гидрирования канифоли:

1 — реактор; 2 — кольцевая электропечь; 3 — мешалка; 4 — барбатор; 5 — гильза для термометра; 6 — загрузочный люк со штуцером обратного водорода; 7 — воздушка; 8 — сливные краны; 9 — электродвигатель; 10 — ловушка; 11 — газовый счетчик

вертикального пробоотборника. Свежий водород перед употреблением проходил через осушитель, заполненный каустической содой. Отработанный водород проходил через водяной улавливатель погонов и выбрасывался в атмосферу. На рис. 13 представлена схема лабораторной установки для гидрирования канифоли.

Главным показателем, характеризующим протекание процесса гидрирования, является изменение содержания сопряженных двойных связей в смоляных кислотах. Вопрос определения неопредельности смоляных кислот изучали многие исследователи.

М. С. Немцов с сотрудниками для определения количества двойных связей в смоляных кислотах пытались применить реакцию взаимодействия их с малеиновым ангидридом. Они установили, что эта реакция оказалась малоприменимой. В дальнейших работах ими была принята методика контроля глубины модифицирования канифоли по определению суммы абиетиновых кислот с помощью ультрафиолетовой спектроскопии [70, 71]. В настоящее время этим методом широко пользуются при контроле производства диспропорционированной канифоли.

И. И. Бардышев и др. рекомендуют проводить анализ модифицированных смоляных кислот хроматографическим методом. В качестве растворителя предлагается изооктан.

Б. П. Смирнов, В. С. Сидоров разработали микрометод для определения содержания смоляных кислот путем хроматографирования их на бумаге в виде метиловых эфиров, меченых по метильной группе радиоактивным углеродом.

Нами сопоставлены результаты анализа степени гидрирования канифоли, полученные на спектрофотометре СФ-4 и по йодному числу, определенному несколько измененным методом Маргошеса. В своей работе мы пользовались обоими методами, причем были получены согласующиеся результаты.

### Изучение условий гидрирования канифоли

#### 1. Определение оптимальной дозировки катализатора.

Опыты проводили с живичной канифолью. Вначале в качестве катализатора применяли порошкообразный никель, полученный из формиата никеля, который загружали в аппарат вместе с канифолью и подвергали разложению в процессе гидрирования. Приготовление формиата никеля проводили по способу, принятому в жировой промышленности. Дозировку катализатора в расчете на металлический никель варьировали от 0,5 до 7% на загруженную канифоль (табл. 16).

Кинетика процесса гидрирования канифоли с различными количествами катализатора представлена на рис. 14.

Полученные данные показывают, что с увеличением количества катализатора скорость гидрирования возрастает непропорционально. При дозировке катализатора меньше 1% реакция гидри-

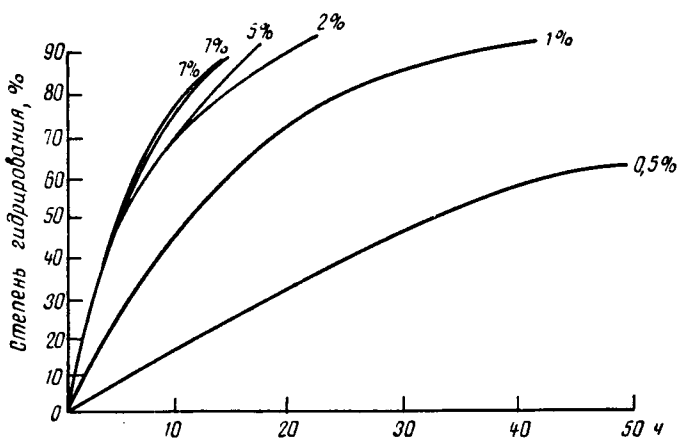


Рис. 14. Зависимость скорости гидрирования от количества катализатора при 230°

рования протекает очень медленно. По мере увеличения количества катализатора до 2% скорость реакции увеличивается. Выше 3% прирост скорости уже становится незначительным и не представляет практического интереса. С другой стороны, с повышением содержания никеля возрастает скорость процесса декарбонирования канифоли.

Количество потерянных смоляных кислот за счет декарбонирования определяется также продолжительностью гидрирования. Вследствие длительности этого процесса даже при минимальной дозировке катализатора, равной 1%, кислотное число канифоли понижается на 15%. Поэтому при выборе оптимального количества никелевого катализатора остановились на 1,6% металла на

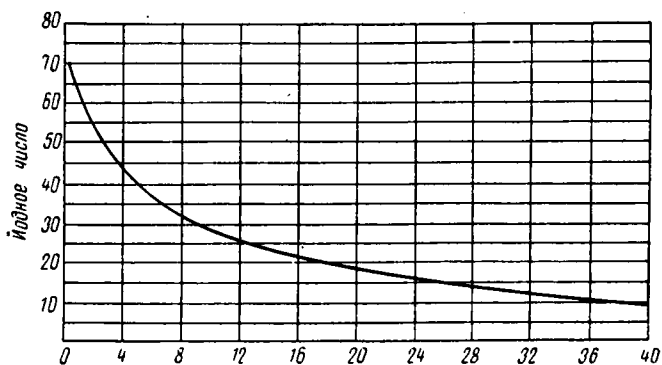


Рис. 15. Снижение йодного числа в зависимости от времени гидрирования

загруженную канифоль. При этом исходили, с одной стороны, из необходимости минимальных затрат катализатора на единицу выпускаемой продукции, а с другой стороны, из желания иметь достаточную скорость процесса, обеспечивающую сохранение смоляных кислот канифоли.

**2. Выбор оптимальной глубины гидрирования.** Как указывалось, реакция гидрирования канифоли первую половину времени протекает быстро, а во вторую половину сильно замедляется. Кривая на рис. 15 подтверждает наблюдения, которые были сделаны ранее Бруксом и другими исследователями. Так, за первые 20 ч реакции гидрируется 73% канифоли, а в последующие часы только 27%. Поэтому важно было выяснить, нельзя ли сократить продолжительность процесса гидрирования. Были отобраны пробы канифоли в конце гидрирования с йодным числом от 10 до 25 единиц и испытаны в процессе полимеризации по рецепту получения каучука СКС-30 АРКМ. Результаты опытов показали, что глубину гидрирования необходимо доводить до значения йодного числа не выше 10. Эта цифра соответствует остаточному содержанию суммы

Характеристика процесса гидрирования канифоли с различными количествами катализатора при разных температурах

| Дозировка катализатора, % | Исходная канифоль |              | Характеристика процесса гидрирования |                      | Гидрированная канифоль |              | Глубина гидрирования канифоли % |
|---------------------------|-------------------|--------------|--------------------------------------|----------------------|------------------------|--------------|---------------------------------|
|                           | кислотное число   | Йодное число | средняя подача водорода, л/ч         | продолжительность, ч | кислотное число        | Йодное число |                                 |
| При температуре 230°      |                   |              |                                      |                      |                        |              |                                 |
| 0,5                       | 172               | 73,6         | 148                                  | 82,0                 | 148,3                  | 13,1         | 83,5                            |
| 1,0                       | 172,6             | 71,2         | 150                                  | 42,0                 | 146,3                  | 9,2          | 87,1                            |
| 2,0                       | 176,5             | 70,0         | 144                                  | 22,5                 | 147,2                  | 7,6          | 86,1                            |
| 3,0                       | 167,1             | 73,1         | 151                                  | 19,0                 | 147,1                  | 9,3          | 87,3                            |
| 5,0                       | 173,9             | 68,8         | 150                                  | 15,0                 | 154,1                  | 8,9          | 87,6                            |
| 7,0                       | 172,8             | 70,6         | 140                                  | 14,0                 | 148,1                  | 9,7          | 86,2                            |
| При температуре 240°      |                   |              |                                      |                      |                        |              |                                 |
| 0,5                       | 167,0             | 73,0         | 149                                  | 68,0                 | 120,5                  | 8,8          | 88,0                            |
| 1,0                       | 174,1             | 74,9         | 154                                  | 25,0                 | 143,7                  | 8,7          | 88,4                            |
| 2,0                       | 173,0             | 71,1         | 143                                  | 18,0                 | 139,1                  | 8,4          | 88,3                            |
| 3,0                       | 167,4             | 71,6         | 152                                  | 17,5                 | 134,0                  | 6,8          | 90,8                            |
| 5,0                       | 171,3             | 70,3         | 151                                  | 15,0                 | 129,0                  | 8,0          | 88,9                            |
| 7,0                       | 173,1             | 74,0         | 142                                  | 14,0                 | 130,5                  | 8,7          | 88,2                            |
| При температуре 250°      |                   |              |                                      |                      |                        |              |                                 |
| 7,0                       | 171,2             | 73,9         | 147                                  | 15,0                 | 110,4                  | 7,7          | 89,7                            |

абиеиновых кислот в канифоли не более 5%. В этом случае скорость полимеризации удовлетворяет установленным требованиям (табл. 17).

Таблица 17

Зависимость скорости процесса полимеризации от величины йодного числа канифоли

| № опыта | № проб | Йодное число | Скорость полимеризации, % к эталону |
|---------|--------|--------------|-------------------------------------|
| 1       | 1      | 23,3         | 71,2                                |
|         | 2      | 18,4         | 75,0                                |
|         | 3      | 17,1         | 84,1                                |
|         | 4      | 15,4         | 84,7                                |
|         | 5      | 10,3         | 95,4                                |
| 2       | 1      | 23,5         | 76,6                                |
|         | 2      | 18,0         | 80,2                                |
|         | 3      | 16,2         | 84,7                                |
|         | 4      | 11,6         | 88,2                                |
|         | 5      | 9,6          | 105,0                               |

**3. Обоснование оптимальной температуры гидрирования.** При выборе оптимальной температуры гидрирования учитывались следующие факторы: а) положительное влияние повышения температуры на скорость реакции; б) отрицательное влияние повышения температуры на качество гидрированной канифоли, вследствие усиления процесса декарбоксилирования; в) необходимость поддержания высокой температуры хотя бы в начальной стадии реакции для достижения более полного разложения формиата никеля до металлического никеля, которое начинается при 180° и наиболее интенсивно протекает при 240—250°. Полученные данные приведены в табл. 18.

Таблица 18

Характеристика процесса гидрирования канифоли при разных температурах

| № опыта | Температура гидрирования, °С | Исходная канифоль |              | Продолжительность гидрирования, ч | Гидрированная канифоль |              | Глубина гидрирования канифоли, % | Скорость гидрирования, в 1 ч, % |
|---------|------------------------------|-------------------|--------------|-----------------------------------|------------------------|--------------|----------------------------------|---------------------------------|
|         |                              | кислотное число   | йодное число |                                   | кислотное число        | йодное число |                                  |                                 |
| 1       | 200                          | 176,4             | 74,3         | 128                               | 131,0                  | 11,5         | 84,5                             | 0,66                            |
| 2       | 210                          | 176,2             | 73,8         | 90,5                              | 138,7                  | 10,6         | 85,7                             | 0,95                            |
| 3       | 215                          | 172,2             | 72,8         | 73,2                              | 141,4                  | 10,1         | 86,2                             | 1,18                            |
| 4       | 220                          | 171,3             | 70,6         | 56,0                              | 145,3                  | 9,4          | 86,9                             | 1,55                            |
| 5       | 225                          | 169,7             | 70,9         | 43,4                              | 147,0                  | 9,8          | 87,0                             | 1,98                            |
| 6       | 230                          | 168,3             | 71,5         | 40,0                              | 148,6                  | 8,4          | 88,4                             | 2,50                            |
| 7       | 240                          | 170,9             | 74,8         | 24,8                              | 136,5                  | 8,4          | 88,7                             | 3,58                            |
| 8       | 250                          | 169,5             | 72,6         | 20,4                              | 118,5                  | 7,3          | 89,9                             | 4,41                            |

Примечание. Дозировка никеля 1,6%.

Как видно из таблицы, при температуре 200—215° кислотное число канифоли снижается в среднем на 38 единиц. Это происходит в результате длительного (в среднем 97 ч) нахождения канифоли в зоне реакции. При температуре 240—250° продолжительность гидрирования уменьшилась и составила в среднем 22 ч. Однако кислотное число здесь снизилось на 43 единицы. В этом случае на процесс декарбоксилирования смоляных кислот действует температурный фактор. Следовательно, оптимальная температура должна быть выбрана в пределах 225—230°.

Неомыляемые вещества, присутствующие в товарной канифоли и образующиеся в процессе гидрирования, отрицательно влияют на процесс полимеризации.

**4. Установление оптимальной подачи водорода.** Опыты по исследованию влияния количества подаваемого водорода на скорость реакции гидрирования канифоли проводили при температуре гидрирования 230° и дозировке никелевого катализатора 1,6%.

Количество водорода изменяли от 0 до 100 л/ч на 1 кг канифоли. Полученные данные сведены в табл. 19.

Таблица 19

**Влияние количества водорода на процесс гидрирования канифоли**

| Подача водорода, на 1 кг канифоли, л/ч | Продолжительность гидрирования, ч | Гидрированная канифоль |              | Глубина гидрирования, % | Скорость гидрирования в 1 ч, % |
|--|-----------------------------------|------------------------|--------------|-------------------------|--------------------------------|
|  |                                   | кислотное число        | Йодное число |                         |                                |
| 0                                      | 192                               | 138,0                  | 10,9         | 85,4                    | 0,093                          |
| 23                                     | 67                                | 137,8                  | 11,5         | 84,5                    | 1,26                           |
| 44                                     | 40                                | 148,2                  | 10,5         | 85,8                    | 2,14                           |
| 60                                     | 40                                | 148,0                  | 9,9          | 86,6                    | 2,16                           |
| 78                                     | 40                                | 154,0                  | 10,9         | 85,4                    | 2,14                           |
| 104                                    | 40                                | 144,7                  | 7,8          | 89,4                    | 2,24                           |

Примечание. Средние данные из пяти опытов.

Из данных табл. 19 видно, что увеличение количества подаваемого водорода, примерно, до 40—60 л/ч на 1 кг канифоли оказывает значительное влияние на скорость гидрирования. Дальнейшее увеличение подачи водорода не сказалось на скорости реакции. Все описанные опыты по гидрированию канифоли на лабораторной установке проводили со свежим водородом. Отработанный водород выпускался в атмосферу.

При организации процесса получения гидрированной канифоли в промышленном масштабе отработанный водород должен очищаться и многократно использоваться. Поэтому были поставлены опыты по гидрированию канифоли на отработанном, а затем очищенном водороде, и сравнена его активность со свежим водородом. Найдено, что процесс гидрирования на отработанном водороде ни в чем не уступает гидрированию на свежем водороде. При гидрировании канифоли на отработанном водороде заметна тенденция к уменьшению декарбоксилирования смоляных кислот канифоли. Кислотное число гидрированной канифоли в среднем на 7,4 единицы выше, чем у канифоли, полученной с применением свежего водорода.

**5. Выбор сорта канифоли.** Гидрогенизация экстракционной и талловой канифоли протекает медленнее по сравнению с живичной канифолью. При этом талловая канифоль гидрируется медленнее экстракционной, но быстрее растет в ней содержание неомыляемых веществ. Это особенно заметно при гидрировании недистиллированного таллового масла.

При проведении опытов по использованию гидрированной экстракционной и талловой канифоли в качестве эмульгатора наблюдалось резкое различие во влиянии на процесс полимеризации каучука, содержащей неомыляемые вещества, и той же канифоли, но очищенной от неомыляемых веществ. В первом случае процесс

полимеризации не шел. Во втором случае скорость процесса полимеризации была та же, что и с канифольным эмульгатором, приготовленным на основе гидрирования живичной канифоли. По-видимому, экстракционную канифоль, а также дистиллированное талловое масло можно считать перспективным сырьем для получения модифицированной канифоли. Эта канифоль может быть использована не только в бумажной и мыловаренной промышленности, но и в производстве синтетических каучуков.

**Промышленное освоение  
процессов получения  
гидрированной канифоли  
на никелевом катализаторе**

Проведенные лабораторные работы имели практическую цель — организовать в местных условиях производство модифицированной канифоли,

которую можно было бы использовать в качестве эмульгатора при разработке технологического процесса получения канифолевого каучука в производственных условиях и его испытания в шинной промышленности. Главным критерием качества получаемой модифицированной канифоли являлась ее активность как эмульгатора в процессе полимеризации.

В какой степени в данных условиях проходило гидрирование и диспропорционирование канифоли, не изучалось; расход водорода в процессе реакции при непрерывной его подаче в автоклав не учитывался, да такая задача и не ставилась. На основании полученных результатов по подбору технологического режима в октябре 1961 г. на Воронежском жиркомбинате была пущена в эксплуатацию усовершенствованная промышленная установка по гидрированию канифоли на никелевом катализаторе. Технологическая схема этой установки представлена на рис. 16.

Канифоль дробилась на железной решетке, через которую проваливались куски размером до 100 мм. Затем канифоль поступала на ленточный транспортер и подавалась в плавитель, где она расплавлялась при температуре 180—200° и перемешивалась лопастной мешалкой. Плавитель обогревался паром высокого давления. Из плавителя расплавленная канифоль насосом с паровым обогревом перекачивалась в автоклав для гидрогенизации, куда подавался катализатор и водород.

Отработанный водород проходил через очистительную систему, состоящую из каплеотбойников, скрубберов-каплеуловителей и поступал в смеситель, откуда с добавкой свежего водорода возвращался на гидрогенизацию. Температура гидрирования 225—230°, давление 0,5 ат, дозировка катализатора 1,6% на металл от веса канифоли, водород подавался из расчета 50 м<sup>3</sup> в 1 ч на 1 т канифоли. Процесс гидрирования канифоли периодический, одновременная загрузка канифоли составляла 5—7 т. Замер температуры, давления и количества водорода проводится соответствующими контрольно-измерительными приборами. Процесс контролировался



по йодным и кислотным числам канифоли. Гидрирование заканчивали, когда йодное число канифоли достигало 10.

Прогидрированная канифоль водородом выдавливалась в отстойник, обогреваемый паром низкого давления. В отстойнике осаждалась основная масса катализатора. Осевший катализатор откачивался насосом на очистку и регенерацию. Осветленная канифоль насосом, оборудованным обогревом, перекачивалась в омылитель на омыление. Полученное мыло отстаивалось, а затем фильтровалось и передавливалось азотом в баки хранения.

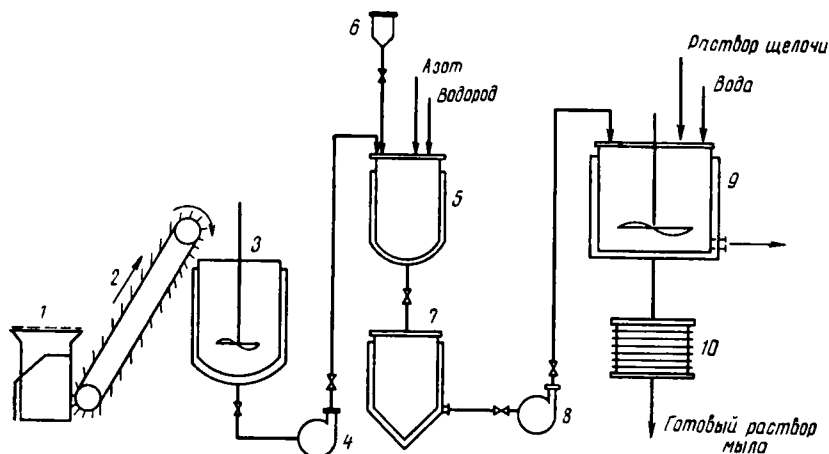


Рис. 16. Промышленная технологическая схема гидрирования канифоли на никелевом катализаторе:

1 — дробилка; 2 — ленточный транспортер; 3 — плавитель канифоли; 4 — центробежный насос с обогревом; 5 — автоклав для гидрирования канифоли; 6 — мерник для катализатора; 7 — отстойник; 8 — насос; 9 — омылитель; 10 — фильтрпресс

При освоении процесса гидрирования канифоли в промышленных масштабах выявлены следующие недостатки никелевых катализаторов: 1) низкая скорость процесса (с начала загрузки автоклава до получения гидрированной канифоли затрачивалось до 120 ч); 2) никелевые катализаторы значительно усиливают процесс декарбонирования смоляных кислот, что снижает качество гидрированной канифоли; 3) приготовление никелевого катализатора и выделение его из гидрированной канифоли очень громоздкие и дорогостоящие операции; 4) способность никеля вступать в соединение с канифолью приводит к ее загрязнению, что нежелательно.

Требовалось найти экономически целесообразный катализатор, не имеющий указанных недостатков. Из всех описанных выше металлов мы остановили свой выбор на палладии, так как он отличается от них высокой гидрирующей и наименьшей декарбонизирующей способностью [36, 41].

Для лабораторных опытов палладиевый катализатор был получен путем пропитки активированного угля раствором хлористого палладия с последующим восстановлением палладия до металлического. Содержание палладия в угле колебалось от 1 до 2,5%. Количество палладия в катализаторе определялось колориметрическим методом с хлористым оловом [72]. Испытание палладиевого катализатора в процессе гидрирования канифоли проводилось в тех же условиях, которые были подобраны для никелевого катализатора. Уже первые опыты показали, что палладий обладает значительно большей активностью по сравнению с никелевыми катализаторами. С количеством катализатора, в 50—100 раз меньшим, одинаковый эффект гидрирования достигался за 2—3 ч. С никелевым же катализатором на это требовалось 30—40 ч. Значительно повысилось и качество гидрированной канифоли за счет резкого снижения декарбоксилирования смоляных кислот. В этих опытах был испытан мелкораздробленный катализатор. В производственных условиях такой катализатор, конечно, малопригоден, нужен катализатор с большими размерами зерен. С увеличением же размеров зерен уменьшается поверхность катализатора, а с ней и его активность.

Были проведены опыты по гидрированию канифоли с палладиевым катализатором, имеющим различную величину частиц: от пылевидного до зерен размером 3—5 мм (табл. 20).

Таблица 20

**Влияние степени раздробления катализатора на скорость реакции гидрирования**

| № опыта | Размер зерен катализатора, мм | Дозировка палладия | Продолжительность реакции, ч | Анализы гидрированной канифоли |              |
|---------|-------------------------------|--------------------|------------------------------|--------------------------------|--------------|
|         |                               |                    |                              | кислотное число                | Йодное число |
| 1       | 5—3                           | 0,02               | 7,0                          | 163,5                          | 3,0          |
| 2       | 1—0,5                         | 0,02               | 4,5                          | 168,8                          | 8,5          |
| 3       | 0,5—0,25                      | 0,02               | 5,5                          | 164,3                          | 3,5          |
| 4       | 0,25—0,10                     | 0,02               | 4,0                          | 172,1                          | 3,3          |
| 5       | Пыль                          | 0,02               | 2,0                          | 165,6                          | 2,8          |

Поскольку и у крупнозернистого катализатора сохранилась достаточно высокая активность, мы перешли к испытаниям применяемого в промышленности катализатора ГИПХ-108. Необходимо было изучить вопрос дозировки этого катализатора. В связи с высокой стоимостью палладия его удельный расход имеет большое значение при решении вопроса о целесообразности его применения. Результаты гидрирования канифоли с различными количествами катализатора ГИПХ-108 приведены в табл. 21. Опыты проводили на лабораторной установке при температуре 230°, подаче водорода 100 л/ч на 1 кг канифоли и давлении 0,5 ат.

Таблица 1

## Гидрирование канифоли на промышленном катализаторе

| Опыты |            | Исходная канифоль |              | Дозировка катализатора, % на канифоль | Продолжительность, ч | Гидрированная канифоль |              | Гидрирование, % |
|-------|------------|-------------------|--------------|---------------------------------------|----------------------|------------------------|--------------|-----------------|
| №     | количество | кислотное число   | Йодное число |                                       |                      | кислотное число        | Йодное число |                 |

## Палладиевый катализатор

|   |   |       |      |       |    |       |      |      |
|---|---|-------|------|-------|----|-------|------|------|
| 1 | 2 | 170,3 | 76,2 | 0,050 | 5  | 164,2 | 1,4  | 98,2 |
| 2 | 3 | 170,0 | 65,9 | 0,030 | 3  | 165,9 | 2,8  | 96,0 |
| 3 | 4 | 168,6 | 67,9 | 0,020 | 7  | 160,6 | 3,0  | 95,0 |
| 4 | 6 | 165,7 | 68,1 | 0,015 | 7  | 160,7 | 6,9  | 90,0 |
| 5 | 3 | 169,1 | 69,1 | 0,010 | 30 | 159,1 | 10,3 | 85,0 |
| 6 | 2 | 166,9 | 72,4 | 0,007 | 48 | 155,3 | 10,7 | 85,5 |
| 7 | 1 | 170,0 | 72,4 | 0,005 | 52 | 157,0 | 9,2  | 97,8 |

Никелевый катализатор (контрольный)  
в тех же условиях

|   |    |     |    |     |    |       |      |   |
|---|----|-----|----|-----|----|-------|------|---|
| 1 | 12 | 170 | 70 | 1,6 | 41 | 146,8 | 10,2 | — |
|---|----|-----|----|-----|----|-------|------|---|

Таблица 22

## Многочисленное использование катализатора в процессе гидрирования канифоли

| № цикла  | Реакция гидрирования |                        |                      | Анализ после гидрирования |              |                       | Гидрирование, % |       | Содержание палладия в выгруженной канифоли, % | Унос легких фракций канифоли с водородом, % |
|----------|----------------------|------------------------|----------------------|---------------------------|--------------|-----------------------|-----------------|-------|---|---|
|          | температура, °С      | подача водорода, л/час | продолжительность, ч | кислотное число           | Йодное число | абсолютные кислоты, % | всего           | в 1 ч |   |   |
| 0        | —                    | —                      | —                    | 172,6                     | 66,2         | 70,0                  | —               | —     | —   | —   |
| 1        | 221                  | 146                    | 4,0                  | 169,4                     | 5,4          | 1,84                  | 97,5            | 24,4  | 0,0052  | 0,20  |
| 2        | 222                  | 145                    | 5,5                  | 167,8                     | 6,2          | 2,15                  | 97,0            | 17,6  | 0,0016  | 0,30  |
| 3        | 221                  | 143                    | 6,0                  | 165,4                     | 3,4          | 0,90                  | 98,8            | 16,5  | 0,0016  | 0,45  |
| 4        | 221                  | 133                    | 7,5                  | 163,8                     | 5,1          | 1,12                  | 98,4            | 13,2  | 0,0014  | 0,68  |
| 5        | 219                  | 142                    | 11,0                 | 171,6                     | 4,2          | 0,92                  | 98,8            | 9,0   | 0,0016  | 0,90  |
| 6        | 223                  | 148                    | 12,0                 | 168,1                     | 8,5          | 3,75                  | 94,7            | 7,9   | 0,0018  | 1,25  |
| 7        | 225                  | 140                    | 14,5                 | 165,8                     | 7,9          | 3,14                  | 95,6            | 6,6   | 0,0016  | 1,12  |
| 8        | 232                  | 135                    | 18,5                 | 164,4                     | 4,5          | 2,80                  | 96,1            | 5,2   | 0,0018  | 2,55  |
| 9        | 230                  | 148                    | 26,0                 | 160,1                     | 10,7         | 3,65                  | 94,8            | 3,7   | 0,0022  | 4,80  |
| 10       | 228                  | 141                    | 32,5                 | 158,9                     | 11,3         | 4,86                  | 93,1            | 2,9   | 0,0024  | 6,50  |
| Среднее: | 224                  | 142                    | 13,8                 | 165,5                     | 6,7          | 2,51                  | 96,5            | 10,7  | 0,0021  | 1,87  |

Примечание. Дозировка палладия 0,05%.

Из полученных данных видно, что при дозировке палладиевого катализатора 0,05%—0,015% показатели гидрирования канифоли вполне удовлетворительны. С меньшим количеством катализатора процесс затягивается. При сравнительно высоких температурах кислотное число снижается незначительно. Высокая активность палладиевого катализатора позволила испытать возможность его многократного использования. В этих опытах по окончании реакции гидрирования и отстоя катализатора канифоль сливалась через спускной штуцер. Катализатор же оставался в реакторе, погруженным в минимальном количестве канифоли, для проведения следующих циклов гидрирования. Результаты опытов приведены в табл. 22.

Полученные данные показывают, что палладиевый катализатор может использоваться многократно и при этом получается гидрированная канифоль хорошего качества, с высоким кислотным числом и содержанием не более 5% остаточного количества абиетиновых кислот. Падение скорости гидрирования при многократном использовании катализатора может происходить не только вследствие утомляемости и отравления катализатора, но и за счет уменьшения его количества из-за уноса с выгружаемой канифолью. При 10-кратном использовании катализатора расход палладия на получение 1 т гидрированной канифоли по сравнению с расходом никеля может быть уменьшен в 400 раз. При этом не берется в расчет регенерация палладия.

### **Выделение отработанного катализатора**

Наиболее полное выделение отработанного палладиевого катализатора необходимо по двум причинам. Во-первых, палладий является дорогостоящим металлом и, во-вторых, его присутствие в гидрированной канифоли в ряде случаев оказывает отрицательное влияние на качество продукции. Так, например, при получении из гидрированной канифоли эмульгатора в производстве каучуков оставшийся в ней палладий способствует усилению деструктивно окислительных процессов, протекающих в каучуке. Это также касается никеля и других металлов, применяемых в качестве катализаторов процессов модифицирования канифоли.

Мы исследовали лишь простейшие методы выделения палладия: отстаивание, фильтрование и центрифугирование. При отстаивании катализатора в расплавленной канифоли непосредственно в реакторе по окончании процесса гидрирования масса катализатора оседает довольно быстро в виде целых и небольшого количества раздробленных зерен. Во взвешенном состоянии в канифоли остается небольшое количество палладия, измеряемое тысячными долями процента.

Изучался также отстой катализатора в растворах канифольного мыла при температуре 60—70°. Было опеределено, что чем ниже

концентрация растворов мыла, тем быстрее протекает отстой. При отстаивании 17—20%-ных растворов мыла через 48 ч в них оставались лишь следы палладия. Фильтрация растворов мыла в лабораторных опытах проводилась на воронке с обогревом при помощи вакуума. Испытывали различные виды фильтрующих тканей: бельтинг, брезент, фланель, миткаль, свансбой и др. Фильтрация давала небольшой эффект, так как ткани быстро забивались коллоидными частицами мыла, причем уменьшение скорости фильтрации было пропорциональным плотности фильтрующего материала. Возможно, что на развитой поверхности фильтров имел место, хотя и в незначительной степени, процесс гидrolитического расщепления молекул мыла с образованием свободных смоляных кислот, которые и способствовали забивке фильтров.

Во всех случаях в первый момент фильтрат имел темный цвет, вследствие проскока мельчайшей взвеси катализатора, но вскоре становился прозрачным. При фильтрации достигалась удовлетворительная очистка раствора от палладия, однако скорость фильтрации при этом быстро уменьшалась в среднем до  $0,5 \text{ м}^3/\text{ч}$  на  $1 \text{ м}^2$  фильтрующей поверхности. Извлечение остатков катализатора из растворов мыла на лабораторной центрифуге проходило довольно быстро и эффективно. При  $6000 \text{ об/мин}$  5-минутное центрифугирование практически полностью освобождало раствор от взвеси катализатора.

#### **Промышленная установка по гидрированию канифоли на катализаторе ГИПХ-108**

Для промышленного гидрирования канифоли на палладиевом катализаторе в основном было использовано оборудование, на котором работали с никелевым катализатором. В технологическую схему внесли несколько изменений. Так, например, при эксплуатации центробежных обогреваемых насосов на перекачивании расплавленной канифоли выявлен существенный недостаток: снижение производительности за счет газообразования. Поэтому перекачивание расплавленной канифоли заменили перекачиванием ее азотом. Автоклав для гидрогенизации канифоли снабдили штуцером для слива канифоли после отстаивания. Для подачи катализатора изготовили мерник, работающий по принципу пневмомонитора. Технологическая схема гидрирования канифоли на катализаторе ГИПХ-108 представлена на рис. 17.

Раздробленная канифоль транспортером подавалась в плавитель, плавилась и азотом перекачивалась в автоклав. Одновременно в него подавался катализатор. В среднем в автоклав загружали 6 т канифоли, после чего включали мешалку с числом оборотов 200 и подавали водород. Для поддержания нужной температуры по змеевикам внутри автоклава подавался пар высокого давления. По окончании гидрирования и 2-часового отстоя

канифоль выдавливалась через боковой штуцер. На оставшийся катализатор загружалась новая партия канифоли, и цикл повторялся. После 12-го цикла канифоль выдавливалась вместе с катализатором, который в основном улавливался в отстойнике, а незначительная часть — на фильтрпрессах и при отстаивании растворов мыла. Омыление канифоли проводилось так же, как и с никелевым катализатором.

Промышленное гидрирование на катализаторе ГИПХ-108 по сравнению с никелевым имеет ряд преимуществ. В частности, ско-

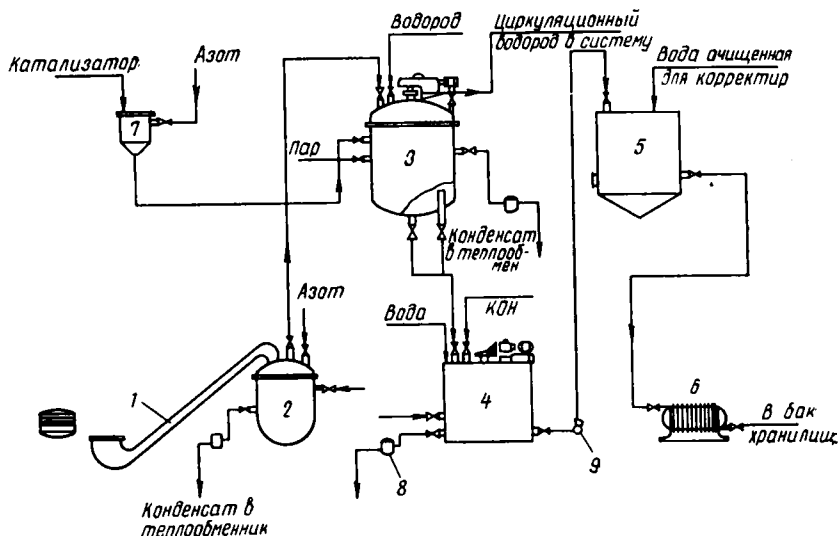


Рис. 17. Технологическая схема гидрирования канифоли на катализаторе ГИПХ-108:

1 — транспортер; 2 — плавитель; 3 — автоклав; 4 — омылитель; 5 — отстойник; 6 — фильтрпресс; 7 — пневмотранспортер для загрузки катализатора; 8 — конденсационный горшок; 9 — насос для канифольного мыла

рость реакции гидрирования канифоли увеличивается в 7—10 раз, процесс декарбоксилирования смоляных кислот уменьшается почти в 5 раз, расход катализатора на 1 т канифоли в 320 раз. Поэтому, несмотря на высокую стоимость палладиевого катализатора, его применение экономически выгоднее, чем никелевого. При увеличении скорости гидрирования соответственно снижаются энергозатраты, сокращается потребление водорода и все другие производственные расходы. На том же производственном оборудовании выработка гидрированной канифоли увеличивается почти в семь раз.

**Палладиевый катализатор на твердом носителе.** Катализаторы, нанесенные на уголь, при всех своих положительных качествах имеют существенный дефект: их механическая прочность недостаточна. Поэтому при перемешивании массы зерна катализатора

подвержены перетиранию и дроблению, хотя и в небольшой степени. Это обстоятельство требует проведения трудоемких операций по очистке гидрированной канифоли от следов катализатора.

Чтобы получить катализатор большой механической прочности в качестве носителя была испытана окись алюминия. Процесс приготовления этого катализатора протекал так же, как и катализатора на угле, но по сравнению с последним катализатор на окиси алюминия имел большую механическую прочность и содержал несколько меньше металла. По активности же он не уступал катализатору на угле.

По сравнению с катализатором на угле новый катализатор с размером зерен 3—5 мм имел вдвое больший насыпной вес, вследствие чего оседание его в канифоли проходило значительно быстрее и надежнее. Как и следовало ожидать, унос металла с готовой канифолью уменьшился, и в растворах канифольного мыла только изредка обнаруживались следы палладия. Опыты с плавящим катализатором на твердом носителе были проведены в лабораторных и производственных условиях. Испытания катализатора на твердом носителе в неподвижном состоянии проведены были только в лабораторных условиях. Катализатор загружался в вертикальную реторту диаметром 75 и длиной 1200 мм. Над ретортой помещались плавитель канифоли и мерник, оборудованные индивидуальным электрическим обогревом. Водород подавался в реторту снизу, расплавленная канифоль самотеком непрерывно подавалась сверху.

Сравнивался процесс гидрирования на катализаторах с нанесением палладия на уголь AP-3 и на окись алюминия. Размер зерен катализаторов был примерно одинаков. Вследствие того, что катализатор на угле содержал больше металла, его объем был несколько меньше объема катализатора на окиси алюминия. Для выравнивания объемов катализаторов добавлялись нейтральные зерна битых колец Рашига. Исходная канифоль имела кислотное число 165,5, содержание абиетиновых кислот 44,5%, йодное число 64,7. Температура гидрирования 220—240°, подача водорода 50 л в час. Время пребывания канифоли в реторте 2 ч, при соотношении канифоль: палладий 50:1 в час. После пропуска 600 г канифоли на 1 г палладия на угле, гидрированная канифоль имела следующие показатели: кислотное число 162,6, содержание абиетиновых кислот 5,3, йодное число 10,3.

Скорость пропускания канифоли над палладиевым катализатором на твердом носителе после аналогичной нагрузки была на 25% выше, чем у катализатора на угле; возможно, что это произошло за счет большей поверхности этого катализатора.

Аналогичные работы по гидрированию канифоли проводились и в странах социалистического лагеря. Так, в Польше [73] испытывалось гидрирование канифоли с никелевым катализатором, полученным разложением формиата никеля в расплавленной канифоли. Гидрирование проводили при низком (4 ат) и высоком давлении

(100 ат). Польские исследователи пришли к выводу, что увеличение количества никеля выше 1% незначительно ускоряет процесс гидрирования. Увеличение количества водорода, подаваемого в единицу времени, и повышение давления создают условия для снижения удельной нормы расхода катализатора. При низком давлении, температуре 170—200° и дозировке никеля 1% процесс продолжался 28 ч. При высоком давлении гидрирование проходило за 2 ч. Высокое давление позволяет снизить дозировку никеля до 0,2% и довести продолжительность гидрирования до 3 ч. Испытания ряда других катализаторов показали, что они уступают описанному в скорости гидрирования, ухудшают эмульгирующие свойства канифоли и тормозят процесс полимеризации.

Исследована коллоидная растворимость гидрированной канифоли и найдена зависимость ее от степени гидрирования и рН мыла. В Чехословакии изучалось гидрирование канифоли с помощью никелевых катализаторов при давлении 5—50 ат. Лучшие результаты получены при давлении 50 ат. Гидрирование канифоли протекает за 3 ч, при температуре 200—220°, минимальном расходе катализатора 0,2% и без декарбоксилирования канифоли.

При проведении гидрирования на производственных автоклавах емкостью 20 и 300 л время реакции увеличилось до 5,5 ч. Изучение влияния температуры гидрирования на скорость реакции также показало, что с ее увеличением гидрирование проходит значительно быстрее, но одновременно усиливается процесс декарбоксилирования канифоли. Так, при 240° образование нейтральных продуктов достигло почти 10%.

Интересные результаты были получены при гидрировании канифоли в виде раствора мыла. В этом случае при использовании никелевого катализатора в виде водной суспензии в количестве 2% процесс гидрирования протекает при температуре, которая на 50—80° ниже, чем при гидрировании канифоли в расплавленном состоянии. Так, при гидрировании раствора мыла при температуре 150° и давлении 45—50 ат время гидрирования составляет всего 2,5 ч, в которое входит и время нагревания реакционной массы до заданной температуры. В производственных условиях гидрирование мыльных растворов протекает за 8 ч. Качество эмульгатора, полученного в мыльном растворе, ниже, чем у эмульгатора, полученного другими методами модифицирования. Никель, выделенный после гидрирования, не регенерируется, а отправляется на переработку в качестве отходов.

Изучались различные способы выделения отработанного катализатора: экстракция, отгонка, седиментация, центрифугирование и др. Наиболее целесообразным, как показали и наши данные, оказалось выделение катализатора из раствора мыла центрифугированием при нагревании. Фильтрация мыльного раствора не дает удовлетворительных результатов, так как требует особо плотных фильтрующих материалов и затрудняется присутствием в канифоли слизистых веществ и следов аморфного алюминиевого мыла



канифоли, образующегося из остатков алюминия в скелетном катализаторе.

В Германской Демократической республике также проводились опыты по гидрированию абиетиновой кислоты и канифоли (в виде 5%-ных растворов калиевого мыла) с удовлетворительными результатами. Раствор калиевого мыла подавался насосом через подогреватель в реактор со стационарным катализатором. Гидрирование проводили при температуре 150—180° и давлении 200 ат. За результатами гидрирования следили по изменению йодного числа. Наблюдалось снижение кислотного числа со 184 до 169 у абиетиновой кислоты и с 171 до 160 у канифоли. Проверялась возможность гидрирования раствора резината с помощью никеля Ренея. Получены положительные результаты. Количество пропущенного раствора в пересчете на объем контакта здесь в 5 раз больше по сравнению с катализатором, нанесенным на носитель.

### **ЭМУЛЬГАТОР НА ОСНОВЕ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ**

Первые систематические работы по исследованию методов диспропорционирования канифоли с целью получения

эмульгатора для производства дивинил-стирольных каучуков проводились во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтетического каучука (ВНИИСК). Н. П. Апухтина и Р. А. Шляхтер провели исследование на чистой абиетиновой кислоте, выделенной из канифоли по методу Крестинского, осаждением кислот газообразным водородом из спиртового раствора. При этом происходит изомеризация всех левовращающих смоляных кислот в абиетиновую. Эти авторы изучили процесс диспропорционирования абиетиновой кислоты на чистом активированном угле марки БАУ-3 с нанесенными на него никелем и палладием, а также без катализатора. Процесс проводили при 250° в атмосфере инертного газа (углекислого газа). Свойства полученных образцов были проверены в качестве эмульгаторов в процессе полимеризации дивинила со стиролом при 50°. Получены положительные результаты (табл. 23).

После получения обнадеживающих результатов исследований, проведенных на чистой абиетиновой кислоте, было испытано диспропорционирование товарной канифоли производства Горьковского канифольного завода на никелевом катализаторе в количестве 25% на канифоль (табл. 24).

Как видно из приведенных данных, на никелевом катализаторе удается провести диспропорционирование канифоли, но при этом теряется значительное количество смоляных кислот вследствие их декарбоксилирования. На этот нежелательный процесс обращали внимание многие исследователи. Наиболее подробно он изучен Каянне и Хонканеном [48] (рис. 18). Эти авторы в своей работе отзываются о палладиевом катализаторе не очень положительно.

Диспропорционирование абиединовой кислоты

| № опыта | Катализатор  |               | Продолжительность реакции, ч | Содержание кислот после реакции, % | Удельное вращение $[\alpha]_D^{20}$ , °С | Выход полимера при дозировке канифоли 3% на мономеры за 36 ч реакции |
|---------|--|---------------|------------------------------|------------------------------------|--|--|
|         | название   | количество, % |                              |                                    |  |  |
| 1       | Без катализатора . . . . .                             | —             | 5                            | 90                                 |  | 21,0   |
| 2       | » » . . . . .  | —             | 5                            | 85                                 | -18,4                                    | 16,2   |
| 3       | » » . . . . .  | —             | 5                            | 75                                 |  | 24,0   |
| 4       | Уголь БАУ-3 . . . . .                                  | 50            | 5                            | 60                                 |  | 15,0   |
| 5       | То же . . . . .  | 50            | 5                            | 48                                 | +12,8                                    | 16,6   |
| 6       | » » . . . . .  | 50            | 5                            | 51                                 | +9,6                                     | 15,2   |
| 7       | » » . . . . .  | 50            | 7                            | 53                                 |  | 33,0   |
| 8       | » » . . . . .  | 50            | 10                           | 40                                 |  | 22,0   |
| 9       | Никель на угле . . . . .                               | 25            | 3                            | 80                                 | +46,8                                    | 48,0   |
| 10      | » » » . . . . .  | 25            | 5                            | 70                                 | +60,2                                    | 71,0   |
| 11      | Палладий на угле . . . . .                             | 4             | 1                            | 80                                 |  | 73,7   |
| 12      | » » » . . . . .  | 4             | 1                            | 82                                 |  | 83,0   |
| 13      | » » » . . . . .  | 4             | 1                            | 85                                 | +67,0                                    | 83,6   |
| 14      | Недиспропорционированная абиединовая кислота . . . . . | —             | —                            | —                                  | -90                                      | 12,0   |

Таблица 24

Диспропорционирование канифоли на никелевом катализаторе

| Продолжительность реакции, | Содержание кислот после реакции |             | Удельное вращение $[\alpha]_D^{20}$ , °С | Выход полимера при дозировке канифоли 6% на мономеры, % |
|----------------------------|---------------------------------|-------------|--|---|
|                            | всего                           | абиединовых |  |   |
| 0                          | 90                              | 88,5        | +8                                       | 5   |
| 1                          | 70,5                            | 57,0        | +2                                       | 20  |
| 2                          | 70,0                            | 20,0        | +28                                      | 53  |
| 3                          | 65,0                            | 18,0        | +50                                      | 70  |
| 4                          | 63,0                            | 10,7        | +55                                      | 80  |
| 5                          | 64,0                            | 0,5         | +64                                      | 88  |

Палладий в их опытах потерял активность уже после двух циклов диспропорционирования. Возможно, это объясняется тем, что они проводили опыты на талловой канифоли.

По данным Флека и Палкина (табл. 12), при диспропорционировании абиединовой кислоты выход кислот составляет с палладиевым катализатором 85, а с никелевым 55%, т. е. на 30% меньше. Это может являться следствием более интенсивного декарбокислирования кислот.

С 1958 г. работу по диспропорционированию живичной канифоли во ВНИИСК продолжили М. С. Немцов и Ф. С. Шендерович. [37]. Они провели испытание двух никелевых катализаторов: никель, нанесенный на уголь БАУ-3 с содержанием 30% металла, и никель, нанесенный на кизельгур с содержанием 50% металла (промышленный катализатор, изготавливаемый Уфимским заводом синтетического спирта для нефтяной промышленности). Никелевый катализатор на угле оказался практически неактивным.

С никелем на кизельгуре, взятом в количестве 2% в расчете на металл, процесс диспропорционирования прошел полностью за 2 ч при температуре 250°.

При этом кислотное число канифоли вследствие сильного декарбокислирования смоляных кислот упало со 168 до 148. Следует заметить, что в отсутствие никеля кислотное число канифоли снижается в 5 раз меньше. Большая потеря кислотных групп в молекулах канифоли недопустима, если ее хотят использовать в качестве эмульгатора в процессе получения каучуков. Смоляные кислоты являются той активной частью канифоли, которая образует мыло-эмульгатор процесса полимеризации.

Авторы предприняли попытки уменьшить процесс декарбокислирования. Они попробовали снизить температуру реакции. При температуре 235°, кислотное число канифоли стало 154, но время реакции продлилось до 3 ч; при температуре 220° кислотное число осталось высоким (158), но реакция продолжалась больше 8 ч. Было ясно, что этот путь не даст удовлетворительных результатов. Попробовали затормозить реакцию декарбокислирования канифоли повышением концентрации  $\text{CO}_2$  в реакторе. Для этого давление углекислоты было поднято с 5 до 50 ат. Заметного уменьшения декарбокислирования при этом не было достигнуто.

Были поставлены опыты с палладиевым катализатором, подтвердившие, что в присутствии его можно добиться практически полного устранения процесса декарбокислирования. Установлено, что при проведении реакции диспропорционирования с 1—2% палладиевого катализатора на угле АР-3 в течение 3—4 ч, при температуре 220° исходное кислотное число канифоли, равное 174, осталось без изменения.

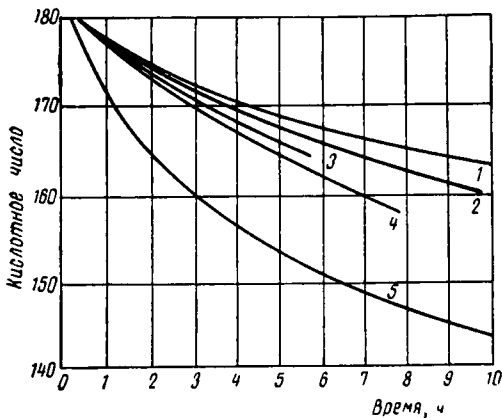


Рис. 18. Декарбокислирующее действие различных диспропорционирующих катализаторов при 250° [37]:

1 — без катализатора; 2 — с никелем Ренея; 3 — с никелевым катализатором; 4 — с серой или селеном; 5 — с йодом

И при проведении лабораторных опытов, и при выпуске промышленных партий гидрированной канифоли авторы данной книги также постоянно убеждались, что с палладиевым катализатором потери смоляных кислот уменьшились до 25% по сравнению с потерями, которые имели место при работе на никелевых катализаторах [67].

Никелевые катализаторы имеют еще один недостаток — никель немного растворяется в канифоли, образуя никелевые соли смоляных кислот. Это приводит к потере металла, вследствие уноса его с канифолью [48]. И. И. Бардышев и Е. Б. Смирнова наблюдали появление зеленой окраски у гидрированной канифоли вследствие образования резинатов никеля. Для очистки от них бензиновые растворы канифоли они подвергали кислотной обработке [17]. В данном случае важнее другое: попадая через канифольный эмульгатор в каучук, никель отрицательно влияет на его качество. Это обстоятельство требует организации очень громоздкой по оформлению очистки эмульгатора от никеля. Палладий же с канифолью солей не образует.

Палладиевый катализатор имеет единственный недостаток: он раз в 300 дороже никелевых катализаторов. Но, как показали в своей работе М. С. Немцов и Ф. С. Шендерович, при дозировке палладия в 56 раз меньшей, чем никеля, скорость реакции в 8 раз выше. Следовательно, удельная активность палладия в 450 раз выше никеля. Таким образом, вопрос о выборе катализатора для диспропорционирования канифоли можно считать решенным в пользу палладия.

Технологический процесс диспропорционирования канифоли был разработан М. С. Немцовым и М. И. Рыскиным [63]. Они поставили перед собой задачу создать современный непрерывный процесс, который можно было бы автоматизировать с применением стационарного катализатора. Последнее условие необходимо для того, чтобы избежать очистки диспропорционированной канифоли от катализатора. Условия проведения процесса диспропорционирования изучали на модельной установке. Реакторами служили трубы из нержавеющей стали емкостью 1 и 10 л, которые заполняли испытуемыми катализаторами. Через реакторы расплавленную канифоль прокачивали дозировочными насосами. Температуру внутри катализаторного слоя поддерживали с помощью электрообогрева и замеряли 5-точечной термопарой.

Первые опыты по непрерывному диспропорционированию были проведены с никелевым катализатором. Затем этот катализатор был заменен палладиевым с нанесением металла в количестве 2,3 и 7% на крупнозернистый активированный уголь типа БАУ-3. Канифоль пропусклась через реактор со скоростью 0,3 объема на один объем катализатора в час, при постепенном повышении температуры от 200 до 250°. Остаточное содержание абиетиновых кислот в диспропорционированной канифоли не должно было

превышать 10%. Катализатор с 2,3% палладия в этих условиях проработал 160 ч, а с 7% палладия — 500 ч.

Таким образом, была установлена прямая зависимость между количеством загруженного палладия и количеством полученной диспропорционированной канифоли. Теперь необходимо было выяснить, как влияет размер зерна катализатора на скорость процесса диспропорционирования. Для этого испытали два образца катализатора, содержащих одинаковое количество палладия (7%), но имеющих зерна угля различного размера (1,7 и 3,0 мм). Испытания показали, что с уменьшением размера зерен активность катализатора сильно возрастает. Однако одновременно увеличивается и динамическое сопротивление слоя катализатора, тем более, что расплавленная канифоль имеет значительную вязкость. Возрастание сопротивления катализатора вызывает необходимость увеличить давление на линии нагнетания канифоли, что приводит к раздавливанию зерен угля и к полной забивке реактора.

Исследователи обратились к испытанию имеющегося промышленного катализатора, в котором в качестве носителя использован уголь марки АР-3. Этот уголь имеет более мелкие поры по сравнению с углем БАУ-3, но зато превосходит его по механической прочности. Насыпной вес угля АР-3 в 2,5 раза выше угля БАУ-3, а содержание металлического палладия в 3,7 раза ниже. В расчете на единицу объема промышленный катализатор содержит активного металла в 1,5 раза меньше.

Сравнительные испытания двух катализаторов на модельной установке показали, что активность катализатора на угле БАУ-3 выше. В этом случае одинаковые показатели диспропорционирования достигались потому, что температура процесса была на 20° ниже чем в реакции с промышленным катализатором. Последний проработал 600 ч при постепенном подъеме температуры с 205 до 250° и дал диспропорционированную канифоль с нормальными показателями. Кислотное число полученной канифоли до самого конца процесса не падало ниже 165—168.

Авторами еще ранее было замечено, что имеющиеся в канифоли примеси вызывают отравление катализаторов. Чтобы защитить свежий активный катализатор от угнетающего действия примесей они применили так называемый принцип «форконтактирования». Отработанный катализатор после 600 ч контактирования, когда его дальнейшее использование требует повышения температуры реакции диспропорционирования выше 250°, ставят впереди работающего, по ходу канифоли. Этот катализатор, потерявший часть своей активности, должен на себя принять отравляющее действие примесей и тем самым частично предохранить основной работающий катализатор от отравления, продлить время его активного действия. Испытания показали, что отработанный катализатор, переведенный на режим «форконтактирования», действовал еще 380 ч. За это время остаточное содержание абиетиновых

кислот в канифоли, пропущенной через форконтатор, поднялось с 12 до 20%.

Опыт подтвердил несомненную выгодность дополнительного использования отработанного катализатора. Исходя из представления об отравляющем действии на катализатор примесей, находящихся в канифоли, можно предположить, что проведением предварительной очистки канифоли от вредных примесей, можно увеличить продолжительность работы катализатора. Для проверки этого предположения авторы провели реакцию диспропорционирования узкой фракции канифоли, выкипающей в интервале температур 220—235°, при остаточном давлении 2—3 мм рт. ст. Количество этой фракции составило 80% от взятой канифоли. В результате время работы катализатора увеличилось с 500 до 700 ч при одновременном улучшении качества канифоли. Остаточное содержание абиетиновых кислот в ней понизилось до 1—5% вместо 5—10 для недистиллированной канифоли. Следует отметить, что этот эффект получен на сравнительно чистой живичной канифоли.

При использовании более низкосортного сырья, т. е. экстракционной или талловой канифоли, предварительная перегонка, по-видимому, может дать больший эффект. Кроме того, фракционирование канифоли весьма благоприятно отразится на качестве канифольного эмульгатора. Фирма Паудер и К° рекомендует применять для диспропорционирования канифоль после отгонки 5% головной фракции и отделения 5% остатка. К аналогичным выводам пришли и наши исследователи, изучавшие состав продуктов фракционированной перегонки живичной канифоли [74]. Они подвергли канифоль Горьковского канифольного завода фракционной разгонке в широком интервале температур 66—240° и установили, что сравнительно небольшая часть смоляных кислот, под действием нагревания превращающаяся в другие химические вещества (сложные эфиры, ангидриды и др. продукты), концентрируется в головной и хвостовой фракциях. В основной части перегнанной канифоли содержится меньше неомыляемых, чем в исходной канифоли. На основании полученных данных они рекомендуют для практических целей ограничиться отбором 5—6% головной фракции и 6—7% кубовых остатков. Тогда выход канифоли составит 86—88%.

Авторы настоящей книги также занимались дистилляцией живичной канифоли, главным образом с целью определения ее влияния на качество диспропорционированной канифоли, как эмульгатора, применяемого в процессе полимеризации. Разгонке подвергался образец живичной канифоли с кислотным числом 169,3, йодным числом 74,0. Разгонку вели при остаточном давлении 2 мм рт. ст., с таким расчетом, чтобы вес головной фракции и кубовых остатков, каждый был равен 10% от веса взятой для опыта канифоли. Головная фракция отгонялась при температуре до 215° и имела кислотное число 109,8. Основная фракция, составившая

78%, перегонялась при температуре 215—251° и имела кислотное число 178,2. Кубовые остатки имели кислотное число 115,8. Потери составили 2%. Отогнанная канифоль была светлее окрашена сохранила высокое кислотное число при диспропорционировании и показала себя более активным эмульгатором. Скорость процесса полимеризации с отогнанной канифолью была на 15% выше, чем с обыкновенной. С целью определить влияние очистки канифоли на ее активность как эмульгатора была проведена дистилляция диспропорционированной канифоли. Образец канифоли в количестве 8 кг с кислотным числом 161,8 был разделен на 10 порций, и каждая порция была подвергнута дистилляции. Полученные средние данные приведены ниже.

| <b>Головная фракция</b>                 |       |
|---|-------|
| Температура, °С . . . . .               | 218   |
| Остаточное давление, мм рт. ст. . . . . | 1     |
| Вес, % . . . . .                        | 16,5  |
| Кислотное число . . . . .               | 166,5 |
| <b>Основная часть</b>                   |       |
| Температура, °С . . . . .               | 240   |
| Остаточное давление, мм рт. ст. . . . . | 1     |
| Вес, % . . . . .                        | 72,9  |
| Кислотное число . . . . .               | 182,5 |
| <b>Кубовые остатки</b>                  |       |
| Вес, % . . . . .                        | 8,9   |
| Кислотное число . . . . .               | 69,8  |
| Потери, % (весовые) . . . . .           | 1,7   |

Основная часть перегнанной канифоли была испытана в процессе полимеризации. Влияние дистилляции диспропорционированной канифоли на процесс полимеризации и качество полученного каучука проверялось и ранее при отработке рецепта эмульсионной полимеризации с канифольным эмульгатором [75]. В этих работах разгонка канифоли на 3 части также показала, что в головной фракции и кубовых остатках кислотное число значительно ниже, чем в исходной канифоли, а в средней (основной части) — выше. Соответственно этому наблюдается разница и в скорости процесса полимеризации.

Скорость полимеризации головной фракции оказалась в три раза, а кубовых остатков в два раза ниже скорости основной фракции канифоли, несмотря на то, что в реакционную смесь при испытании головной фракции и кубовых остатков дважды вводили дополнительное количество инициатора. С основной фракцией процесс полимеризации ускоряется, примерно на 15%. На твердость каучука наиболее сильное влияние оказала головная легколетучая фракция (табл. 25).

Дистилляция канифоли привела к улучшению ряда свойств резиновых смесей. Повысился показатель эластичности резины по отскоку, уменьшилось теплообразование при знакопеременном изгибе, улучшилось сопротивление разрастанию порезов.

**Влияние дистилляции диспропорционированной канифоли на ее активность как эмульгатора**

| №   | Фракция канифоли                                  |  | Кислотное число | Продолжительность полимеризации, ч | Дефо-твердость каучука, г |
|-----|---|--|-----------------|------------------------------------|---------------------------|
|     | наименование                                      |  |                 |                                    |                           |
| 1   | Исходная канифоль . . . . .                       |  | 167             | 12—14                              | 600—850                   |
|     | Головная . . . . .                                |  | 98              | 31                                 | 350—375                   |
| 2   | Основная . . . . .                                |  | 174             | 10—12                              | 800—875                   |
| 3   | Кубовые остатки . . . . .                         |  | 124             | 20                                 | 700                       |
| 1,2 | Смесь основной (90%) и «головной» (10%) . . . . . |  | 165             | 15                                 | 500                       |

Изучающих процесс диспропорционирования обычно интересует вопрос о частичном уносе катализатора с готовой канифолью. В этом отношении надежнее более прочный промышленный палладиевый катализатор на угле АР-3, чем испытанный в начале катализатор на угле БАУ-3. Для определения количества уносимого катализатора отбирали и растворяли крупные пробы от выходящей из реактора канифоли. Раствор фильтровали и осадок взвешивали. При необходимости фильтр сжигали, а полученную золу анализировали колориметрически на присутствие палладия. Взвешенные мелкие частицы унесенного катализатора обнаруживались лишь в первых порциях канифоли и только в тех случаях, когда промывался свежезагруженный катализатор. Через полчаса-час работы выходящая канифоль уже не содержала частиц катализатора. Таким образом, весьма нежелательная и громоздкая операция очистки канифоли от остатков катализатора в этом процессе отпала.

Изучали тепловой эффект процесса диспропорционирования канифоли. Подсчитать его теоретически не представляется возможным вследствие сложного состава канифоли и одновременного протекания ряда побочных реакций (изомеризации, декарбоксилирования, дегидрирования, образование воды и т. п.). Однако некоторые наблюдения за температурами, развивающимися в реакторе при получении крупной опытной партии диспропорционированной канифоли, позволяют сделать некоторые предварительные выводы о тепловом эффекте реакции. Во всех случаях температура внутри катализатора была более высокой, чем в обогревающей рубашке реактора. Это значит, что в течение всего времени работы катализатора, в интервале температур 200—250° процесс являлся экзотермичным. По мере увеличения продолжительности работы катализатора разность температур в катализаторе и рубашке реактора постепенно уменьшалась, особенно на выходе из реактора. Это показывает, что соотношение интенсивности различных самостоятельных реакций изменяется в сторону постепенного увеличе-



ния удельного веса эндотермических процессов, в частности, декарбоксилирования и дегидрирования. Это подтверждается количеством и составом выделяющихся в процессе газообразных продуктов. С повышением температуры усиливается выделение окиси и двуокиси углерода и водорода.

Рассчитанная величина теплового эффекта процесса диспропорционирования составляет 30 ккал/кг канифоли. Это упрощает подготовку производственной аппаратуры для получения диспропорционированной канифоли — не потребуются охлаждающие или обогревающие устройства для реакторов, достаточно будет вынос-

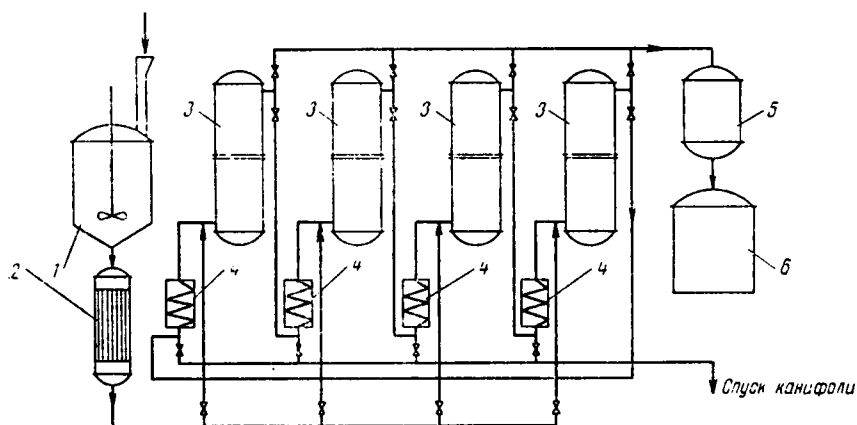


Рис. 19. Технологическая схема процесса диспропорционирования канифоли [63]:

- 1 — плавитель; 2 — подогреватель канифоли; 3 — реакторы; 4 — выносные холодильники; 5 — мерник; 6 — сборник диспропорционированной канифоли

ных холодильников. На основании проведенных работ была предложена следующая принципиальная технологическая схема процесса диспропорционирования канифоли (рис. 19).

Установка состоит из четырех реакторов, представляющих собой вертикальные цилиндрические аппараты, снабженные рубашками для обогрева, необходимого для предотвращения застывания канифоли лишь в период запуска холодного реактора в работу. Одновременно должны работать три реактора. Первый по ходу реактор наполнен отработанным катализатором и выполняет роль форконтактора, принимая на себя основную массу каталитических ядов, содержащихся в поступающей на диспропорционирование канифоли. Второй реактор работает на катализаторе, имеющем среднюю активность, а третий по ходу реактор загружен свежим катализатором, способным доводить остаточное содержание абиетиновых кислот до заданной нормы. Четвертый реактор — резервный и находится либо на перегрузке катализатора, либо на чистке, либо в плановом ремонте.

Между реакторами должны быть устроены промежуточные холодильники, обеспечивающие в случае необходимости снижение температуры канифоли с 240 до 200°. Для возможности отключения любого реактора каждый из них должен быть снабжен двумя двухходовыми кранами. Все продуктовые линии и запорная арматура должны иметь паровой обогрев, обеспечивающий подогревание канифоли до 150—200° для предотвращения ее застывания при запуске холодных узлов. Чтобы избежать нагревания неработающих реакторов и коммуникаций, система парового обогрева

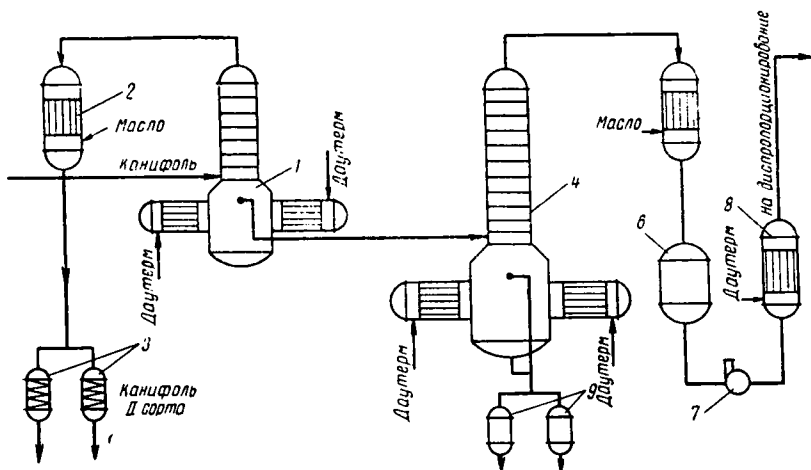


Рис. 20. Технологическая схема процесса дистилляции канифоли:

1 — первая дистилляционная колонна; 2 — конденсаторы; 3 — сборники конденсата (канифоль II сорта); 4 — вторая дистилляционная колонна; 6 — сборник дистиллированной канифоли; 7 — насос; 8 — подогреватель; 9 — сборник кубовых остатков

должна иметь пять основных секций, в каждую из которых должен поступать пар.

На основе проведенных исследований было спроектировано и начато производство диспропорционированной канифоли, а на ее основе началось получение эмульгатора для промышленности синтетического каучука. Технологический процесс диспропорционирования канифоли был оформлен следующим образом. Поступающая в деревянных бочках живичная канифоль растаривалась, дробилась на куски размером 150—350 мм и загружалась вручную в щековую дробилку. Дробленая канифоль до кусочков размером 50 мм направлялась инерционным транспортером из нержавеющей стали на ковшевой алюминиевый элеватор, который подавал ее на 8 м вверх, в воронку плавителя. Плавитель из нержавеющей стали оборудован рубашкой и змеевиком для обогрева паром с давлением 6 ат и мешалкой с 270 об/мин.

В плавителе канифоль нагревается до 125—140° и насосом через фильтр подается на дистилляцию. В фильтре используется

сетка из нержавеющей стали размером 1—1,5 мм для улавливания щепы, хвои и прочих механических примесей, присутствующих в канифоли (рис. 20). На первой дистилляционной колонке, оборудованной тарелками полочного типа, происходит отделение легких фракций канифоли. Нагревание канифоли производится в выносных кипятыльниках. Режим работы колонны следующий: температура верха 220°; куба 236°; подаваемой канифоли 220°; остаточное давление в колонне 3 мм рт. ст. Отгоняется легколетучих продуктов примерно 10% от веса канифоли. Летучие продукты проходят конденсатор, охлаждаемый маслом марки «Валор» с начальной температурой 150 и конечной 200°. Конденсат собирается в сборниках, оборудованных змеевиками для компенсации возможных потерь тепла в окружающую среду. Один раз в сутки конденсат, называемый канифолью II сорта (отходы производства), сливается в бочки.

После отгонки «головки» канифоль поступает на вторую дистилляционную колонну, оборудованную 12 тарелками полочного типа. Колонна также снабжена выносными кипятыльниками. Канифоль дистиллируется при температуре 235° и остаточном давлении 2—3 мм рт. ст. Тяжелокипящая часть, составляющая 10% от первоначального количества поступающей канифоли, из куба колонны сливается в сборники кубовых остатков, а из них в бочки. Отгоняемая основная фракция канифоли как и в первой колонне охлаждается в конденсаторе и поступает в сборник, из которого насосом подается на диспропорционирование, предварительно пройдя подогреватель 8, где ее температура доводится до 240°. В подогревателе в качестве теплоносителя применяется даутерм (эвтектическая смесь дифенила и дифенилксида в соотношении 25,5 : 73,5 в. ч.).

Реакторы представляют собой вертикальные цилиндрические аппараты, состоящие из двух царг. Реакторы снабжены рубашками и тремя змеевиками. Последние предназначены для отвода тепла, выделяющегося при реакции за счет испарения умягченной воды. Рубашки предназначены для подогрева реакторов паром в период их пуска и остановки. В рубашки также предусмотрена подача воды для охлаждения в случае необходимости.

Канифоль подается в реактор снизу. Реакция диспропорционирования проводится при температуре 210—250°, в зависимости от активности катализатора. По мере срабатывания катализатора его активность снижается за счет отравления примесями, содержащимися в исходной канифоли. Вследствие этого температуру реакции постепенно доводят до 250°. По истечении некоторого времени контактирования, которое определяется качеством получаемой канифоли, зависящим от остаточного содержания абиеиновых кислот, реактор отключается, освобождается от канифоли, пропаривается для придания катализатору сыпучести. Он выгружается из нижней царги реактора первого по ходу канифоли.

Из верхней царги катализатор пересыпается на нижнюю, а в верхнюю загружается свежий катализатор, и реактор вновь включается в работу. Первоначально катализатор перед выгрузкой охлаждали продувкой азотом и до 4 раз промывали от канифоли толуолом, который потом регенерировали отгонкой. Применение пара для этой цели очень упростило операцию. Однако пропаривание занимает довольно много времени (до 20 ч). В последнее время, чтобы избежать простоя реакторов при перегрузке катализатора его помещают в сетчатые стаканы. Из реактора стаканы с отработанным катализатором вывозят в другое помещение, пропаривают и разгружают. Стекающая с катализатора канифоль возвращается в плавитель, в реактор же вставляют стакан со свежим катализатором.

Практика эксплуатации производственных установок показала, что катализатор может работать дольше, чем было запроектировано. Даже при использовании канифоли, не подвергавшейся предварительной дистилляции, катализатор проработал до 1000 ч. Скорость реакции рассчитывается по объему пропущенной за 1 ч канифоли, отнесенной на один объем катализатора. Обычно эта скорость равна 0,2—0,3 объема на один объем катализатора в час. В процессе диспропорционирования из канифоли выделяются газообразные продукты CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> в количестве 10 м<sup>3</sup> на 1 т канифоли и выводятся в атмосферу.

Диспропорционированная канифоль, в случае использования ее на месте, из верхней царги (последнего по ходу) реактора через распределительную коробку поступает в мерник, откуда направляется на омыление. Для получения товарной канифоли (отправляемой другим предприятиям в твердом виде) ее из мерника в расплавленном состоянии подают на вращающийся барабан, охлаждаемый внутри водой. На холодной поверхности барабана канифоль быстро затвердевает тонким слоем, который снимается неподвижным ножом, укрепленным по всей длине барабана, и в виде чешуек через бункер и течку сыпается в мешки и упаковывается.

Готовую канифоль можно отправлять потребителями в бочках. В этом случае перед заливкой в деревянные бочки расплавленную канифоль предварительно подвергают охлаждению с помощью того же барабана. Предварительная дистилляция канифоли проводится не всегда, так как пока испытываются затруднения со сбытом образующихся при этом канифольных отходов.

Подобные описанной, установки диспропорционирования канифоли работают также в других странах. Вот, как например, выглядит технологическая схема диспропорционирования канифоли, применяемая в Чехословакии. Ящики с канифолью разбиваются гидравлическим клином с помощью пресса, имеющего рабочую решетку, канифоль дробится до кусков размером 10 см. Дробленая канифоль транспортером подается в плавитель. Плавитель оборудован мешалкой, конденсатором для легко летучих продуктов и

фильтром. В плавителе канифоль нагревается до  $140^{\circ}$  под защитой тока азота и подается насосом в трубчатый перегреватель, где подогревается до  $160\text{--}170^{\circ}$ . Через смеситель подогретая канифоль подается в камеру дегазации, работающую под давлением 10 мм рт. ст. Дегазированная канифоль подвергается дистилляции, проходя последовательно три колонны, рабочее давление которых постепенно доводится с 5 до  $0,5\text{--}1,0$  мм рт. ст. Вторая ступень дистилляции работает при температуре  $220^{\circ}$ , здесь отгоняются легколетучие.

На третьей ступени идет отгонка основной фракции канифоли при температуре  $240^{\circ}$ . Кубовые остатки после дистилляции получают малотекучими и в них для разжижения добавляются масла. Процесс диспропорционирования проводится аналогично описанному выше. Температура реакции варьирует от 210 до  $250^{\circ}$ . Применяется палладиевый катализатор. Используется принцип фор-контактирования. Большое значение придается степени дистилляции канифоли. Предпочтение отдается дважды перегнанной канифоли.

В Германской Демократической республике омыление канифоли проводится своеобразно. Сперва получают 80%-ную пасту, которую потом нейтрализуют и растворяют до получения 20%-го раствора мыла. Мыло осветляют пергидролом, ортофосфорной кислотой, щелочью и другими реагентами. Канифольное мыло выпускают в виде 40%-го раствора.

Производство диспропорционированной канифоли быстро развивается во многих странах. В США компания Геркулес Паудер выпускает мыла диспропорционированных канифольей различного состава и степени очистки под общим названием дрезинаты. Главным потребителем дрезинатов является промышленность синтетического каучука; их торговые названия: канифоль 731 R, нилокс R, голекс R, горите R, галлекс — пеллете и др. Приведем характеристику некоторых марок диспропорционированных канифольей:

1. Канифоль 731 R, выпускаемая фирмой Геркулес Паудер и К<sup>о</sup>, имеет кислотное число 153, число омыления 158, удельное вращение  $[\alpha]_D^{20} = +62^{\circ}$ , точку плавления  $71^{\circ}$ , удельный вес  $d_{20} = 1,0578$ , содержит неомыляемых 11,3% [3].

2. Нилокс R, выпускаемый фирмой Индастриас Инкорпорейшен, имеет кислотное число 156, число омыления 161, точку плавления  $83^{\circ}$ , содержит неомыляемых 10%.

Диспропорционированная канифоль, вырабатываемая отечественными заводами синтетического каучука для приготовления эмульгатора, имеет показатели, близкие к приведенным выше маркам канифоли. Однако по такому важнейшему показателю качества канифоли, как ее кислотное число, она превосходит американские образцы товарной канифоли.

По требованию технических условий (СТУ-27-3-11-61) кислотное число диспропорционированной канифоли не должно быть ниже 158. Фактически же оно колеблется от 160 до 165. Содержание

абиеиновых кислот по техническим условиям не должно превышать 5%.

Температура размягчения диспропорционированной канифоли, по нашим определениям, в среднем равна 71°.

Установлена возможность проведения диспропорционирования канифоли в виде водного раствора мыла примерно в тех же условиях и с теми же катализаторами.

### **ОМЫЛЕНИЕ КАНИФОЛИ**

Для приготовления эмульгатора из модифицированной канифоли все содержащиеся в ней смоляные кислоты должны быть переведены в натровую или калиевую соль. По условиям проведения эмульсионной полимеризации углеводородов на принято в производстве рецепте, процесс должен протекать в щелочной среде (рН 10—12). Поэтому к необходимому для омыления количеству щелочи, рассчитанному, исходя из кислотного числа канифоли, прибавляли дополнительно щелочь с тем, чтобы создать избыточную щелочность готового раствора канифолевого мыла 0,2—0,4%. При этом количества щелочи, рассчитанного по кислотному числу, никогда не хватало для полной нейтрализации канифоли. Это объясняется, по-видимому, происходящим здесь частичным омылением эфиров, содержащихся в канифоли.

Часто наблюдается также уменьшение избыточной щелочности канифолевого мыла при хранении или транспортировке. Для разработки производственного режима омыления канифоли надо было найти оптимальные показатели времени омыления, температуры, концентрации щелочи (количество щелочи и воды). Кроме того, нужно было выяснить ряд вопросов производственного характера. Так, например, с какой скоростью можно будет подавать расплавленную канифоль из реактора в омылитель с водным раствором щелочи? Не будет ли при этом происходить выброс канифоли вследствие интенсивного парообразования в момент контакта расплавленной канифоли с раствором щелочи? Придется ли охлаждать расплавленную канифоль, выходящую из реактора с температурой до 250°? Какую температуру должен иметь щелочный раствор в омылителе, чтобы он не вскипал при реакции омыления расплавленной канифоли?

Для решения этих вопросов были проведены предварительные опыты в лаборатории в стеклянной аппаратуре, позволяющей визуально наблюдать ход процесса омыления. В щелочной раствор, состоящий из 800 г воды, 70 г калийной щелочи и нагретый до 75°, в течение 1—2 мин тонкой струйкой при перемешивании подавали 420 г расплавленной канифоли с температурой 200—210°. В первый момент слышалось небольшое шипенье, но никаких вскипаний и выброса воды не наблюдалось. Канифоль быстро омыля-

лась, она исчезала, даже не успев опуститься на дно. Через 15 мин вся канифоль полностью растворилась. При омылении температура раствора повысилась очень незначительно (на 15°). Наблюдаемое повышение температуры согласуется с расчетной.

Как было указано, омыление канифоли не всегда производится на том же предприятии, где вырабатывается диспропорционированная канифоль. Часть канифоли отправляют другим потребителям в твердом виде. Поэтому нужно было изучить кинетику омыления и твердой канифоли. В этом случае необходимо было определить также степень измельчения канифоли перед омылением. Для лабораторных опытов брали образцы диспропорционированной канифоли различной степени измельчения и пористости. После этих испытаний были созданы наиболее неблагоприятные условия для проведения процесса омыления. Канифоль заранее сплавляли в монолитную массу на дне реактора и охлаждали до комнатной температуры. В реактор заливали раствор щелочи с температурой 90—95° и включали мешалки.

Затем испытывали растворы щелочи различной концентрации. Концентрации растворов изменялись не за счет дозы абсолютной щелочи (ее количество оставалось постоянным), а вследствие изменения количества воды. В табл. 26 представлены результаты опытов, проведенных с канифолью, сплавленной в монолитную массу.

Таблица 26

Нахождение оптимальных условий омыления канифоли

| № опыта | № реактора | Щелочь       |        | Вода, г | Концентрация щелочного раствора, % | Продолжительность омыления, мин | Избыточная щелочность мыла, % | Концентрация раствора мыла (% сухого остатка) |
|---------|------------|--------------|--------|---------|------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|---|
|         |            | наименование | вес, г |         |                                    |                                 |                               |   |
| 1       | I          | КОН          | 47     | 500     | 8,6                                | 53                              | 0,62                          | 33,2  |
|         | II         | КОН          | 47     | 500     | 8,6                                | 52                              | 0,61                          | 33,1  |
| 2       | I          | КОН          | 47     | 500     | 8,6                                | 57                              | 0,70                          | 34,1  |
|         | II         | КОН          | 47     | 500     | 8,6                                | 54                              | 0,73                          | 33,5  |
| 3       | I          | КОН          | 47     | 1128    | 4,0                                | 27                              | 0,40                          | 18,2  |
|         | II         | КОН          | 47     | 1128    | 4,0                                | 30                              | 0,39                          | 18,8  |
| 4       | I          | КОН          | 47     | 2050    | 2,2                                | 35                              | 0,23                          | 10,7  |
|         | II         | КОН          | 47     | 2050    | 2,2                                | 37                              | 0,27                          | 10,8  |
| 5       | I          | NaOH         | 31,6   | 500     | 5,7                                | 55                              | 0,60                          | 32,0  |
|         | II         | NaOH         | 31,6   | 500     | 5,7                                | 58                              | 0,63                          | 32,8  |
| 6       | I          | NaOH         | 31,6   | 790     | 3,7                                | 35                              | 0,47                          | 22,6  |
|         | II         | NaOH         | 31,6   | 790     | 3,7                                | 32                              | 0,45                          | 22,0  |
| 7       | I          | NaOH         | 31,6   | 1580    | 2,0                                | 37                              | 0,29                          | 12,8  |
|         | II         | NaOH         | 31,6   | 1580    | 2,0                                | 25                              | 0,27                          | 12,2  |

Примечание. Во всех опытах вес проб канифоли составлял 200 г.

По скорости омыления канифоли оптимальным оказался 4%-ный раствор для КОН и 2%-ный для NaOH.

В производственных условиях диспропорционированная канифоль поступала на омыление в виде так называемой чешуированной канифоли, расфасованной в бумажных мешках по 30 кг. В большинстве случаев чешуйки канифоли при транспортировке слипались в довольно прочные сплошные брикеты. Продолжительность омыления такой канифоли зависела от того, насколько быстро брикеты распадались на мелкие кусочки в щелочном растворе. В лабораторных условиях омыление чешуированной канифоли продолжалось не более 7—12 мин.

Омыление проб канифоли весом 200 г, поступающей в деревянных бочках и представляющих собой монолитную массу, протекало в течение 40—45 мин. Таким образом, даже при самых неблагоприятных условиях омыление продолжается менее часа.

Далее нужно было решить вопрос, какую концентрацию должен иметь раствор мыла, чтобы он в условиях производства длительное время оставался однородным, не образуя осадка. Для этой цели подвергали медленному охлаждению растворы калиевых и натриевых мыл модифицированной канифоли, имеющих различную концентрацию и вели визуальные наблюдения за началом выпадения мыла в осадок. Нашли, что при охлаждении натриевые мыла значительно быстрее калиевых выпадают в осадок и образуют более обильные осадки (табл. 27).

Таблица 27

Растворимость канифольных мыл

| Концентрация<br>мыла,<br>% | Температура начала выпадения<br>мыла в осадок,<br>°C |          |
|----------------------------|--|----------|
|                            | натриевое  | калиевое |
| 20                         | + 63—65  | + 12—0   |
| 15                         | + 12—17  | —2       |
| 10                         | + 4—6  | —6       |
| 5                          | —6   | —        |

Раствор натриевого мыла (20%-ный), даже нагретый уже при непродолжительном стоянии, начинал переходить в осадок. В этих же условиях 20%-ный раствор калиевого мыла выдерживал охлаждение до минусовых температур, правда кратковременное. При стоянии в течение нескольких дней при комнатной температуре раствор калиевого мыла тоже выпадал в осадок, но в меньшей степени, чем натриевого.

При температуре 30—50° и длительном стоянии многочисленные пробы раствора калиевого мыла всегда оставались прозрачными, в то время, как натриевое мыло неизменно выпадало в осадок.



При стоянии в течение нескольких дней 10%-ные растворы мыла при комнатной температуре выпадают в осадок. В калиевом мыле осадок занимает 5% объема раствора, а в натриевом — 15%. На основании полученных данных был рекомендован производству следующий режим омыления канифоли:

| Дозировка щелочи . . . . .   | количество,<br>рассчитанное по<br>кислотному числу<br>канифоли, плюс<br>избыток 3% |
|--|--|
| Концентрация щелочного раствора, % . . . . .   | 4  |
| Температура щелочного раствора, °С:  |  |
| при омылении расплавленной канифоли . . . . .  | 70—75  |
| »      »      твердой канифоли . . . . .   | 90—95  |
| Температура расплавленной канифоли, °С . . . . .   | 200  |
| Продолжительность слива расплавленной канифоли, мин, не менее . . . . .  | 15   |
| Продолжительность перемешивания реакционной массы, при 50—70 оборотах мешалки в минуту:                          |  |
| при омылении расплавленной канифоли, ч . . . . .   | не менее 1   |
| при омылении твердой канифоли, ч . . . . .   | не менее 2—3   |
| Избыточная щелочность в растворе готового мыла, % . . . . .  | 0,2—0,4  |
| Концентрация мыла в растворе эмульгатора (сухой остаток), %:   |  |
| для калиевого мыла . . . . .   | 20—22  |
| для натриевого мыла . . . . .  | 15—17  |
| Температура раствора мыла при передаче его на приготовление водной фазы для процесса полимеризации, °С . . . . . | 50 (не ниже)   |

Примерно по такому режиму приготавливают растворы мыл модифицированной канифоли на всех заводах.

Мыло модифицированной канифоли по ВСТУ № 11-701-63 должно отвечать следующим требованиям:

|  |         |
|--|---------|
| Концентрация мыла, % на сухое вещество . . . . .           | 17—22   |
| Содержание свободной щелочи, % на сухое вещество . . . . . | 0,2—0,4 |
| Содержание палладия, %, не более . . . . .                 | 0,0005  |
| Содержание железа, %, не более . . . . .                   | 0,004   |

**Методы анализов растворов мыла.** 1. Концентрацию мыла в растворе определяют высушиванием навески мыла при 100—110° в течение 1,5 ч.

2. Содержание свободной щелочи определяют титрованием мыла раствором кислоты в спиртовой среде в присутствии фенолфталеина. Титрование заканчивают, когда в месте падения капель индикатора перестает появляться розовая окраска.

3. Содержание палладия определяют по методу, указанному выше [72].

4. Содержание железа определяют классическим колориметрическим родановым способом [76].

## Приготовление канифольных мыл в виде паст

Приготовление 20%-ных растворов канифольных мыл можно считать целесообразным лишь в случае их применения на месте. При орга-

низации крупного централизованного производства мыл модифицированной канифоли на лесохимических предприятиях (получившее распространение в зарубежной практике) растворы мыл должны быть заменены концентрированными пастами. Необходимость этого становится очевидной, если учесть огромную протяженность наших транспортных магистралей. Пасты имеют преимущества и по сравнению с твердыми модифицированными канифолями. Во-первых, деревянные бочки, в которых транспортируется канифоль, безвозвратно теряются при ее растаривании, а замена деревянных бочек металлическими контейнерами не всегда возможна вследствие корродирующего действия расплавленной канифоли. Во-вторых, целесообразнее проводить операцию омыления канифоли непосредственно после ее модифицирования, когда она находится в расплавленном состоянии, чем вновь тратить тепло на ее расплавление на предприятиях-потребителях. В-третьих, операции растаривания, дробления и транспортировки канифоли в плавитель очень громоздки, трудно поддаются механизации, создают запыленность, а следовательно, вредность и взрывоопасность этого производства.

В США выпускают канифольные мыла (дрезинаты) в виде 80%-ных паст. В ГДР получают канифольные пасты омылением расплавленной канифоли при 150°. В этих условиях исключена опасность застывания канифоли, реакция омыления протекает легко и полно. Однако проведение этого процесса требует применения аппаратуры высокого давления, изготовленной из коррозионностойких материалов. В ГДР фирма Абиета-Хеми в Герстрофене выпускает эмульгатор для полимеризации, называемый дрезинат-214, который является калиевой солью диспропорционированной канифоли и представляют собой пасту с содержанием сухого вещества 81%. Паста содержит незначительное количество свободных смоляных кислот, ее кислотное число 9,6. Выделенные из мыла свободные смоляные кислоты имеют кислотное число 158,2, содержание абиетиновых кислот около 3%. Способ приготовления пасты не сообщается. Фирма Циммер выпускает дрезинаты в виде пасты с содержанием сухого вещества около 70%.

В патенте США [77] сообщается о методе приготовления пасты калиевого и натриевого канифольного мыла, нерасплаивающегося в течение 13 месяцев. Мыло готовят так, чтобы оно имело кислотное число 17—22. В пасту вводят 1,8—2,0% хлористого натрия или калия; она содержит сухого вещества 78—82%, воды 18—25%.

М. С. Немцов с сотрудниками [78] показали принципиальную возможность проведения процесса омыления модифицированной

канифоли в присутствии минимальных количеств воды под атмосферным давлением. Опыты были проведены в реакторе с обратным холодильником, снабженным мешалкой и нагревательным элементом. В реактор заливали раствор щелочи и нагревали до 80°. Затем в него спускали расплавленную канифоль с температурой 150—160° в течение 30—40 мин. Температура реакционной смеси поднималась до 105°. Теплоотъем осуществлялся за счет испарения кипящей воды и конденсации ее в обратном холодильнике. По окончании подачи канифоли перемешивание реакционной массы продолжалось еще 20—30 мин.

Процесс омыления протекал гладко. Благодаря интенсивному перемешиванию достигалось хорошее диспергирование струи расплавленной канифоли. Образование застывших комков канифоли не наблюдалось. Все образцы полученных паст полностью растворялись в воде, что говорит о полноте омыления канифоли. Содержание воды в пастах в среднем составило 20%. Полученные пасты отличались сильно выраженной тиксотропией и при стоянии загустевали. Их структурная вязкость при комнатной температуре доходила до 150 пуаз, но при энергичном перемешивании быстро падала. Уже через 5 мин перемешивания вязкость снижалась до некоторого предельного уровня, зависящего от температуры и интенсивности перемешивания. Так, например, при 80° вязкость паст может быть снижена до 7—15 пуаз, что вполне достаточно в условиях производства. К тому же восстановление их структурной вязкости протекает медленно. При стоянии пасты после перемешивания в течение 17 ч при комнатной температуре первоначальная вязкость еще не была достигнута.

### **ПРОВЕДЕНИЕ ПРОЦЕССА ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С МЫЛАМИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ**

#### **Низкотемпературная полимеризация**

В промышленности синтетического каучука термином низкотемпературная или холодная полимеризация называют процесс полимеризации, протекающий при температуре +5° в отличие от процесса полимеризации, протекающего

при температуре +50°, который называют высокотемпературным, или горячим. Температура процесса зависит от применяемого рецепта полимеризации.

До перехода на применение канифолевого эмульгатора дивинил-стирольный каучук марки СКС-30АРМ-15 в производстве получили по так называемому сульфит-гидрохиноновому рецепту, по которому в качестве эмульгатора применялся некаль.

Название марки каучука сложилось из следующих обозначений:

СК — синтетический каучук; С-30 — содержание стирола 30%; А — означает, что процесс полимеризации протекает при темпе-

татуре  $+5^{\circ}$ ; М-15 — показывает, что в каучук введено минеральное масло в количестве до 15%; Р — регулированный. Рост цепей полимера подвергнут усиленному регулированию путем введения увеличенного количества регулятора, вследствие чего каучук имеет меньшую твердость. Применение канифоли отмечается буквой К.

Первые опыты по замене в данном рецепте некаля канифолезым эмульгатором (мылом гидрированной или диспропорционированной канифоли) показали, что при этом замедляется скорость процесса полимеризации. Каковы же причины падения скорости процесса полимеризации?

Как было указано выше, при проведении процесса модифицирования с помощью никелевого катализатора происходило довольно сильное декарбоксилирование канифоли. В результате был получен канифолевый эмульгатор с пониженным кислотным числом по сравнению с исходной канифолью. Этим в значительной степени и объясняется потеря скорости полимеризации. Опыты показали, что увеличение дозировки канифоли с учетом фактического содержания в ней активного начала — смоляных кислот, не компенсирует потерянной скорости процесса полимеризации. Угнетающее влияние на процесс полимеризации оказывают неомыляемые продукты, образовавшиеся в процессе декарбоксилирования канифоли. Это подтвердилось опытами с непосредственным введением неомыляемых в полимеризационную смесь.

В то время мы не имели более совершенного катализатора и не могли предотвратить (или хотя бы уменьшить) декарбоксилирование канифоли при ее модифицировании. Содержание неомыляемых веществ в товарной канифоли высшего сорта, определенное по способу ЦНИИЛХИ [21], колебалось в пределах 5,8—6,7%. При гидрировании канифоли с никелевым катализатором, взятом в количестве 1—2%, содержание неомыляемых повышалось до 16—20. Очистка гидрированной канифоли от неомыляемых веществ проводилась двумя способами: перегонкой под вакуумом и экстракцией неомыляемых петролейным эфиром или бензином. При экстракции количество неомыляемых веществ в гидрированной канифоли снизилось с 16,7 до 0,8%; кислотное число повысилось со 150,6 до 178,3; выход очищенной канифоли составил 75%. Угол вращения канифоли при этом повысился с  $+52^{\circ}$  до  $+58,1^{\circ}$ . Температура размягчения гидрированной канифоли увеличилась с 67,9 до  $74,2^{\circ}$ . Эти методы очистки на практике не пришлось применять, так как никелевые катализаторы заменили палладиевыми.

Компенсировать снижение скорости процесса полимеризации, обусловленное недостаточно высоким качеством канифолевого эмульгатора, задача выполнимая. В распоряжении полимеризаторщиков имеется ряд средств воздействия на скорость реакции полимеризации. Внесением изменений в рецепт полимеризации можно значительно повысить скорость процесса: например, заме-

нить инициатор или активирующие группы более активными, увеличить их дозировку и т. п. Такие инициаторы, как гидроперекиси диизопропилбензола и 1,1 — дифенилэтана, которые были испытаны вместо применяемой в производстве гидроперекиси изопропилбензола (гипериза), показали обнадеживающие результаты. Продолжительность реакции полимеризации с гидроперекисью диизопропилбензола сократилась с 16,8 до 12 ч, а с гидроперекисью 1,1 — дифенилэтана, в среднем, до 10,2 ч.

В этих условиях с некалем реакция протекала за 8,4 ч [79]. Полученные скорости могли бы удовлетворить производство, но получение этих гидроперекисей в промышленных масштабах еще не было налажено.

Тогда пошли по другому пути — начали испытание новых рецептов полимеризации с более активной окислительно-восстановительной группой. Замена сульфит-гидрохиновой группы железотрилон-ронгалитовым окислительно-восстановительным комплексом даже с использованием малоактивного инициатора — гипериза позволила довести скорость процесса полимеризации в производстве до прежней (17—18 ч) [80]. При этом дозировка канифоли была снижена до 4,5% на углеводороды, без ущерба для скорости процесса и стойкости системы. Новый производственный рецепт полимеризации (весовые части), разработанный для канифолевого эмульгатора, в общем виде выглядит следующим образом:

|   |        |
|---|--------|
| Бутадиен (основной мономер) . . . . .                                       | 70     |
| Стирол или $\alpha$ -метилстирол (дополнительный мономер) . . . . .         | 30     |
| Вода умягченная (дисперсионная среда) . . . . .                             | 200    |
| Канифольное мыло (эмульгатор) . . . . .                                     | 4,5    |
| Калийное мыло СЖК (дополнительный эмульгатор) . . . . .                     | 1,0    |
| Гидроперекись изопропилбензола (инициатор) . . . . .                        | 0,8    |
| Трилон Б (Комплексообразователь) . . . . .                                  | 0,035  |
| $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (комплексообразователь) . . . . . | 0,03   |
| Ронгалит (восстановитель) . . . . .   | 0,08   |
| Хлористый калий (понижитель вязкости) . . . . .                             | 0,5    |
| Лейканол (диспергатор) . . . . .  | 0,15   |
| Третичный-додecilмеркаптан (регулятор) . . . . .                            | 0,18   |
| Температура реакции, °С . . . . .   | +5, +8 |
| Глубина полимеризации, % . . . . .  | 58—63  |
| Время полимеризации, ч . . . . .  | 17—18  |

Если гипериз заменить более активной гидроперекисью диизопропилбензола, то на этом же рецепте с канифольным эмульгатором скорость процесса может быть доведена до 8—10 ч. В качестве эмульгатора испытывалось мыло диспропорционированной канифоли с кислотным числом 165—172 и остаточным содержанием абиетиновых кислот 1,5—4,5% [81]. При испытании нового рецепта было замечено, что он менее чувствителен к тормозящему действию абиетиновых кислот, остающихся в модифицированной канифоли. Вскоре новый рецепт полимеризации был подввергнут дальнейшему усовершенствованию. Было найдено, что применяемый регулятор-дипроксид снижает скорость полимеризации,

не обеспечивает требуемую степень твердости получаемого каучука и оптимальное распределение молекулярного веса. Поэтому он был заменен более эффективным регулятором — третичным додецилмеркаптаном. Повышение степени чистоты применяемого дивинила, дистилляция модифицированной канифоли также благоприятно сказались на скорости процесса полимеризации и качестве получаемого каучука. Гидрированная канифоль была заменена диспропорционированной. Все эти мероприятия уже после внедрения канифолевого эмульгатора позволили поднять выработку каучука на заводах на 30—35%.

В перспективе замена гидроперекиси изопропилбензола гидроперекисью диизопропилбензола ускорит процесс полимеризации на 50%, а применение некоторых других гидроперекисей позволит эту скорость еще увеличить. В производственной схеме процесса полимеризации внедрение канифолевого эмульгатора не вызвало больших изменений, так как главные изменения коснулись только рецептуры. Пришлось смонтировать лишь несколько дополнительных аппаратов для приготовления растворов новых компонентов рецепта. Больше трудностей встретилось при внедрении канифолевого эмульгатора в процессе выделения каучука.

При работе на некале технологическая схема коагуляции латекса выглядела так, как это показано на рис. 9. Коагуляция латекса протекала в специальных соплах, при непрерывной подаче в них латекса, масла или масляной эмульсии, коагулирующих растворов хлористого кальция или натрия, кислоты и воды для разбавления пульпы. Образовавшиеся хлопья каучука проходили дозреватель и выносились с водой на сито лентоотливочной машины, где они формировались в ленту. Лента промывалась водой, отжималась валками, обезвоживалась на вакуум-барабане и проходила 3-зонную сушилку. Высушенная лента пропудривалась, скручивалась в рулоны и ее отправляли на упаковку. Все это напминает процесс получения бумаги.

При коагуляции латекса с канифольным эмульгатором по существовавшему технологическому режиму, не успевал полностью пройти процесс обратного превращения канифолевого мыла в свободные смоляные кислоты. Это приводило к потерям канифоли вследствие уноса мыла со сточными водами. Попытки увеличить количество подаваемой кислоты приводили к расстройству процесса формирования ленты каучука. Поэтому пришлось существенно изменить технологическое оформление первой части процесса коагуляции, чтобы увеличить время контакта латекса с реагентами. Процесс коагуляции был разделен на три последовательных стадии, осуществляемых в специальных аппаратах с мешалками.

Аппараты имеют ступенчатое расположение, поэтому процесс получил название каскадной коагуляции. В первом аппарате латекс под влиянием раствора поваренной соли подвергается флокуляции. При этом глобулы каучука собираются в крупные сгустки,

вязкость латекса резко возрастает. Во втором аппарате под действием кислоты молекулы канифолевого мыла, находящиеся на поверхности глобул и образующие защитный слой, превращаются в свободные смоляные кислоты. Вследствие этого стабильность латекса нарушается и происходит коагуляция каучука в виде хлопьев. В третьем аппарате эти процессы заканчиваются, и созревшая крошка каучука в виде пульпы поступает на лентоотливочную машину. Время пребывания латекса в каждом аппарате каскада строго регламентировано.

К сожалению, создание кислой среды коагуляции здесь недопустимо, так как оно ведет к образованию непрочной ленты кау-

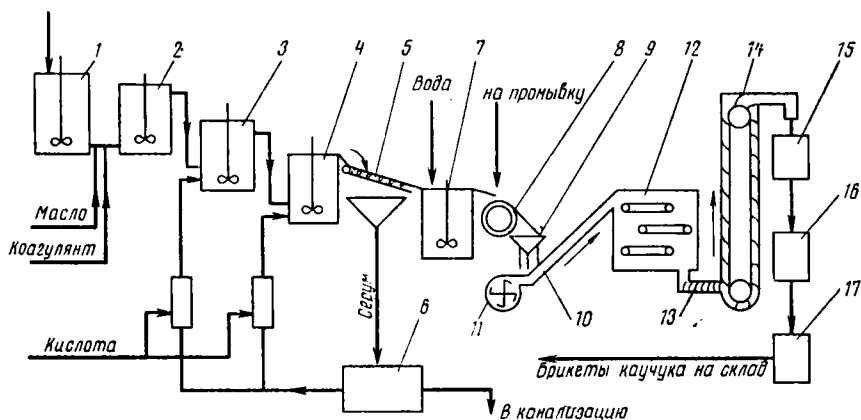


Рис. 21. Технологическая схема выделения каучука из латекса в виде крошки (каскадная коагуляция):

1 — мерник для латекса; 2, 3, 4 — аппараты каскадной коагуляции; 5 — вибрирующее сито; 6 — сборник серума; 7 — промывной бак; 8 — вакуум-фильтр; 9 — молотковая дробилка; 10 — пневматический транспортер; 11 — вентилятор; 12 — трехходовая сушилка; 13 — шнековый транспортер; 14 — ковшовый транспортер; 15 — автоматические весы; 16 — гидравлический пресс; 17 — упаковочная машина

чука. Поэтому при коагуляции среду выдерживают близкой к нейтральной ( $\text{pH } 7,2\text{—}8,0$ ). Только на лентоотливочной машине заканчивают превращение канифолевого мыла в свободные кислоты, промывая ленту подкисленной водой. В этом случае содержание связанных смоляных кислот доводится от 0,1 до 0,3. Максимально допустимое нормируемое количество свободных смоляных кислот равно 0,5% (на каучук).

Все описанные процессы при коагуляции проще и легче осуществляются, если ее проводить в кислой среде. Эта возможность появляется при выделении каучука по схеме, изображенной на рис. 21, не в виде ленты, а в виде крошки. В этом случае улучшается качество каучука, упрощается технологический процесс, содержание свободных органических кислот в каучуке достигает 6,5% при норме 4,5—6,3%. Поэтому заводы синтетического каучука стали переходить на новый более прогрессивный способ выделения каучука в виде крошки с последующим ее брикетированием.

## Высокотемпературная полимеризация

В этом процессе полимеризации в качестве эмульгатора применялся некаль. В. П. Ша-

талов, Е. Н. Попова и др. показали, что при замене некаля мылом модифицированной канифоли реакция полимеризации по данному рецепту протекает с большей скоростью. На всех стадиях процесса полимеризационная смесь и полученный латекс отличались высокой стабильностью. При отгонке мономеров из латекса не наблюдалось забивки коагулюмом колонн, насосов и трубопроводов. Процесс коагуляции латекса, проводившийся по каскадной схеме, тоже проходил нормально. Каучук формировался в прочную и пористую ленту, которая не прилипала к сетке лентоотливочных машин, что вообще часто наблюдалось при освоении канифольевых каучуков. Процесс сушки ленты проходил также без осложнений и с достаточной скоростью.

При выпуске опытной партии с канифольевым эмульгатором в производстве был зафиксирован повышенный расход коагулянта (хлористого натрия) в процессе выделения каучука из латекса. Тогда был разработан новый вариант рецепта, позволивший ликвидировать этот недостаток и довести расход коагулянта до обычной нормы. Для этого пришлось снизить дозировку канифольевого мыла с 3,7 до 2,5% при одновременном повышении дозровок синтетических жирных кислот до 0,75 и хлористого калия до 1,25% на мономеры. Опыты с канифольевым эмульгатором проводили параллельно с применением в качестве второго мономера стирола, или  $\alpha$ -метилстирола. Между ними была замечена некоторая разница. Так, скорость реакции полимеризации со стиролом составила 17—20 ч, а с  $\alpha$ -метилстиролом 21—25 ч. Следует сказать, что эти опыты проводили с гидрированной канифолью, полученной с никелевым катализатором.

Как было указано выше, качество канифоли, полученной с никелевым катализатором, было значительно ниже по сравнению с канифолью, гидрированной с помощью палладиевого катализатора. Так, например, в описываемых опытах кислотное число гидрированной канифоли составляло только 143,0. Несмотря на 12-часовой отстой, канифольевое мыло перед передачей его на приготовление водной фазы в цех полимеризации содержало 0,0018% никеля. Все указанные обстоятельства, конечно, не могли не сказаться на скорости процесса.

Переход на модификацию канифоли с помощью палладиевого катализатора, повысивший качество эмульгатора, сказался благоприятно и на «горячем» рецепте полимеризации. При выпуске большой опытно-производственной партии каучука СК-30-РК, была принята дозировка диспропорционированной канифоли на мономеры 2,87% и синтетических жирных кислот 0,83%. Скорость процесса полимеризации была близка к некалевому рецепту, несмотря на то, что регулятора вводили в несколько раз больше



обычного, чтобы получить мягкий каучук. Как известно, применяемый в данном случае регулятор (дипроксид) оказывает тормозящее действие на процесс полимеризации. По пластозластическим и физико-механическим свойствам каучук, полученный с канифолевым эмульгатором, превосходил некалевый. Таким образом, было показано, что модифицированная канифоль может успешно применяться в качестве эмульгатора и по высокотемпературному рецепту.

### **СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ ЭМУЛЬГАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КАНИФОЛИ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ**

При решении вопроса о выборе канифолевого эмульгатора для промышленности синтетического каучука нужно было выяснить, имеются ли в этом отношении какие-либо

преимущества у гидрированной или диспропорционированной канифоли. Кроме того нужно было проверить, отразится ли на качестве канифоли, как эмульгатора, очистка ее дистилляцией. Опыты ставили по «холодному» и «горячему» рецептам полимеризации. По холодному рецепту образцы канифоли испытывали в виде калиевых мыл, дозировка которых на мономеры составляла 4,6%. В процессе полимеризации в качестве эмульгаторов участвовали не только канифолевые мыла, но и калиевое мыло синтетических жирных кислот (фракция  $C_{10}$ — $C_{16}$ ) в количестве 1,2% (на мономеры). Они в какой-то степени могли скрадывать различия в поведении испытываемых образцов канифоли.

Для сравнительных испытаний в качестве образцов были подготовлены два вида гидрированной канифоли (производственная и дистиллированная) и два вида диспропорционированной канифоли (производственная и дистиллированная). Кроме того, был подготовлен еще один образец обычной гидрированной канифоли, который подвергли дополнительной очистке от остатков катализатора (палладия на угле) путем отстаивания (в течение суток) и фильтрования раствора мыла. Важно было проследить, как отразится на процессе полимеризации и качестве каучука попадание в него остатков катализатора и металлического палладия. Результаты опытов приведены в табл. 28.

Из полученных данных можно видеть, что между гидрированной и диспропорционированной канифолью нет существенной разницы. Это подтверждается работами, проведенными и на других заводах синтетического каучука. Учитывая, что в условиях проведения процесса гидрирования канифоли водородом без давления одновременно протекает и реакция диспропорционирования, значительной разницы в полученных данных нельзя ожидать. Качество полученных каучуков также не имеет существенных различий. Что касается влияния дистилляции канифоли на ее свойства, как эмульгатора, то для гидрированной канифоли оно более

Показатели качества модифицированной канифоли, влияющие на ее свойства как эмульгатора

| Наименование образцов канифоли                   | Анализ канифоли |                         | Продолжительность реакции, ч | Содержание жирных и смоляных кислот |           | Пласто-эластические показатели каучука |                                | Разрывная прочность резин, кг/см <sup>2</sup> | Оптимум вулканизации, мин. |
|--|-----------------|-------------------------|------------------------------|-------------------------------------|-----------|--|--------------------------------|---|----------------------------|
|  | кислотное число | абиситиновые кислоты, % |                              | свободных                           | связанных | твёрдость (по Дефо), г                 | эластическое восстановление, % |   |                            |
| Гидрированная (производственная партия)          | 163,5           | 2,54                    | 12,6                         | 6,5                                 | 0,19      | 675                                    | 2,2                            | 295   | 80                         |
| Гидрированная очищенная                          | 163,5           | 2,54                    | 12,0                         | 6,1                                 | 0,24      | 550                                    | 1,6                            | 295   | 40                         |
| Гидрированная дистиллированная                   | 181,0           | 2,17                    | 10,9                         | 6,3                                 | 0,27      | 525                                    | 1,3                            | 320   | 80                         |
| Диспропорционированная (производственная партия) | 163,3           | 4,0                     | 10,4                         | 6,4                                 | 0,35      | 500                                    | 1,3                            | 300   | 50                         |
| Диспропорционированная дистиллированная          | 182,5           | 3,61                    | 10,8                         | 6,2                                 | 0,45      | 625                                    | 1,9                            | 290   | 50                         |

заметно, чем для диспропорционированной. С подвергнутой дистилляции гидрированной канифолью реакция полимеризации протекает быстрее, образующийся каучук показывает более высокую разрывную прочность.

При сравнении активности гидрированной и диспропорционированной канифоли по рецепту высокотемпературной полимеризации с применением  $\alpha$ -метилстирола получены следующие данные скорости протекания процесса (табл. 29).

Таблица 29

Сравнительные данные о скорости процесса полимеризации с канифольевым эмульгатором, полученным различными способами модификации

| № вариантов рецепта | Эмульгатор                      | Дозировка эмульгатора, % | Продолжительность реакции, ч | Конверсия мономеров, % | Скорость реакции, % к контрольному |
|---------------------|---------------------------------|--------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------------------|
| 1                   | Гидрированная канифоль          | 3,7                      | 18,2                         | 59,8                   | 114,2                              |
| 2                   | »                               | 2,5                      | 20,2                         | 59,6                   | 96,0                               |
| 3                   | Диспропорционированная канифоль | 3,7                      | 20,1                         | 61,7                   | 99,6                               |
| 4                   | То же                           | 2,5                      | 25,0                         | 61,4                   | 79,6                               |
| 5                   | Некаль (контрольный)            | 3,7                      | 19,9                         | 61,4                   | 100                                |

Как видно из полученных данных, гидрированная канифоль является наиболее активным эмульгатором. При использовании диспропорционированной канифоли взамен некаля для сохранения производительности процесса нужно оставить дозировку эмульгатора неизменной.

**Испытание канифоли,  
полимеризованной  
серной кислотой  
в качестве эмульгатора  
в процессе полимеризации**

Испытание проводили по двум полимеризационным рецептам с сульфит-гидрохиноновой окислительно-восстановительной системой и на железо-трилон-ронгалитовом комплексе.

В первом случае наблюдалось медленное течение реакции полимеризации. Ускорение ее было достигнуто за счет увеличения дозировки активирующей группы в два раза и инициатора на 50%. В этом случае конверсия мономеров 55,5% была достигнута за 12 ч. Замена гипериза более активной гидроперекисью 1,1-дифенилэтана привела к дальнейшему ускорению реакции. За 8 ч была достигнута конверсия мономеров 56,7%.

По железо-трилон-ронгалитовому рецепту с применением этой, более активной гидроперекиси 60%-ная конверсия мономеров достигается в среднем за 10 ч. Таким образом, было показано, что процесс полимеризации может быть осуществлен и с полимеризованной канифолью так же, как и с канифолью, модифицированной другими способами.

**СВОЙСТВА  
СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ,  
ПОЛУЧЕННЫХ  
С КАНИФОЛЕВЫМ ЭМУЛЬГАТОРОМ**

Сравнение химического анализа каучуков, полученных с применением некаля и канифолевого эмульгатора, говорит в пользу последнего. Кау-

чуки, полученные с канифолевым эмульгатором, содержат меньше золы и солей железа. Полученный с канифолевым эмульгатором каучук, если в нем достигнуто практически полное превращение мыла в свободные смоляные кислоты, отличается повышенными показателями прочности связей.

Так, каучук СКС-30АРКМ-15, полученный с применением додецилмеркаптана в качестве регулятора роста полимерных цепей, более однороден по молекулярному весу. Кроме того, в этом каучуке содержится значительно меньше высокомолекулярных и низкомолекулярных фракций, а также разветвленных макромолекул, что благоприятно сказывается на всем комплексе его пластичности свойств.

На стандартной резиновой смеси каучук СКС-30-АРКМ-15 по сравнению с каучуком СКС-30-АРМ-15 показывает несколько большую скорость вулканизации, отличается более высоким

сопротивлением разрыву, повышенным показателем эластичности (при повышенных температурах), меньшим теплообразованием и более высокой усталостной прочностью при многократном изгибе. По пластическим свойствам, по склонности резиновых смесей к подвулканизации, по шприцуемости и температуростойкости резин канифолевые каучуки ничем не отличаются от каучуков, полученных с некалем. Такие показатели, как сопротивление раздиру, разрастание порезов и тепловое старение резин у канифолевых каучуков ниже. По утверждению специалистов, эти недостатки могут быть устранены корректировкой рецептов резиновых смесей [80]. Данные по сравнению физико-механических показателей испытанных каучуков и резин, полученных по стандартному рецепту, приведены в табл. 30.

Таблица 30

Физико-механические показатели каучуков, полученных с канифолевым эмульгатором и с некалем

| Наименование показателей   | Марки каучуков |                |                 |
|--|----------------|----------------|-----------------|
|  | СКС-30-АРМ-15  | СКМС-30-АРМ-15 | СКМС-30-АРКМ-15 |
| Оптимальное время вулканизации, мин . . . . .                                    | 100            | 120            | 80              |
| Сопротивление разрыву, кг/см <sup>2</sup> . . . . .                              | 260            | 262            | 280             |
| Модуль при 300%-ном удлинении, кг/см <sup>2</sup> . . . . .                      | 66             | 67             | 74              |
| Относительное удлинение, % . . . . .   | 645            | 651            | 633             |
| Остаточное удлинение, % . . . . .  | 2,6            | 2,4            | 2,1             |
| Эластичность по отскоку, %:  |                |                |                 |
| при 20° . . . . .  | 27             | 30             | 28              |
| » 100° . . . . .   | 39             | 40             | 48              |
| Сопротивление раздиру, кг/см <sup>2</sup> :                                      |                |                |                 |
| при 20° . . . . .  | 65             | 67             | 63              |
| » 100° . . . . .   | 42             | 42             | 36              |
| Коэффициент температуростойкости, %:   |                |                |                 |
| по сопротивлению разрыву . . . . .   | 0,29           | 0,32           | 0,27            |
| по относительному удлинению . . . . .  | 0,55           | 0,60           | 0,66            |
| Коэффициент теплового старения, %:   |                |                |                 |
| по сопротивлению разрыву . . . . .   | 0,76           | 0,77           | 0,58            |
| по относительному удлинению . . . . .  | 0,54           | 0,58           | 0,44            |
| Сопротивление разрушению при закономерном изгибе:                                |                |                |                 |
| ходимость, мин . . . . .   | 48             | 230            | 360             |
| развившаяся температура, °С . . . . .  | 116            | 118            | 100             |
| Сопротивление разрастанию пореза при многократном изгибе, число циклов . . . . . | 18 750         | 12 000         | 7500            |

Авторы приведенных испытаний канифолевого каучука пришли к общему выводу, что по комплексу важнейших свойств он существенно превосходит те же каучуки, полученные с применением некаля в качестве эмульгатора [81]. Освоение в производстве новых видов каучука с канифолевым эмульгатором — это выпуск двух видов каучука, взаимно дополняющих друг друга: безмасляного и высокомасляного, содержащего до 27,5% минеральных

высокоароматических масел. Из этих двух видов каучука работни.... резиновой промышленности смогут составлять все необходимые им композиции резиновых смесей. Это позволит поднять качество наших отечественных эмульсионных каучуков до уровня мировых стандартов.

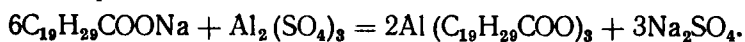
### **МОДИФИЦИРОВАННАЯ КАНИФОЛЬ**

#### **В ПРОИЗВОДСТВЕ БУМАГИ**

Бумага, полученная на основе растительного сырья, очень гигроскопична вследствие

гидрофильной природы целлюлозы. Гигроскопичность снижает механическую прочность бумаги и приводит к распыливанию чернил при письме. Гигроскопичность требуется только для фильтровальных, салфеточных и некоторых других видов бумаг для сохранения пропитывающей способности. В большинстве же случаев необходимо принимать меры к повышению влагостойкости бумаги. Это достигается различными способами, но все они связаны с частичной или полной гидрофобизацией целлюлозы. Одним из распространенных способов повышения влагостойкости бумаги или картона является проклейка. В качестве проклеивающего средства в бумажную массу чаще всего вводят омыленную канифоль. Канифольная проклейка предложена Иллигом около 130 лет тому назад и почти в том же виде сохранилась до наших дней. По степени проклейки бумаги можно разделить на клееные, полуклееные и неклееные.

Проклеивают все виды писчей, почтовой бумаги, на которых пишут чернилами. Кроме того, проклеивают те сорта бумаги, которые нужно защитить от действия влаги. Обычно в бумагу вводят 0,5—3% клея от ее веса. К полуклееным относятся типографские бумаги. Для некоторых сортов бумаги применяют способ поверхностной проклейки животным клеем или крахмалом, например для чертежной ватманской, картографической, кредитной. При поверхностной проклейке значительно повышается прочность бумаги. В основе процесса проклейки бумаги лежат коллоидно-химические явления. Схематично этот процесс можно представить как осаждение мельчайших частиц канифоли и резината алюминия на волокнах бумажной массы, происходящее в результате взаимодействия раствора канифольного мыла с сернокислым глиноземом по реакции:



Сернокислый алюминий, создающий кислую среду, одновременно способствует выделению свободных смоляных кислот. По современным представлениям процесс проклейки сопровождается более сложными явлениями, например, ионы таких металлов как  $Al^{+++}$  и  $Fe^{+++}$  в результате взаимодействия с целлюлозой снижают ее электростатический потенциал, поэтому частицы смоляного клея получают возможность фиксироваться на волокне под

действием сил молекулярного притяжения [82]. Этими же авторами ранее было показано, что по мере увеличения количества адсорбированных на волокнах  $Al^{+++}$  или  $Fe^{+++}$  степень проклейки возрастала очень резко, но до определенного предела [83].

Измерения поверхностного заряда иона алюминия показали, что он остается постоянным до соотношения  $OH^-/Al^{+++}$ , равного 2,5. От величины этого заряда, а также от рН среды зависит степень проклейки бумаги, снижение его улучшает качество проклейки. Это достигается добавкой других электролитов [84]. Катионы различных металлов оказывают далеко не одинаковое влияние на процесс проклейки бумаги, изготовленной из целлюлозы. Так, например, Na-форма целлюлозы не подвергается проклейке так же, как и H-форма. Наибольшую степень проклейки показывает Al-форма целлюлозы. Несмотря на то, что Ca-ион обладает большей адсорбционной способностью по сравнению с Al-ионом, он дает меньший проклеивающий эффект [85].

На основе новых электронно-коллоидных представлений о процессе проклейки практикуется новый порядок введения химикатов в бумажную массу. Сначала вводится часть  $Al_2(SO_4)_3$ , затем клей и в последнюю очередь оставшаяся часть этой соли [86]. Многие авторы наблюдали повышение эффективности проклейки в среде, близкой к нейтральной, и при соотношении алюминат : сульфат, равном 0,125. Предполагается, что при взаимодействии мицелл диспергированного клея с  $Al(OH)_3$  происходит их взаимная разрядка с образованием электронейтральных крупных агрегатов с большой удельной поверхностью, которые фиксируются на поверхности волокон. В ряде японских патентов указывается на применение при проклеивании летучих соединений щелочного характера (таких как аминсоединения, серноокислый аммоний и др.) для создания нейтральной среды. Они улучшают проклейку и позволяют сократить расход коагулянта.

Интенсивность проклейки бумажной массы зависит и от морфологических особенностей волокон и от степени их помола.

В последнее время для облегчения диспергирования различных волокон в воде на их поверхность наносят дефлокулирующие соединения (растительные слизи из камедей) закрепляют их на волокне глицерином, керосином и другими связующими веществами. Иногда волокна предварительно обрабатывают паром. Волокна обрабатывают в жгутах с последующим измельчением. Дефлокулирующее вещество набухает и образует вокруг волокна слизь, действующую подобно смазке, изолирующей волокна друг от друга [87]. В приготовленную массу обычно вводят проклеивающие материалы, наполнители и пигменты. Испытание проклейки сульфатной и сульфитной целлюлозы, а также смеси ее сортов со степенью помола 15—50° ШР клеем из модифицированной канифоли показало, что наилучший результат получается при степени помола 40° ШР. Опытные образцы бумаги испытывали на растекание чернил и поглощение водяных паров.

Проклейка различных сортов целлюлозы проводилась калиевым мылом модифицированной канифоли, содержащим около 4% свободных смоляных кислот, и дисперсией модифицированной канифоли, содержащей около 80% свободных кислот. Калиевое мыло показало лучшие результаты при проклейке сульфатной целлюлозы, а модифицированная канифоль — сульфатной [88]. Повышение температуры проклейки оказывает на бумагу благоприятное действие.

Существует несколько разновидностей канифольного клея. Канифольный белый клей с 15—25% свободной канифоли пригоден для широкого ассортимента бумаги и картона, так как он хорошо воспринимается многими видами волокон. Бурый клей приближается по своим свойствам к белому клею. Он пригоден для проклейки бумаги из бурой древесной массы и небеленной сульфитной целлюлозы. Его иногда используют и для облагораживания макулатуры. Высокосмоляной клей с 80% свободной канифоли используют при проклейке бумаги из беленых целлюлозных волокон и белой древесной массы, особенно в тех случаях, когда применяется жесткая производственная вода.

Для улучшения проклейки к канифольному клею прибавляют животный клей или парафин. В отечественной бумажной промышленности для проклейки бумаги готовят клей из натуральной канифоли, которая имеет ряд существенных недостатков. Как известно, канифоль предварительно дробят, а в измельченном состоянии она подвержена интенсивному окислению даже при комнатной температуре. После того, как было установлено, что процесс окисления абиетиновой кислоты — цепная реакция [89], появилась возможность испытания ингибиторов для защиты канифоли от автоокисления. О. Д. Стрижаков и Г. Д. Атаманчуков [90] подвергли испытанию в качестве ингибиторов процесса окисления канифоли много веществ, уже применявшихся в промышленности для защиты различных продуктов от окисления. Испытуемые вещества, растворенные в эфире, вводили в раствор канифоли в количестве 1% от ее веса. За кинетикой окисления следили по увеличению веса канифоли и накоплению продуктов, нерастворимых в петролейном эфире. Наибольший ингибирующий эффект показал пирогаллол. В его присутствии процесс окисления замедлился почти в 6 раз по сравнению с данными контрольных опытов. Смеси антиоксидантов гидрохинон-фенотриазин и гидрохинон-диметоксибензиламин в соотношении 1:1 показали больший эффект, чем каждый из них в отдельности.

При использовании модифицированной канифоли для получения клеев заботы о защите канифоли от окисления отпадают, так как она весьма устойчива к воздействию кислорода. Большие затруднения причиняет способность натуральной канифоли к кристаллизации, которая отсутствует у модифицированной канифоли. Наличие неомыляемых веществ в канифоли, которые действуют как эмульгаторы, приводит к нарушениям технологии приготовления

клеев. Этого недостатка можно избежать, если для приклеивания бумаги применять модифицированную, дистиллированную канифоль. За рубежом, например в США, бумажная промышленность потребляет 30% от общего количества вырабатываемой канифоли. При этом вся канифоль, используемая для приготовления клеев, подвергается вторичной переработке — гидрированию, диспропорционированию, полимеризации или другим способам модифицирования. Такая канифоль дает светлую, светоустойчивую проклейку, отличается устойчивостью к кислороду воздуха и кристаллизации.

Технология применения полимеризованной канифоли для проклейки бумаги разрабатывается и у нас. Установлено, что полимеризованная канифоль дает высококачественный проклеивающий материал, пригодный для получения нейтрального и белого клеев с содержанием свободных смол до 30%, обеспечивает более стабильную пропитку, по сравнению с живичной канифолью, при расходе около 3% к весу сухого волокна. Варка клея из полимеризованной канифоли проводится в закрытых емкостях под давлением [91].

В ряде стран применяют клей с добавкой малеинизированной канифоли. Бумага, проклеенная таким клеем, приобретает повышенную водо- и светоустойчивость, стойкость к жирам, молочной кислоте и окислению воздухом. В зависимости от состава фирмы США выпускают на рынок клеи под следующими названиями: цифор (Американ Цианамид К°), мерсей (Монсанто) и нексол (Геркулес Паудер). Для приготовления малеинизированной канифоли исходным материалом служит малеопимаровая кислота — продукт конденсации левопимаровой кислоты с малеиновым ангидридом. Левопимаровую кислоту получают из сосновой живицы, а малеиновый ангидрид — из фурфурола. В США малеиновым ангидридом обрабатывают непосредственно живицу, после ее нейтрализации и получают пасту или сухой клей [92]. У нас метод получения синтетического канифольно-малеопимарового клея разработан А. П. Петровым и А. Г. Соколовым. К канифоли добавляют малеопимаровую кислоту в отношении 3:1 вес. ч. и омыляют. Степень проклейки повышается на 20%, увеличивается и влагостойкость бумаги [93]. Во Франции [94] для получения улучшенного смоляного клея модифицированную канифоль в расплавленном виде обрабатывают малеиновым ангидридом и затем омыляют. Готовый клей получают в виде 70%-ной пасты, или сухого порошка.

Полученный клей обладает следующими преимуществами. Растворы его при хранении имеют большую стабильность. Достигается более высокая степень проклейки бумаги и картона, чем с обычным клеем. Обеспечивается большая однородность проклейки массы и возможность организации непрерывности этого процесса. Повышается белизна бумаги за счет меньшего содержания в ней канифоли.



В Японии, в связи с недостатком живичной канифоли, стремятся заменить ее талловой, но содержащиеся в ней неомыляемые вещества создают трудности при проклейке. Если же в сырое или перегнанное талловое масло ввести около 9% малеинового ангидрида и нагреть смесь до 200° в течение 3—5 ч получается хороший проклеивающий материал, придающий бумаге повышенную прочность и мягкость. В последнее время в Японии в клей из талловой канифоли стали вводить добавки металлических мыл. В Чехословакии для использования талловой канифоли при проклейке пошли по пути удаления из нее неомыляемых. Разработано экономически целесообразное оборудование для осуществления этой операции. Благодаря хорошей растворимости клея, полученного из аддукта канифоли и малеинового ангидрида, в холодной воде процесс его приготовления можно вести без сложной аппаратуры на холоду.

В последнее время исследователи ряда стран работают над сокращением расхода живичной канифоли для приготовления проклеивающих составов. Н. Ф. Кудряшова [95] при проклейке шпунтовой бумаги добавляла к белому клею неупаренную барду сульфитно-спиртового производства. В клей концентрацией 15—16 г/л вводили барду, содержащую 80—85 г/л сухого вещества из расчета 75 л барды на 1 м<sup>3</sup> канифольного клея. Качество проклейки при этом не снижалось. В Японии барду пробовали добавлять не только к канифольному, но и к казеиновому, крахмальному клею, а также к клеям, приготовленным с применением различных смол. Проклеенные бумаги отличались повышенной прочностью.

Расчетами доказано, что расход канифоли при обычной проклейке значительно выше, чем требуется для придания бумаге необходимой степени гидрофобности. Как уже упоминалось увеличение рН среды при проклейке оказывает положительный эффект. Этим путем удается сократить расход канифоли на 10—20% при соблюдении следующих условий: первоначальный ввод алюмината до размола волокон не должен превышать 0,5% к их весу; в конце проклейки при введении остального количества сернокислого алюминия рН среды следует понижать до 6,5.

В США предложен рецепт для проклейки бумаги, в котором смоляные кислоты канифоли заменены жирными кислотами таллового масла или гидрированными животными и растительными жирами. Проклеенные этим составом бумаги имеют лучшую белизну, меньшую прозрачность и гигроскопичность [96]. Довольно широкое применение приобрели добавки к канифольному клею полиакриламида. Он не только снижает расход высокосмоляного клея, но и улучшает качество проклейки, повышает прочность бумаги, помогает удерживать наполнители, что позволяет увеличить их количество [97].

В отечественной литературе имеется сообщение о введении полиакриламида в типографскую бумагу № 1 [98]. В США и Англии

запатентован ряд рецептов пропиточных составов с применением полиакриламида и других катионо- или анионоактивных электролитов, вводимых в небольших количествах. Качество проклейки в этом случае улучшается за счет того, что катионоактивные добавки быстрее адсорбируются на волокнах целлюлозы, чем смоляные кислоты. Это увеличивает число активных центров на поверхности волокна для адсорбции смоляных кислот. Увеличение скорости адсорбции в свою очередь способствует равномерному распределению частиц проклеивающего материала на поверхности волокон, так как они не успевают вырасти до макрочастиц. По американским данным, при введении катионо-активных веществ в количестве 0,5—2 вес. ч. на 1 вес. ч. канифоляного клея водоустойчивость бумаги повышается вдвое. Повышается также устойчивость бумаги к кислотам и щелочам. При этом способе проклейки не требуется точного выдерживания рН среды. Проклейка идет хорошо при любом значении рН.

Кроме полиакриламида, в качестве добавок, снижающих расход канифоляного клея, могут применяться и другие катионо-активные вещества, например, акриламид акриловой кислоты, полиэтилениамин, полициклогексиламино-алкил (мет) акрилатамин, метевино-формальдегидные смолы и др. Предлагаются смеси синтетических смол с димерами алкилкетенов (гекса- и тетрадецилкетенов) в отношении 1:1. Такие смеси добавляют к канифоли в количестве 10% [99]. Во Франции запатентован клей для бумаги, в котором до 45% канифоли заменено терпеновыми полимерами, полученными в результате полимеризации скипидара или отдельных его компонентов. Канифоль также может быть заменена частично или целиком продуктами взаимодействия терпеновых полимеров с органическими кислотами, содержащими группу —

$$\begin{array}{c} | \quad | \quad | \\ -C=C-C=O \end{array}$$
 (малеиновой, фумаровой, цитраконовой) и одноосновными (акриловой, метакриловой, кротоновой) или их ангидридами. Такие композиции можно добавлять к канифоли до 50% без изменения ее клеящей способности. Для улучшения композиции смоляной проклейки с одновременным улучшением качества выпускаемой бумаги в ряде стран применяют способ обработки канифоли формальдегидом или паральдегидом, например в США [100] клей приготавливают следующим образом.

В автоклав объемом 9 м<sup>3</sup>, снабженный мешалкой, при рабочем давлении 17 ат и температуре 160° закачивают 1812 кг талловой канифоли, содержащей 2% жирных кислот. При перемешивании в автоклав добавляют 136 кг параформальдегида. В течение 1 ч температуру повышают до 230°. При этом током углекислого газа из автоклава удаляют пары воды, образовавшейся в результате реакции. В следующие 30 минут температуру повышают до 270° и поддерживают на этом уровне 15 мин. После этого температуру понижают до 160°, и полученный продукт омыляют щелочью так, чтобы в клее осталось 15% свободных смоляных кислот. Проверка

клея в производстве показала вполне удовлетворительное качество проклейки. Отмечается полное отсутствие пенообразования при работе с этим клеем, что положительно сказывается на механических свойствах проклеенной бумаги. В Австралии приготовление такого клея проводят при более низких температурах и с добавкой серной кислоты для предотвращения кристаллизации канифоли. В Японии и Англии клей готовят аналогичным образом, причем проклеивающий эффект повышается на 50—62%. В Англии из подобного клея получают аддукт с кислотами (акриловой, малеиновой, фумаровой и др.) или их ангидридами. Продукты для реакции берут в молярном соотношении до 1 : 1. Полученный клей вводят в бумажную массу в количестве 5%, считая на сухой вес, столько же добавляют и сернокислого алюминия.

Способов повышения качества проклеивающих материалов предлагают очень много. Некоторые из них еще не нашли практического применения, но знакомство с ними представляет некоторый интерес. Привлекает к себе внимание интенсификация научно-исследовательских работ в области бумажного производства в Японии. Так, в Японии увеличили скорость пропитывания бумажной массы канифольным клеем, предварительным нагреванием канифоли в токе азота (канифоль прогретая) до 250° в течение 3 ч, имела температуру размягчения 81°, кислотное число 161, число омыления 167 [101]. В Японии разработан и новый рецепт получения нейтрального канифольного клея с применением триэаноламина, который вводят в количестве 25% от веса канифоли. В реакционную смесь вводят аммиак. После реакции в клей добавляют 3—5% олеата натрия. Готовый клей имеет 45%-ную концентрацию.

Для сохранения цвета и предотвращения пожелтения бумаги в Японии вводят в проклеивающий состав небольшое количество производных бензофенона (оксим, бензофенондикарбоновую кислоту) с хорошей поглотительной способностью ультрафиолетовых лучей и термостойкостью. Срок службы бумаги по выцветанию увеличивается в 2 раза. В США для улучшения проклейки к клею, приготовленному из модифицированной канифоли, добавляют в качестве промотора триазинформальдегидную смолу в количестве 5—33%. Для лучшего удержания смоляных кислот на волокнах целлюлозы вводят до 5% поливинилпироллидона, а для закрепления его на волокне добавляют осадитель кислого характера (сополимер винилметилового эфира с малеиновым ангидридом) в количестве 20—25%.

В последнее время для приготовления проклеивающего материала начинают использовать сырую сосновую живицу, нейтрализованную едким натром на холоду. Скипидар отделяют простой декантацией, а раствор мыла с рН-11,5 идет на проклейку бумаги. Вследствие образования более мелких частичек клея при осаждении их на волокнах качество проклейки улучшается. Технологию получения живичного клея разрабатывают и на отечественных

заводах. В бумажном производстве, как и во многих других, по мере развития химии наблюдается постепенное вытеснение натуральных продуктов синтетическими. Этот процесс происходит и в технологии проклейки бумаги.

На смену классическим проклеивающим материалам таким, как крахмал и его модификации (окисленный крахмал, диальдегид и ксантогеанат крахмала), казеин, протеины, приходит поливиниловый спирт — весьма экономичный и эффективный заменитель. Природные смолы заменяют синтетическими. Интенсивно внедряют многочисленные полимерные вещества. При этом синтетические продукты значительно повышают качество бумаги и придают ей новые свойства, расширяющие области применения бумаг. Процесс внедрения синтетических веществ в производство бумаг будет ускоряться по мере увеличения и удешевления их выпуска.

Введение в бумажную массу фенолформальдегидных, поливиниловых и других синтетических смол, поливинилацеталей, поливинилхлоридов даже в небольших количествах (до 5%) значительно повышают механическую прочность бумаг, особенно в мокром состоянии. Эти смолы увеличивают воздухопроницаемость и химстойкость бумаг, а также сопротивление старению, улучшают их внешний вид. Полиакриламиды, полиэтиленамины и фенопласты способствуют лучшему удержанию наполнителей. Проблема удержания наполнителей стала особенно актуальной в связи с применением высокоэффективных, но дорогостоящих наполнителей, таких как окись титана, окись и силикат кальция, сернистый цинк и др.

Применение полимеров (этилена, пропилена, бутилена, изопропилен, бутадиена и др.) позволило получать водо-, жиро-химстойкие бумаги, которые нашли широкое применение в пищевой промышленности для упаковки масло-молочных, мясных и других продуктов. Недавно разработан весьма эффективный способ получения бумаги полимеризацией этилена непосредственно на бумажных волокнах. С бутылкаучуком создана бумага, имеющая показатели влагонепроницаемости, в 2 раза превышающие показатели бумаги, полученной с полиэтиленом и в 4 раза с асфальтом. Для изготовления тарной бумаги с успехом применяют гудрон с поливинилхлоридом и битум.

Для пропитки бумаги большое распространение приобретают бутадиен-стирольные, бутадиен-метилметакрилатные полимеры. Особенно эффективно и экономично применение их в виде латексов, выпускаемых отечественной промышленностью. Так, например, бутадиен-стирольный латекс СКС-65ГП с успехом заменяет в обоях дефицитный костный клей, натуральную олифу и казеин [102]. Добавки полиэтилена и поливинилхлорида, испытанные в процессе получения бумажной тары, привели к значительному повышению показателей таких, как прочность, разрывной груз и сопротивление раздиранию; воздухопроницаемость же резко

снизилась [103]. Введение силиконовых соединений в бумажную массу дает высокопрочные, термо- и химстойкие, не слипающиеся бумаги, пригодные для упаковки всевозможных продуктов.

Разрабатывается новый процесс карбоксиэтилирования древесной целлюлозы путем последовательного взаимодействия ее со щелочью и акриламидом. Получается бумага высокой прочности и одновременно высокой пористости. При этом целлюлоза сохраняет прочность при многократной сушке даже с высокой температурой. Это позволяет многократно использовать макулатуру [104]. Карбоксиметилцеллюлоза нашла применение в производстве чертежной бумаги высшего качества [105]. Новые сорта бумаги изготовляют целиком из синтетических волокон, например, картографические, документальные, фильтровальные, электроизоляционные, применяемые в медицине, антисептические и пр. Они отличаются исключительной прочностью при незначительной влагоемкости, химической инертностью, высокой эластичностью, стойкостью к микроорганизмам, насекомым (моли и др.).

Синтетические волокна нуждаются в связующих средствах. В качестве связующих успешно применяют различные синтетические смолы и полимеры, которые вводят в количестве 10—20%, а также так называемые фибриды,— очень тонкие и короткие волокна. В последнее время сконструированы машины для получения фибридов из синтетических волокон. Из нейлоновых волокон получают исключительно прочные, долговечные, жиро-, газо-, запахопрочные бумаги, находящие очень широкое применение. Из стекло- и керамических волокон, кремнекислоты, асбеста, шлаковаты с синтетическими волокнами или целлюлозой получают негорючие бумаги. Стекловолокно, асбест со смолами, полистиролом, поливинилхлоридом в качестве связующих дает незаменимую химстойкую фильтровальную бумагу. Современная химия позволяет так дифференцировать назначение бумаг, что трудно даже перечислить все разновидности бумажной продукции, выпускаемой нашей промышленностью.

## **ДРУГИЕ СПОСОБЫ**

### **МОДИФИЦИРОВАНИЯ КАНИФОЛИ И ОБЛАСТИ ЕЕ ПРИМЕНЕНИЯ**

Гидрирование, диспропорционирование и полимеризация не исчерпывают всего многообразия реакций, к которым склонна канифоль. В поисках новых, более простых по техническому оформлению путей модифицирования канифоли многие авторы предложили свои методы ее видоизменения, не получившие пока широкого распространения. Каждый из этих способов придает канифоли новые качества; в основу некоторых из них положены реакции канифоли, связанные с наличием в ней карбоксильных групп. По одному из патентов США канифоль подвергают гидроксиметилированию путем обработки окисью углерода в соотношении 1:2:3, при температуре 180—200°; в присутствии

гидрокарбонила кобальта. В результате такой обработки повышается кислородо- и светоустойчивость канифоли.

Для кабельной промышленности получают массу улучшенного качества, добавляя полимеризованную канифоль в раствор минерального масла [106]. Масляно-канифольную смесь нагревают до 50—150° с фуллеровой землей, силикагелем или древесным углем. В результате этого получают светлое пропитывающее канифольное масло с повышенными показателями, требуемыми электроизоляционной промышленностью.

Почти аналогичный способ обработки канифоли описывается в патенте ГДР [107]. Только раствор масляно-канифольной смеси под давлением немецкие исследователи распыляют через форсунку в нагретую камеру. В результате получается более светлая канифоль, не склонная к кристаллизации.

Резинаты, полученные из канифоли, модифицированной формальдегидом, по своим качествам превосходят аналогичные резинаты, полученные на основе обычной канифоли. Их применяют в качестве ингибиторов коррозии металлов для повышения вязкости смазочных масел.

В последнее время у нас и за рубежом большое распространение получают кальциевые соли смоляных кислот. В частности, у нас их используют в горнорудной промышленности при производстве новых типов флотационных преобразователей [108]. В. И. Пантелеев [109] еще в 1920 г. исследовал механизм флотационного действия кальциевых мыл смоляных кислот и предложил способ обработки канифоли известью.

Е. А. Казанина [110] описывает способ этерификации смоляных кислот канифоли техническими спиртами, вырабатываемыми на гидролизных заводах из хлопковой шелухи. Этерификацию проводят при 282—290°, выход эфира 94—96% (теоретического). Полученные эфиры канифоли используют в лакокрасочной промышленности, что удешевляет вырабатываемые на этой основе лаки.

Г. Ф. Пэйн предлагает применять смоляные кислоты канифоли, модифицированные малеиновым ангидридом в производстве масляных лаков. Ф. А. Медников и М. В. Янишевская работают над методами более широкого применения канифоли в электротехнической промышленности в качестве изоляционного материала. Они считают, что для этой цели не обязательна модификация канифоли, важно лишь предохранить ее от кристаллизации. Для этого были проведены опыты по определению зависимости степени кристаллизации канифоли от присутствия отдельных металлов. Установлено, что канифоль усиленно кристаллизуется в присутствии меди и свинца. Добавка в канифоль углекислого натрия в количестве 0,5—2% весовых не устраняет склонности ее к кристаллизации, но в значительной степени замедляет этот процесс [111].

Ф. А. Медников указывает, что канифоль, полученную из свежего осмола, можно применять в электротехнической промышленности наравне с другими ее типами. Сваренная с автолом, взятым

в количестве до 5%, канифоль показывает хорошие диэлектрические свойства, отвечающие требованиям технических условий [112].

Весьма перспективным является производство малеопимаровой кислоты. Во-первых, она является индивидуальным веществом с постоянными свойствами, во-вторых, производство малеопимаровой кислоты должно быть экономически выгодным. Извлечение же левопимаровой кислоты из живицы не мешает получению из нее полноценной товарной канифоли. Организация производства малеопимаровой кислоты явилась бы первым шагом к комплексному использованию живицы.

В США, ФРГ и других зарубежных странах придают большое значение производству малеопимаровой кислоты, особенно ее вторичным продуктам и в первую очередь алкильным эфирам. Уже упоминалось, что чистую малеопимаровую кислоту или ее смесь с модифицированной канифолью применяют при изготовлении высококачественного клея в производстве водоустойчивой бумаги. Малеопимаровая кислота также служит исходным веществом для химических синтезов. В виде солей или сложных эфиров ее применяют для приготовления типографских красок, в текстильной промышленности, как паяльное средство и т. п.

Ряд исследователей [113, 114] превращали малеопимаровую кислоту в этиловый эфир, омыляли его и применяли как эмульгатор для холодной полимеризации смесей бутадиена и стирола в каучук. Помимо этого, алкильные эфиры малеопимаровой кислоты используют в виде натриевых солей, метилового, этилового и пропилового эфиров, не только в качестве эмульгаторов в производстве синтетического каучука, но и как пластификаторы для этого же каучука. Отмечается, что эмульгаторы и пластификаторы на основе малеопимаровой кислоты позволяют получать каучук, превосходящий по свойствам стандартный каучук GRS-10 [115].

В модифицированных канифолях (диспропорционированной, гидрированной и полимеризованной) имеются ненужные примеси, в частности неомыляемые вещества. Поэтому использование малеопимаровой кислоты в промышленности основного органического синтеза целесообразно, так как примеси будут отсутствовать. Е. Б. Смирнова и В. Я. Падерин предлагают для получения малеопимаровой кислоты применять раствор осветленной сосновой живицы в скипидаре, с содержанием ее до 50% [116].

Р. Ю. Шереметьева [117] описывает применение канифоли, скипидара и продуктов их переработки в лакокрасочной промышленности. Она указывает, что в отечественной лакокрасочной промышленности в настоящее время применяется следующий ассортимент синтетических продуктов на основе канифоли и скипидара: резинаты канифоли; глицериновые и пентаэритритовые эфиры канифоли; канифольно-малеиновые аддукты (смола КМ); абиетиновые; окитерпеновые смолы и окитерпеновый растворитель. Однако автор считает этот ассортимент недостаточным. Расход канифоли на приготовление эфиров, резинатов и канифольно-

малеиновых аддуктов у нас составляет только 9 тыс. т, в то время как в США эфиров канифоли для лакокрасочной промышленности производят 55—60 тыс. т.

В перспективе отечественная лакокрасочная промышленность намечает использовать новые виды лесохимического сырья. К ним относятся дистиллированные жирные кислоты таллового масла, гидрированная и диспропорционированная канифоль, фумарово-терпеновые и малеиново-терпеновые аддукты, окисленный скипидар, терпено-фенольные смолы. За последнее время уделяется больше внимания мылам модифицированной канифоли, полученным с щелочноземельными и тяжелыми металлами, так как превращая канифоль в кальциевые и цинковые мыла, можно избежать основных ее недостатков, ограничивающих применение в лакокрасочной промышленности, а именно: повысить точку размягчения, вязкость, понизить кислотное число и ликвидировать кристаллизацию канифоли. Резинаты щелочноземельных и тяжелых металлов получают или сплавлением канифоли с соответствующими окисями, или осаждением растворов щелочных канифольевых мыл солями щелочноземельных, или тяжелых металлов.

С появлением на рынке полимеризованной канифоли из нее начали получать кальциевые резинаты. Эта канифоль поглощает больше извести или металла, чем обычная. Точки плавления у отвержденных канифолей на 20—40° выше, чем у обычной. Для получения цинкового резината с наибольшим содержанием цинка ряд исследователей провел обменную реакцию канифоли, модифицированной альдегидами с соединениями цинка [118]. Растворимость солей тяжелых металлов полимеризованных канифолей намного лучше. Кальциевые соли канифоли благодаря их сравнительно низкой стоимости применяют в производстве полировочных масел, дешевых лаков и красок (в том числе типографских) для связывания стержней в литейной промышленности.

Цинковые резинаты по сравнению с кальциевыми отличаются дополнительными положительными свойствами, поэтому их рекомендуют применять во многих областях промышленности. Цинковые резинаты добавляют к алкидным смолам, так как они повышают смачиваемость пигментов, усиливают адгезию, улучшают процеживание, твердость и блеск пленок. Лучшие результаты по высыханию пленок дает смесь резинатов цинка и кобальта. При использовании таких смесей (3 части цинка на 1 часть кобальта) наблюдается уменьшение склонности пленки к расслоению. Резинат цинка служит добавкой к пластмассам, каучуку, типографским краскам и смазочным. Он хорошо совмещается с этилцеллюлозой, если в качестве растворителя применяют смесь толуола и этилового спирта. В резиновой промышленности добавка резината цинка дает возможность сократить время растворения каучука и получить растворы повышенной концентрации.

Одними из важных производных канифоли для многих отраслей промышленности являются ее эфиры. Получение их связано



с некоторыми трудностями, так как смоляные кислоты этерифицируются довольно медленно и, хотя они образуют соответствующие эфиры с многоатомными спиртами, при очень высоких температурах. Однако получение эфиров канифоли для лакокрасочной промышленности оправдывает затраты, понесенные при их получении, потому что они очень устойчивы по отношению к воде, кислотам и щелочам. В настоящее время в отечественной и в зарубежной литературе, описывается много спиртов предлагаемых для этерификации. В промышленности основного органического синтеза начали применять спирты, полученные из смоляных кислот канифоли. Гидроабетиновый спирт получают путем гидрирования метиловых эфиров смоляных кислот в присутствии катализатора (тяжелого металла или медно-хромового) при  $300^{\circ}$  и высоким давлением.

Абитол, выпущенный на рынок в 1947 г. компанией Геркулес Паудер — это гидрированный канифольный спирт, полученный из экстракционной канифоли. Гидрированный смоляной спирт применяют для улучшения водоустойчивости целлофана, в качестве основы для жевательной резинки, как добавку к светозащитным средствам, для модификации синтетических восков, особенно из гидрированного касторового масла, а также в качестве наружного или внутреннего мягчителя пластмасс, например линейных полиамидов и др. Смоляной спирт образует целый ряд сложных эфиров, которые представляют большой технический интерес. Так, гидрированный смоляной спирт, реагируя с окисью алкилена, образует гидрооксиполиэфиры, которые могут найти применение, как мягчители и поверхностно-активные вещества. Имеется большое число патентов на способы получения эфиров смоляного спирта.

За рубежом большое внимание уделяют нитрилам смоляных кислот и смоляным аминам. Если через смоляные кислоты при высокой температуре пропускать газообразный аммиак в присутствии водоотщепляющего катализатора, то через амиды получаются нитрилы смоляной кислоты. По патентам фирмы Геркулес Паудер обменную реакцию смолы и аммиака при  $250\text{—}350^{\circ}$  проводят в присутствии катализаторов гидрирования — благородных металлов. Экстракционную канифоль нагревают с 5% палладированного угля в течение 1,5 ч до  $325^{\circ}$ , а затем через жидкую канифоль в течение 16 ч пропускают аммиак.

Нитрил смоляной кислоты — это отбеленное вязкое масло со следующими показателями: точка кипения  $235\text{—}250^{\circ}$ , кислотное число 10—15, число омыления 10—20, йодное число 150. Его используют в качестве мягчителя для поливиниловых соединений и для каучуковых смесей. Основным его назначением является применение как промежуточного продукта при получении смоляного амина. В промышленности смоляной амин получают путем гидрирования нитрила смоляной кислоты. Из него можно получить много производных. Смоляной амин нашел главное применение в борьбе с вредителями сельского хозяйства. Его соли, например

ацетат, с успехом применяют для борьбы с водорослями, бактериями, грибами, слизняками и другими вредителями. В качестве фунгицидов рекомендуют следующие производные: пентахлорфенолят смоляного амина, смоляной аминовый комплекс пентахлорфенолята цинка, аминовую соль нитрозофенилгидроксиламина и т. п.

Все эти производные не повреждают листьев сельскохозяйственных растений, в то время как сам смоляной амин является фитотоксичным. Пентахлорфенолят смоляного эфира является отличным консервирующим средством для канатов, джутовых изделий, текстиля и древесины. Смоляной аминокислоты в основном применяют для борьбы со слизью в бумажной и целлюлозной промышленности, а также для консервирования белковых и крахмальных клеев. Смоляные амины нашли применение в фармацевтической промышленности для превращения пенициллина в препарат, пригодный для хранения. Амины абиетиновой кислоты и модифицированной канифоли нашли применение в качестве эмульгаторов для воска, флотореагентов, компонентов антикоррозийных составов, для пропитки бумаги и т. д. Подробное описание промышленного применения смоляного амина и его производных дается в Бюллетене фирмы Геркулес Паудер [119]. В литературе описаны способы получения фенольных смол модифицированной канифоли, которые заменили ископаемые смолы в лакокрасочной промышленности. Такие лаки высыхают за 4 ч, но имеют склонность к пожелтению. Этот недостаток полностью был устранен после того, как была применена гидрированная или полимеризованная канифоль. В промышленности модифицированные фенольные смолы получают внесением в расплавленную канифоль продукта конденсации фенолформальдегида или фенола и альдегида в отдельности при постепенном нагревании смеси до 250°С. Полученная смола имеет кислотное число 10—12 и точку размягчения 120—125°.

Канифоль содержит дегидроабиетиновую кислоту, поэтому ее можно сульфировать дымящей серной кислотой, хлорсульфокислотой и трехокисью серы. Продукты сульфирования применяют как смачивающие и эмульгирующие средства и в качестве дубителей.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вопросам получения и применения облагороженной канифоли уделяется большое внимание во всех странах. Зарубежный опыт промышленного производства модифицированной канифоли подтверждает, что разработанные методы вполне технологичны и рентабельны. Повышение качества канифоли вследствие ее облагораживания, а следовательно, и качества изделий, в которых она применяется, вполне окупает издержки, вызываемые вторичной переработкой канифоли. Модифицированная канифоль приобретает все более широкое и разнообразное применение во многих отраслях промышленности.

По-видимому, канифоль в будущем вообще не будут применять без вторичной переработки.

Работами наших ученых показано, что производство модифицированной канифоли осуществимо в промышленных масштабах без особых затруднений. Описываемый опыт промышленного производства модифицированной канифоли позволяет осуществлять его без применения высокого давления, а следовательно, без дорогого и сложного оборудования, что облегчает развитие этого процесса.

Для нужд промышленности синтетического каучука организовано крупное промышленное производство диспропорционированной канифоли. Недавно введен в действие Решотинский канифольный завод мощностью 26 тыс. т диспропорционированной канифоли в год. Ведущие институты страны по лесохимии за последние годы уделяют большое внимание проблемам вторичной переработки канифоли. Научно-исследовательские учреждения многих отраслей народного хозяйства занимаются вопросами использования модифицированной канифоли, что, по-видимому, позволит быстрыми темпами расширять области ее применения. На очереди решение таких вопросов, как определение сфер применения гидрированной и диспропорционированной канифоли, расширение сырьевой базы путем разработки способов облагораживания экстракционной и талловой канифоли.

Исследованиями, проведенными в последнее время, показано, что из экстракционной и талловой канифоли путем дистилляции могут быть получены продукты, по качеству близкие к живичной канифоли [120]. Это позволяет начать разработку процессов их гидрирования и диспропорционирования. Представляет большой интерес изучение возможности применения модифицированной экстракционной и талловой канифоли в качестве эмульгатора в промышленности синтетических каучуков и латексов. Тем более, что содержащиеся в них жирные кислоты здесь не будут помехой, а наоборот, принесут пользу.

Модифицированная канифоль, выпускаемая Воронежским жиркомбинатом, вызвала широкий интерес у многих организаций, работающих в различных отраслях народного хозяйства, не говоря уже о лакокрасочной и бумажной промышленности. К модифицированной канифоли проявляли живой интерес различные научно-исследовательские организации, вплоть до реставрационно-художественных лабораторий и зубопротезных институтов. По-видимому, использование модифицированной канифоли в нашей стране имеет широкие перспективы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. К. Славянский, В. И. Шарков и др. Химическая технология древесины. Гослесбумиздат, 1962.
2. Б. Д. Богомолов, А. А. Соколова. Побочные продукты сульфатно-целлюлозного производства. Гослесбумиздат, 1962.
3. В. Зандерманн. Природные смолы, скипидары, талловое масло. Изд-во «Лесная промышленность» 1964.
4. И. И. Бардышев и др. ЖПХ, т. 38, вып. 2, 440, 1965.
5. Х. А. Черчес и др. ЖПХ, том. 38, вып. 2, 2624, 1965.
6. И. И. Бардышев, О. Т. Ткаченко. ЖОХ, т. 29, вып. 10, 3493—3497, 1959.
7. Г. Шампетье, Г. Рабате. Химия лаков, красок и пигментов, т. 1, 521, 1960.
8. Л. Э. Уайз, Э. С. Джан. Химия древесины. Гослесбумиздат, 1960, т. 1, 496.
9. Г. В. Пигулевский, В. Г. Костенко. ЖПХ, т. 33, вып. 2, 439, 1960.
10. И. И. Бардышев, Х. А. Черчес, Доклады АН СССР, № 6, 116, 1957.
11. И. И. Бардышев, В. В. Кохомская. ЖОХ, т. 28, вып. 2, 538—542, 1958.
12. И. И. Бардышев, В. В. Кохомская, Л. И. Ухова. Доклады АН СССР, № 4, т. 112, 653, 1957.
13. И. И. Бардышев, О. Т. Ткаченко, Х. А. Уеруес. ЖОХ, т. 32, вып. 3, 990—1001, 1962.
14. И. И. Бардышев, О. Т. Ткаченко, Х. А. Черчес. ЖПХ, т. 38, вып. 9, 2049, 1965.
15. I. Stinson, R. W. Lowrence, Ind. Eng. Chem. 46, № 4, 784—787, 1954.
16. И. И. Бардышев, А. Г. Соколов. Лесной журнал, Известия ВУЗ, № 2, 148—152, 1960.
17. И. И. Бардышев и др. ЖПХ, вып. 11, 2560—2565, 1959.
18. V. M. Loeblich, R. Lowrence, Ind. Eng. Chem. № 4, 619—620, 1958.
19. Д. К. Коллеров. Физико-химические свойства сланцевых и каменноугольных смол. Гостопиздат, 1951.
20. Н. Ф. Комшилов. Канифоль. Изд-во «Лесная промышленность», 1965.
21. В. И. Вершук, Н. А. Гурич. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производства. Гослесбумиздат, 1960.
22. Д. Свикле, В. Сергеев. Известия АН Латвийской ССР, № 4, 133—136, 1961.
23. И. И. Бардышев, А. А. Лабусов. Синтетические продукты из канифоли и скипидара, Минск, 1964.
24. В. П. Сумароков, З. М. Володуцкая, Р. П. Сорокалетов. Синтетические продукты из канифоли и скипидара. Минск, 1964.
25. С. С. Малевская. ЖПХ, т. XX, № 10, 1089, 1952.
26. С. С. Малевская. «Гидролизная и лесохимическая промышленность», № 7, 5, 1960.
27. В. Maungrd. пат. США, № 277837, 15/1 1957 г. (CA) 1957/v. 51, № 7, 5444.
28. Lombard, Ebelin, Velluz с сотрудн., Bull. Sos. Chem. M, 930, 1953, M., 401, 1954.
29. Т. М. Панченков, В. П. Лебедев. Химическая кинетика и катализ, МГУ, 336, 1961.
30. Б. Н. Тютюнников, П. В. Науменко и др. Технология переработки жиров. Пищепромиздат, 1963.
31. Б. Н. Долгов. Катализ в органической химии. Госхимиздат, 1951.
32. И. И. Бардышев, Е. Б. Смирнова. Синтетические продукты из канифоли и скипидара, Минск, 1964.
33. В. Г. Белов, С. Д. Кустова. ЖОХ, 24, 1091, 1954.

34. Б. Н. Тютюнников, И. Перстнев. Английский патент, 356742, 1929.
35. Б. Н. Тютюнников, И. И. Новицкая. «Маслобойно-жировая промышленность», № 12, 17, 1961.
36. Montgomery и др. *Ing. Eng. Chem.*, 50, 313, 1958.
37. М. С. Немцов, Ф. С. Шендерович, В. А. Симонов, «Каучук и резина», 1961, № 2.
38. G. R. Cumberston, W. S. Col., I. L. Bragy, *Ind. Eng. Chem.* 38, № 9, 975—976, 1946.
39. L. N. Howland и др. *Ind. Eng. Chem.* 45, 1053, 1953.
40. I. F. Svetlik, R. S. Hammer, *Ind. Eng. Chem.* 45, № 12, 1953.
41. E. E. Fleck, U. S. Palkin, *I. Am. Chem. Soc.* 59, 1593, 1937.
42. Dupont u Dubourg, *Bull. inst. rin.*, 181, 1928.
43. V. M. Loeblich u. R. Lowrence, *I. Am. Oie, Chem. Soc.* 33, 320, 1956.
44. Японский патент, класс 19 ДО № 4019, заявлен. 24. 04. 59 опубл. 11. 06. 62. (РЖХим., 1965, 7П17).
45. Вакабаяси Такео, Иосино Матио. Японский патент, класс 16А0, № 4306, заявлен. 29. 06. 59, опубл. 13.06.62 (РЖХим., 1964, 17П12).
46. Вакабаяси Такео, Иосино Матио, Икедо Тэицо. *I. Jap. rap Oil Chem. Soc.* 1962, 11, 28—38 (РЖХим., 1964, 6П11, 6П12).
47. Авт. свидет. СССР, класс 12, 12 ч., I OI CO1c, № 159543, заявлено 9.02.62, опубл. 28. 12. 63.
48. Каппе Рааво, Нопканен Егкки, Папери ја Рии 39, № 9, 424—426, 1957 (РЖХим., 1959, 17047; 29073).
49. И. Я. Поддубный и др. Авт. свидет. СССР. № 119334, выд. 15.04.59.
50. Патент США, № 271838, выд. 13.09. 1955 (РЖХим., 1957, № 6, 21198П).
51. Hastings, Strazdins, Канадский патент. № 508321, выд. 21.12.54. (РЖХим., 1956, № 8, 24126П).
52. Английский патент № 718601, выд. 17.11.54 (Paint, Oil and Colour. L. 127, № 2937, 262, 1955). (РЖХим., 1956, № 17, 56352П).
53. Авторское свидетельство СССР, класс 39, с. 2505, № 125679, приоритет 6.06.1959.
54. Авторское свидетельство СССР, № 132804, выд. 20.10. 1960.
55. Авторское свидетельство СССР, № 133471, выд. 25.11. 1960.
56. В. Б. Смоленский и др. Синтетические продукты из канифоли и скипидара. Минск, 55, 1964.
57. Л. Н. Шапиро. «Гидролизная и лесохимическая промышленность», № 2, 11—12, 1962.
58. И. И. Бардышев и др. Синтетические продукты из канифоли и скипидара. Минск, 45, 1964.
59. М. Я. Лазарев. Синтетические продукты из канифоли и скипидара. Минск, 82, 1964.
60. I. L. Asoriosa, *Ind. Eng. Chem.* 41, № 8, 1626—1629, 1949.
61. C. Lagercrantz, M. Vhand, *Acta chem. Scand.* 16, № 2, 505—506, 1962.
62. А. Г. Сергеев, Руководство по технологии получения и переработке растительных масел и жира, ВНИИЖ, 1960, т. 2.
63. «Каучук и резина», № 4,7—15, 1961.
64. И. И. Бардышев, Е. Б. Смирнова. Гидролизная и лесохимическая промышленность, № 4,4—6, 1966.
65. В. И. Жильников. Маслобойно-жировая промышленность, № 4, 21, 1961.
66. В. П. Шаталов, Г. Ф. Хлопотунов, А. Д. Слукин, В. И. Жильников. «Гидролизная и лесохимическая промышленность», № 6, 5, 1963.
67. В. И. Жильников, В. П. Шаталов, А. Д. Слукин, Г. Ф. Хлопотунов. «Гидролизная и лесохимическая промышленность», № 3, 21, 1963.
68. В. И. Жильников. Синтетические продукты из канифоли и скипидара, Минск, 1964.
69. В. П. Шаталов, Г. Ф. Хлопотунов. А. Д. Слукин,

В. И. Жильников, И. Ф. Сотников. «Гидролизация и лесохимическая промышленность», № 6, 22, 1964.

70. В. С. Фихтенгольц «Заводская лаборатория», № 4, т. 27, 40, 1961.

71. В. С. Фихтенгольц, Р. В. Золотарева. Вестник технической и экономической информации Госкомитета по химии. № 7, 17, 1961.

72. Gilbert H. Agres and John Alsop. Anal. chem. № 7, 1135, 1959.

73. Польский патент, класс 22.1/01, 09. № 46722, заявлен 27.12.61, опубликован 25.03.63.

74. Е. О. Тургель, Я. Э. Шмуляковский, С. А. Рудой. «Гидролизная и лесохимическая промышленность» № 5, 14—17, 1963.

75. А. И. Радченко, Т. В. Башкатов, С. Л. Фишер, М. А. Рабинензон, А. М. Перминов. «Каучук и резина», № 4, 1—6, 1964.

76. Е. В. Алексеевский, Р. К. Гольц, А. П. Мусакин. Количественный анализ. Госхимиздат, 1953.

77. Патент США, 2980629, 18.04.61 (РЖХим., 1962, 9П408).

78. А. В. Хорошин, Ф. С. Шендерович, М. С. Немцов. «Каучук и резина», 1964, № 7, 21.

79. В. П. Шаталов, Е. Н. Попова и др. «Каучук и резина», № 7, 6—9, 1960.

80. С. Л. Фишер, А. М. Перминов, И. И. Радченко и др. «Каучук и резина», № 1, 9—15, 1963.

81. И. И. Радченко, С. Л. Фишер и др. «Каучук и резина», № 5, 5—11, 1961.

82. А. Ф. Киприянова, В. И. Юрьев. Лесной журнал, Известия ВУЗ, 1965, № 1, 138—143.

83. А. Ф. Киприянова, В. И. Юрьев, Лесной журнал, Известия ВУЗ, 1964, № 6, 143—146.

84. Strazdins Edward, «Tappi», 1965, 48, № 3, 157—164.

85. А. Ф. Киприянова, В. И. Юрьев. Лесной журнал, Известия ВУЗ, 1964, № 5, 151—155.

86. R. Ollala, Invesrig. у tech. papel, 1966, 3, № 7, 107—109 (испанск). (РЖХим., 1966, 23С985).

87. Английский патент. 1964 (РЖХим., 1966, 27С1179).

88. I. Kaltenbach, Papier (BRD) 1965, 19, № 11, 771—777.

89. Б. В. Ерофеев, Е. С. Осиповик. Известия АН БССР, 1955, № 1, 115.

90. О. Д. Стрижаков, Г. Д. Атаманчуков. «Гидролизная и лесохимическая промышленность», № 7, 3—4, 1966.

91. С. А. Пузырев, А. В. Седов. «Бумажная промышленность», 1966, № 3, 11—12.

92. Патент США, 1964 (РЖХим., 1966, 7С967П).

93. А. П. Петров, А. Г. Соколов. Авторское свидетельство СССР, кл. 22.2; (СО9) № 168822, заявлен 3.05.62, опубл. 10.03.65.

94. M. Derelsetaker, Papeterie, 1963, 85, № 12, 1512, 1516 (РЖХим., 1966, 3, С1021).

95. Н. Ф. Кудряшева. Химическая переработка древесины. 1964, сб. 6, 15—16.

96. Патент США, 1963 (РЖХим., 1965, 10С807П; 1964, 13С66ОП).

97. Г. Б. Элькина, П. А. Константинова. Сб. трудов Свердловского НИИ переработки древесины, 1963, вып. 1, 168—173.

98. Химическая переработка древесины, 1964, сб. 24, 3.

99. Труды Ленинградского технологического института целлюлозно-бумажной промышленности, 1964, вып. 12, 224—231.

100. Strazdins Edward (American Cyanamid Co). Патент США, кл. 260—97, № 3132127, заявлен 28.07.59, опубл. 5.05.64. (РЖХим., 1965, 20С644Ц).

101. Японский патент 1957. (РЖХим., 1964, 11С688П).

102. А. В. Антонова. «Бумажная промышленность», 1964, № 5, 14—16.

103. Т. В. Волобуева, Н. Д. Сушкова. «Бумажная промышленность», № 6, 16—17, 1964.

104. D. L. Baker, O. Sepall. 2Pulp and Paper Mag. Canada, 1965, 66, № 9, 449—455.
105. Н. Ф. Зотова-Спановская, В. М. Найда. Сборник трудов ВНИИ Гознака, 1964, вып. 5, 5972.
106. И. И. Бардышев, Х. А. Черчес. ЖПХ, т. 31, вып. 8, 1276—1277, 1958.
107. Патент ГДР, 12826, 1957.
108. В. М. Арашкевич. Горный журнал, Известия ВУЗ, № 2, 124, 1958.
109. В. И. Пантелеев. Сухая перегонка дерева. ВСНХ, М., 171, 1920.
110. Е. А. Казанина. Труды Уральского Лесотехнического института, вып. 8, 48—50, 1962.
111. Ф. А. Медников, М. В. Янишевская. Лесной журнал, Известия ВУЗ, № 5, 161—165, 1959.
112. Ф. А. Медников. «Гидролизная и лесохимическая промышленность», № 8, 18—19, 1956.
113. H. L., Mitchell, Naval Stores Rev. Ind. Yearbook, 1, 2, 3, 1945.
114. M. Feldon и др. Ind. Eng. Chem., 44, 1662, 1952.
115. F. L. Кеппон и др. Ind. Eng. Chem., 41, 1962, 1949.
116. Е. Б. Смирнова, В. Я. Падерин. Синтетические продукты из канифоли и скипидара. Минск, 77, 1964.
117. Р. Ю. Шереметьева. Синтетические продукты из канифоли и скипидара. Минск, 115, 1964.
118. St. Clair W. E., Ind. Eng. Chem., 46, 1973, 1951.
119. Hercules Powder Co. Bull. Hercules Rosin, Amine Dand its Derivatives, Wilmington, 1953.
120. Е. О. Тургель, Н. С. Левина, В. И. Новикова. «Гидролизная и лесохимическая промышленность», 1965, № 1.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|  | Стр. |
|--|------|
| Введение . . . . .   | 3    |
| Глава 1. Канифоль и ее производные . . . . .   | 6    |
| Виды канифоли и способы их получения . . . . .   | 6    |
| Живичная канифоль . . . . .  | 6    |
| Экстракционная канифоль . . . . .  | 7    |
| Талловая канифоль . . . . .  | 7    |
| Характеристика и состав канифоли различных видов . . . . .   | 9    |
| Изомеризация смоляных кислот . . . . .   | 18   |
| Физико-химические показатели канифоли . . . . .  | 20   |
| Химические свойства смоляных кислот канифоли . . . . .   | 24   |
| Свойства, связанные с наличием карбоксильных групп . . . . .   | 24   |
| Свойства канифоли, связанные с ее неопределенностью . . . . .  | 27   |
| Глава 2. Модифицированные канифоли . . . . .   | 32   |
| Катализаторы . . . . .   | 32   |
| Гидрирование канифоли . . . . .  | 34   |
| Диспропорционирование канифоли . . . . .   | 40   |
| Полимеризация канифоли . . . . .   | 49   |
| Глава 3. Применение модифицированной канифоли . . . . .  | 57   |
| Применение модифицированной канифоли в процессе получения синтетических каучуков . . . . .                     | 57   |
| Эмульгатор на основе гидрированной канифоли . . . . .  | 62   |
| Изучение условий гидрирования канифоли . . . . .   | 68   |
| Промышленное освоение процессов получения гидрированной канифоли на никелевом катализаторе . . . . .           | 73   |
| Выделение отработанного катализатора . . . . .   | 77   |
| Промышленная установка по гидрированию канифоли на катализаторе ГИПХ-108 . . . . .                             | 78   |
| Эмульгатор на основе диспропорционированной канифоли . . . . .   | 82   |
| Омыление канифоли . . . . .  | 95   |
| Приготовление канифольных мыл в виде паст . . . . .  | 99   |
| Проведение процесса эмульсионной полимеризации с мылами модифицированной канифоли . . . . .                    | 100  |
| Низкотемпературная полимеризация . . . . .   | 100  |
| Высокотемпературная полимеризация . . . . .  | 105  |
| Сравнение свойств эмульгаторов, полученных из канифоли, модифицированной различными способами . . . . .        | 106  |
| Испытание канифоли, полимеризованной серной кислотой в качестве эмульгатора в процессе полимеризации . . . . . | 108  |
| Свойства синтетических каучуков, полученных с канифольевым эмульгатором . . . . .                              | 108  |
| Модифицированная канифоль в производстве бумаги . . . . .  | 110  |
| Другие способы модифицирования канифоли и области ее применения . . . . .                                      | 118  |
| Заключение . . . . .   | 123  |
| Литература . . . . .   | 125  |