

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Санкт-Петербургский государственный технологический университет
растительных полимеров»

Г.С.Акимова
А.В.Курзин
О.С.Павлова
А.Н.Евдокимов

ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ КОМПОНЕНТОВ СУЛЬФАТНОГО МЫЛА

Учебное пособие

Санкт-Петербург
2008

УДК 676.164

X 65

ББК 35.77я7

Акимова Г.С., Курзин А.В., Павлова О.С., Евдокимов А.Н. Химия и технология компонентов сульфатного мыла: учебное пособие / ГОУВПО СПбГТУРП. - СПб., 2008. - 104 с.

В учебном пособии представлены методы, широко используемые при переработке одного из побочных продуктов производства сульфатной целлюлозы, области использования, приемы работы с талловыми продуктами, методы анализа технических продуктов.

Учебное пособие предназначено для студентов специальности 240401 «Химическая технология органических веществ» при выполнении лабораторных и исследовательских работ.

Рецензент: д-р хим. наук, проф. кафедры химии древесины, физической и коллоидной химии Санкт-Петербургской государственной лесотехнической академии
Э.И.Евстигнеев

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия.

© Акимова Г.С., Курзин А.В., Павлова О.С., Евдокимов А.Н., 2008

© ГОУВПО Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров, 2008

Крупнейшей отраслью химической переработки древесины является целлюлозно-бумажная промышленность. Целлюлоза и другие волокнистые полуфабрикаты являются основным сырьем для различных видов бумаги и картона, а также для производства искусственных волокон, пластмасс и многих других товаров. Актуальной проблемой является поиск более широких областей применения побочных продуктов и отходов переработки биомассы дерева.

Во время варки древесины под действием реагентов варочного раствора в растворимое состояние переводятся лигнин и частично гемицеллюлозы, а также экстрактивные вещества. Экстрактивными веществами называют вещества, которые могут извлекаться (экстрагироваться) из растительных тканей нейтральными растворителями (вода, диэтиловый эфир, петролейный эфир, толуол, метанол, этанол, ацетон и др.). Их состав зависит от породы и условий произрастания дерева.

Они могут накапливаться в запасующих тканях в качестве резерва питательных веществ, откладываться на стенках клеток и пропитывать их, а у некоторых хвойных пород выделяются специальными паренхимными клетками в межклеточные каналы – смоляные ходы. Основная масса таких веществ извлекается из древесины не вступающими с ними в химическое взаимодействие нейтральными растворителями. Однако часть экстрактивных веществ не растворяется в воде и органических растворителях (некоторые соли органических кислот, ряд минеральных соединений, кино-вещества эвкалипта, суберин коры и т.д.).

При сульфатном варочном процессе неомыляемые вещества переходят в раствор, смоляные и жирные кислоты омыляются и в виде натриевых солей тоже переходят в черный щелок. Эти соли в виде грубодисперсных частиц всплывают на поверхность, образуя сульфатное мыло. Таким образом, сульфатное мыло представляет собой смесь, состоящую из приблизительно равных количеств натриевых солей смоляных и жирных кислот и

сравнительно меньшего количества окисленных и неомыляемых веществ. В составе загрязнений находится значительное количество лигнина, минеральных и других веществ, содержащихся в черном щелоке, увлекаемом при отстаивании выделяющимся сульфатным мылом.

Сульфатное мыло почти полностью перерабатывают в талловое масло, представляющее собой смесь высших жирных кислот, смоляных кислот и нейтральных веществ. Талловое масло-сырец сушат и подвергают ректификации, получая следующие фракции: жирные кислоты, талловую канифоль, дистиллированное талловое масло, легкое талловое масло и пек. Все полученные продукты используются в различных отраслях промышленности в качестве компонентов композиционных материалов или в качестве альтернативного сырья.

Назначение настоящего пособия — показать области использования талловых продуктов, познакомить с анализом технических продуктов. Следует понимать, что представленные адаптированные описания лабораторных работ по модификации талловых продуктов являются не догмой, а руководством к действию. Также следует учитывать, что в графе «Реактивы» при описании синтеза упоминаются только те вещества, что участвуют в химической реакции, указанные же в тексте вспомогательные вещества могут быть заменены на иные, близкие по своим свойствам. Аналогичное замечание стоит сделать и об используемом оборудовании. С другой стороны, описанные методы анализа, в основном, соответствуют нормативным методикам, используемым на реальном производстве (номера соответствующих документов указаны в заголовках), а потому требуют аккуратного и тщательного исполнения. Согласно требованиям редакционно-издательского отдела, тексты приводимых аналитических методик отличаются от текстов соответствующих стандартов для обеспечения единообразия описания. В связи с заменой некоторых стандартов на более новые в списках требуемого оборудования были изменены номера соответствующих нормативных документов. Методики, взятые из лабораторной практики, не столь требовательны к оборудованию, и поэтому не содержат требований к аппаратуре, реактивам и растворам.

Талловое масло.

Источники, получение, переработка и использование

Сульфатное мыло – побочный продукт сульфатцеллюлозного производства

Экстрактивные вещества древесины являются основными источниками компонентов сульфатного мыла. Их содержание в древесине умеренной климатической зоны, как правило, невелико, и массовая доля не превышает 3-4 % (за исключением дуба и лиственницы, где много водорастворимых экстрактивных веществ). В тропических породах – до 20-40 %.

По химическому составу экстрактивные вещества делятся на следующие классы: углеводороды (терпеновые); спирты (многоатомные, высшие алифатические, циклические, в том числе терпеновые и стерины) свободные и связанные; альдегиды и кетоны (терпеноиды); высшие жирные кислоты и их эфиры; смоляные кислоты (производные дитерпенов); углеводы (моно- и олигосахариды, водорастворимые полисахариды, полиуронидазы) и их производные (гликозиды); фенольные соединения (танины, флавоноиды, лигнаны, гидроксистильбены и др.); азотсодержащие соединения (белки, алкалоиды); соли неорганических и органических кислот.

В процессе сульфатной варки целлюлозы под действием реагентов варочного щелока смоляные и жирные кислоты омыляются и в виде натриевых солей вместе с нейтральными веществами (углеводороды, спирты, негидролизированные эфиры), переходят в черный щелок, кроме того, в его состав входят еще оксикислоты, уксусная, молочная и муравьиная кислоты. Образовавшийся раствор представляет собой сульфатное мыло. В процессе упаривания черного щелока и при его отстаивании всплывает фракция веществ низкой плотности и частично не растворимых в воде, которые и образуют сульфатное мыло. В его состав входят натриевые соли высших кислот, а также вещества некислотного характера. Это коллоидная система, в которой смолистые вещества находятся как в молекулярно-растворенном состоянии, так и в виде мицеллярных агрегатов, т. е. в состоянии коллоидного

раствора. Выделение сульфатного мыла из черных щелоков определяется течением процессов высаливания (т. е. электролитной коагуляции мыла из растворов) и отстаивания высолившегося вещества. От того, насколько полно пройдут процессы мицеллообразования, коагуляции и отстаивания мыла, зависят его выход и общий объем сбора сырого сульфатного мыла.

На отечественных предприятиях сульфатное мыло собирается по двум схемам: непрерывной и непрерывно-периодической.

Выход сульфатного мыла составляет 100-140 кг на 1 т возд.-сух. целлюлозы, в зависимости от породы, что составляет 70-75 % от общего количества экстрактивных веществ древесины.

На полноту выделения сульфатного мыла влияют: количество органических веществ и их состав (зависит от перерабатываемой древесины); технология производства целлюлозы и сбора сульфатного мыла; непостоянство состава мыла; концентрация дисперсной фазы, температура, время и наличие электролитов в процессе разрушения коллоидной системы в растворе сульфатного мыла.

Сульфатное мыло по внешнему виду представляет собой мазеобразное вещество от темно-желтого до темно-коричневого цвета. Оно обладает моющей способностью и эмульгирующими свойствами. В качестве мыла его не используют из-за неприятного запаха сернистых соединений, образующихся при варке. Кроме того, оно обладает липкостью, быстро темнеет на воздухе и содержит свободную щелочь.

Облагораживание сульфатного мыла

Для освобождения мыла от черного щелока, механических примесей (целлюлозных волокон), неомыляемых веществ, а также для усреднения состава мыла, повышения его текучести и устранения избыточной щелочности проводят облагораживание сульфатного мыла.

Черный щелок удаляют отстаиванием в баках-хранилищах, отстоявшийся щелок возвращают в производство. Затем избыточную щелочность устраняют промывкой до pH 9-11 в отстойниках 4 %-м раствором гидро-

сульфата натрия, являющегося побочным продуктом в процессе переработки мыла, и тем самым уменьшают загрязнение лигнином и волокнами.

Промытое сульфатное мыло сушат в течение 48-72 ч при 110-120 °С. Если использовать вакуум (остаточное давление 36,6-49,3 кПа), температура сушки снижается до 85 °С, а время – до 20-30 ч.

Нейтральные вещества обычно удаляют с помощью различных растворителей. В настоящее время разработано два основных способа очистки сульфатного мыла от нейтральных веществ, которые основаны на различной растворимости мыла и нейтральных веществ в органических растворителях (жидкие продукты переработки нефти, углеводороды алифатического, ароматического, алициклического рядов, галогензамещенные углеводородов, например, хлороформ):

1) способ ЛТА (Лесотехнической академии) с одновременным получением фитостериновой фракции;

2) способ ЦНИЛХИ (Центрального научно-исследовательского лесохимического института), позволяющий извлекать нейтральные вещества как из сульфатного мыла, так и из пека.

Также существуют различные модификации основных способов и способы, основанные на других принципах.

Нейтральные вещества сульфатного мыла не менее ценное сырье, чем смоляные и жирные кислоты. Извлечение нейтральных веществ из сульфатного мыла приводит к увеличению выхода и повышению качества талловых продуктов и позволяет организовать выпуск новых продуктов для различных отраслей экономики.

Получение сырого таллового масла

Для более полного использования компонентов сульфатного мыла его вначале разлагают с выделением веществ, не растворимых в воде (талловое масло), которые разделяют обычно путем дистилляции и ректификации. В целом, процесс переработки сульфатного мыла состоит из разложения сульфатного мыла, промывки и сушки таллового масла.

Для разложения применяются кислотные реагенты, снижающие рН среды до 6 и ниже: минеральные кислоты (соляная, азотная, серная кислоты, смесь серной и фосфорной кислот), кислотные оксиды (углекислый газ, сернистый газ), кислые соли, например, гидросульфат натрия.

В России в промышленном масштабе используется 30 %-я H_2SO_4 .

В процессе обработки H_2SO_4 протекают следующие реакции: нейтрализация свободной щелочи; разложение мыла и солей лигнокислот; осаждение лигнина, находящегося в виде фенолятов и енолятов; образование гипса из содержащихся в черном щелоке в небольшом количестве солей кальция; образование газообразных продуктов (сероводорода, меркаптанов, углекислого газа); образование, дегидратация и деструкция оксикислот (почти отсутствующих в составе исходных экстрактивных веществ); сульфатирование спиртов и сульфирование ароматических соединений (фенолов) (усиливается при увеличении концентрации кислоты).

Существуют две технологии получения таллового масла: периодическая и непрерывная (более современная). При непрерывном способе выход таллового масла повышается на 6-7 %.

Периодический способ получения таллового масла

Обработанное сульфатное мыло после отстаивания перекачивается в реактор на разложение 30 %-й серной кислотой. Производят перемешивание острым паром через эжектор, установленный у реактора. Контроль за разложением мыла ведут титрованием образовавшегося солевого раствора щелочью. Обычно разложение сульфатного мыла продолжается 2-3 ч.

После разложения реакционная смесь отстаивается в реакторе в течение 2-3 ч. При отстаивании смесь разделяется на 3 слоя: верхний – талловое масло; средний – лигнин; нижний – раствор бисульфата натрия.

При опорожнении реактора первым снимается верхний слой – талловое масло, которое откачивается в промыватель-сушильник. Затем сливают кислый раствор в сборник, откуда его после нейтрализации раствором едкого натра насосом откачивают в бак слабого черного щелока. После этого в реактор подается 10-20 %-й раствор едкого натра, и производится операция

растворения лигнина, выделившийся лигнин направляется в баки черного щелока.

Непрерывный способ получения таллового масла

Вначале мыло промывают раствором гидросульфата натрия или слабым белым щелоком до pH 9-10. Затем мыло прокачивают через гомогенизатор, при необходимости добавляют горячую воду для улучшения текучести мыла. Далее мыло фильтруют для удаления механических примесей и насосом подают на смешение с 30 %-й серной кислотой. Интенсивное смешивание происходит в смесительном насосе непрерывно.

Разложение мыла завершается в проточном полочном реакторе, снабженном мешалкой, откуда смесь через дегазатор подается в центробежный сепаратор. В сепараторе осуществляется непрерывное разделение на легкую фракцию – сырое талловое масло, среднюю – кислый раствор гидросульфата и лигнина, тяжелую – гипс, волокно, механические примеси. Таким образом, талловое масло быстро выводится из зоны реакции и поступает в бак-приемник. Средняя фракция поступает в емкость, откуда часть раствора направляется циркуляционным насосом в дегазатор для разбавления реакционной смеси перед сепарированием, а остальная часть – в сборник мыла. Автоматическое регулирование процесса производится на основании pH реакционной смеси.

Полученное сырое сульфатное мыло отстаивают, промывают горячей водой, снова отстаивают и подсушивают при нагревании.

Расход H_2SO_4 примерно 230 кг/т сульфатного мыла. Выход масла примерно равен суммарному содержанию в сульфатном мыле смоляных и жирных кислот и неомыляемых веществ.

Выход таллового масла зависит от: состава и влажности исходного мыла; качества промывки сульфатного масла перед разложением; количества нейтральных веществ, следовательно, от исходного сырья; тщательности отделения лигнина (лигнинная фаза уносит 40-50 % таллового масла); способа разложения.

Состав таллового масла зависит от вида перерабатываемой древесины, ее породы, места произрастания, времени заготовки, продолжительности и способа хранения древесины. На состав оказывают влияние способ и условия получения: облагораживание мыла, вид и концентрация кислого

реагента, используемого при разложении мыла, температура реакции, продолжительность контакта масла с кислым реагентом и другие факторы.

Очистка сырого таллового масла и технологическая схема его разделения на компоненты

Очистка проводится без разделения масла на групповые компоненты. Для того чтобы выделить отдельные компоненты таллового масла, его можно обработать адсорбентами, растворителями и химическими реагентами. Однако такие методы сложны, и на их основе нельзя организовать крупномасштабное производство.

В настоящее время влагу и лигнин из сырого таллового масла отделяют длительным отстаиванием. Окончательное удаление влаги происходит в сушилках пленочного типа.

Процесс разделения лучше вести в две стадии: 1) дистилляция – отгонка наиболее летучих компонентов (при этом образуется пек); 2) ректификация – перегонка, которая проводится с частичным возвращением конденсата в колонну для увеличения контакта жидкости и пара. В результате, получают следующие продукты:

1. Талловые жирные кислоты (ЖКТМ) (чистота 93-97 %), наблюдаются примеси смоляных и нейтральных веществ.
2. Талловая канифоль (талловые смоляные кислоты, чистота 80-95 %).
3. Дистиллированное талловое масло (ДТМ) – продукт перегонки, который содержит смоляные и нейтральные вещества.
4. Легкое талловое масло (ЛТМ) – начальная фракция разгонки (нейтральные летучие вещества и летучие жирные кислоты, главным образом, пальмитиновая).
5. Талловый пек – остаток от дистилляции ТМ, содержит нейтральные вещества, димеры жирных кислот, сложные эфиры кислот, лактоны, оксикислоты. Все эти вещества имеют высокие температуры кипения и плавления.

Наиболее ценными компонентами являются смоляные и жирные кислоты, поэтому их необходимо выделить как можно более полно.

Направления использования продуктов переработки сульфатного мыла

Несмотря на то, что сульфатное мыло практически целиком перерабатывается на талловое масло, были попытки использовать его для проклейки мешочной бумаги. Поверхностно-активные свойства мыла обусловили возможность его добавки в асфальтобетонные смеси, а также возможность применения его в качестве собирателя при флотационном обогащении руд в производстве минеральных удобрений.

Использование нейтральных веществ

Нейтральные вещества сульфатного мыла при современных способах его переработки ухудшают качество талловых продуктов. В то же время, в связи с ростом использования лиственных пород для получения сульфатной целлюлозы, растет содержание нейтральных веществ в сульфатном мыле.

Нейтральные вещества можно рассматривать как концентрат спиртов с примесью углеводородов и соединений других классов (неомыляемые компоненты, сложные эфиры, свободные кислоты, а также соли кислот и окисленные вещества).

Наличие в нейтральных веществах предельных углеводородов и соединений с 26-30 атомами углерода преимущественно с одной полярной группой придает продукту свойства пластификатора и гидрофобизатора. Присутствие в неомыляемых до 20 % жирных кислот в виде натриевых солей и в свободном виде обеспечивает повышенную прочность и влагостойкость древесно-волоконистых плит. Объем потребления нейтральных веществ на эти цели составляет десятки тысяч тонн в год.

Одним из направлений использования неомыляемых веществ является применение их в качестве заменителя жиров в меховой и кожевенной промышленности. Высшие спирты, содержащиеся в неомыляемых веществах, улучшают свойства выделанной кожи, особенно водонепроницаемость и прочность при носке.

Неомыляемые вещества из сульфатного мыла березы служат источником для получения сквалена и бетулина. Очищенный бетулин и его диаце-

тат используются в косметических изделиях и субстанциях лекарственных препаратов.

Из отдельных компонентов нейтральных веществ важны стерины – биологически активные вещества, необходимые в медицине, косметической и пищевой промышленности. По содержанию фитостерина (1,5-3 %) талловое масло занимает первое место среди всех растительных масел. По некоторым данным, целесообразно использовать β -ситостерин как профилактическую пищевую добавку в фармацевтической и пищевой промышленности с целью понижения уровня холестерина плазмы крови.

Нейтральные вещества от варки кедрa являются сырьем для получения стеринов и цембрановых соединений, а также метилового эфира пиносельвина.

Нейтрол, остаток после отделения β -ситостерина, модифицировался с помощью двухосновных кислот или их ангидридами. В результате получены воско- и стеклообразные продукты. Использование проклеивающего материала на основе нейтрола, модифицированного малеиновым ангидридом, приводит к улучшению качества писче-печатных видов бумаги.

Сырое талловое масло

Сырое талловое масло – это темно-коричневая жидкость, не растворимая в большинстве органических растворителей. До 1960-х гг. примерно 90 % сырого таллового масла использовали без переработки в различных отраслях.

Особенно целесообразно применение таллового масла в деревообработке. Древесно-волокнуистые плиты пропитывают талловым маслом, кальциевым талловым мылом (в качестве упрочняющей и гидрофобизирующей добавки) и подвергают последующей термической обработке для отверждения. Сырое талловое масло используют в качестве добавки в полимерные связующие для минеральной или стеклянной ваты, улучшающие технологические свойства (повышается смачиваемость, понижается летучесть, повышается прочность изделий при повышенной влажности). Широ-

кое применение талловое масло получило в качестве флотореагента, так как оно значительно дешевле, чем обычные жирные кислоты и сосновое масло.

После каталитической окислительной полимеризации таллового масла получен размягчитель для каучуков, способный заменить пуассоновские каучукоподобные размягчители.

Соли тяжёлых металлов (Co, Cu, Fe, Pb, Mn), а также соли Ca, Al, Zn и таллового масла (таллаты) можно применять как сиккативы для покрытий и олиф, катализаторы, средства борьбы с вредителями, смачивающие средства, как добавки к смазочным маслам, отвердители восков и асфальта, как добавки при производстве противокоррозионной парафинированной биостойкой бумаги с пониженным водопоглощением.

В качестве смазочного материала, в том числе при волочении, предложено использовать продукт окисления таллового масла с последующим сульфированием серной кислотой.

Добавление к талловому маслу присадок (малеинового ангидрида, древесной муки, фенолформальдегидных смол, диизоцианатов, спиртов и др.) приводит к образованию новых поперечных связей, что улучшает некоторые свойства таллового масла: температуру затвердевания, вязкость, клейкость и др.

Талловое масло и его производные используют при изготовлении смол (полиуретановых, фенолформальдегидных, ксилолформальдегидных), пластификаторов, красок, в том числе литографских, красок для глубокой печати и термореактивных красок, паркетных, масляных и перхлорвиниловых лаков, веществ для обработки текстильных материалов (замасливателей), смазочных веществ. Алкидные смолы, модифицированные талловым маслом, применяют для изготовления латексных красок с повышенной водо- и морозостойкостью и хорошей адгезией.

Талловое масло и продукты его переработки используют в качестве добавки, улучшающей адгезионные свойства битумных вяжущих эмульсий, применяемых для приготовления смесей для дорожного строительства. Модифицированные талловые масла используют как связующее при брикетировании.

Талловое масло предложено использовать в качестве составной части (в количестве 0,01-10 %) смешанных взрывчатых веществ с донором кислорода нитратного типа. Продукты пиролиза подкисленного таллового масла используют для повышения клейкости синтетических каучуков. Добавка 0,5-3 % сырого таллового масла обеспечивает стабильность угольно-нефтяных смесей, а также сернистого печного топлива.

При гидрировании предварительно очищенного и обессеренного таллового масла получают смесь алифатических спиртов и смоляных кислот.

Стабильные водные клеевые эмульсии с высоким содержанием смолы получают на основе таллового масла, обработанного каталитическим количеством йода, а также α,β -ненасыщенной карбоновой кислоты (например, фумаровой, малеиновой) или ее ангидридом.

Талловое масло, модифицированное малеиновым ангидридом, может служить пластифицирующей добавкой для наполненного асбестом полиэтилена низкого давления.

Эфиры таллового масла и одноатомных спиртов (метилового, этилового, пропилового, бутилового, амилового) могут найти применение для производства смазочных масел в текстильной промышленности. Для получения смазочного масла употребляют метиловый эфир сырого таллового масла, в котором растворена сера, для снижения ее содержания к смеси добавляют мазут. Продукт сульфирования эфиров таллового масла рекомендован для широкого применения в жирующих композициях в качестве эмульгатора при производстве хромовых кож для верха обуви.

Для получения алифатических дикарбоновых кислот (пеларгоновой и азелаиновой) талловое масло озонируют и полученные озониды разлагают.

Из продуктов ректификации таллового масла наибольшую ценность представляют жирные кислоты и талловая канифоль.

Талловая канифоль

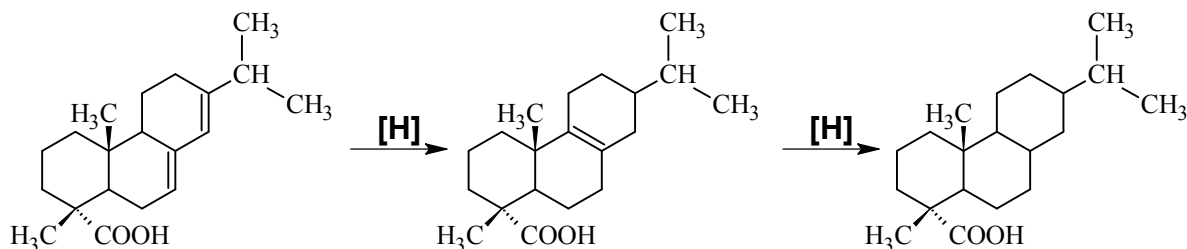
Талловая канифоль – прозрачная стекловидная масса. Она пригодна для всех областей применения, где используется живичная и экстракционная канифоль.

Значительное количество талловой канифоли применяется в рецептуре резиновых смесей (например, в резине для обуви) в качестве пластифицирующей добавки (мягчителя).

В небольших количествах талловая канифоль применяется в производстве строительных материалов, сургуча, смолки для нужд пищевой промышленности (производство жевательной резинки).

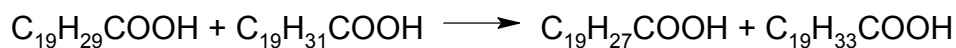
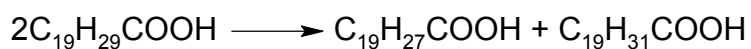
С целью увеличения прочности, уменьшения реакционной способности и соответствующего повышения устойчивости к окислению проводят химическую модификацию канифоли. С её помощью можно получить ряд ценных продуктов, используя химические свойства смоляных кислот: изомеризацию, присоединение различных реагентов, этерификацию. При этом необходимо учитывать число карбоксильных групп и свойства двойных связей в кислотах.

1) При **гидрировании** (катализатор – Pd на угле; 150 °С) абиетиновая кислота переходит в дигидроабиетиновую кислоту, а затем в тетрагидроабиетиновую.



Продукция на основе гидрированной канифоли не подвержена старению, является ценным сырьем для различных синтезов, в производстве синтетического каучука, красок и адгезионных композиций (клеев).

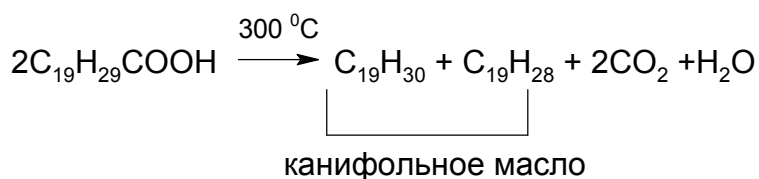
2) Одним из способов переработки смоляных кислот является их **диспропорционирование** в присутствии катализаторов гидрирования (Pt, Pd, Pd/активированный уголь, Ni, I₂, I₂/FeCl₃, SO₂; 220 °С).



Диспропорционированная канифоль содержит 40-60 % дегидроабие-тиновой кислоты, устойчива на воздухе, используется в производстве синтетического каучука в качестве эмульгатора.

3) **Димеризацию и полимеризацию** проводят в неполярном растворителе, в качестве катализаторов используют сильные минеральные кислоты. Полученный продукт не склонен к кристаллизации, не окисляется на воздухе и обладает повышенной температурой размягчения. Используется как связующий материал для проклейки бумаги, ДВП и ДСП.

4) Полученное при **декарбоксилировании** канифольное масло представляет собой вязкое вещество, устойчивое при высоких температурах, используется в качестве смазки



5) **Получение солей** (резинатов).



Нейтральные канифольные клеи, которые используются в ЦБП для проклейки бумаги и картона, представляют собой полностью омыленную канифоль. Применяют также клеи, в которых канифоль омылена на $1/3$ - $2/3$. В настоящее время проклейку бумаги ведут с помощью синтетических материалов — димеров алкилкетена, которые дают эффект проклейки при расходе 0,2 % такой, как канифольный клей при 2 %-м расходе клея.

Талловую канифоль в виде натриевых солей используют в производстве моющих средств в качестве добавки к мылам (1-25 %). Канифоль способствует хорошему пенообразованию, повышению твёрдости куска и предупреждает прогорклость мыла. Мыла на основе диспропорционированной канифоли применяются как эмульгирующие средства при сополимеризации дивинила со стиролом.

Кальциевые и цинковые соли канифоли имеют более высокую температуру плавления, чем канифоль, и низкое кислотное число. Они использу-

ются как добавки к алкидам, повышающие смачиваемость пигментов, адгезию, блеск и твёрдость лаковых плёнок.

Резинаты тяжёлых металлов (кобальта, марганца и свинца) применяются в качестве сиккативов (отвердителей) в производстве лаков и красок. Такие соли можно получать методом плавления или осаждения раствора канифольного мыла уксуснокислыми солями тяжёлого металла. Ненасыщенные резинаты и таллаты более эффективны, но склонны к окислению при хранении, что приводит к ухудшению растворимости этих сиккативов и к снижению их активности. Резинаты кобальта и меди применяются в составе покрытий дна кораблей в качестве фунгицидов (противообрастающие добавки).

Кальциевая соль полимеризованной канифоли (Релкан-1) применяется как основа высококачественных полиграфических красок.

б) Важными производными канифоли являются её **сложные эфиры**. Их получение затруднено тем, что карбоксильная группа, связанная с третичным атомом углерода, с трудом вступает в реакции этерификации из-за пространственного строения.

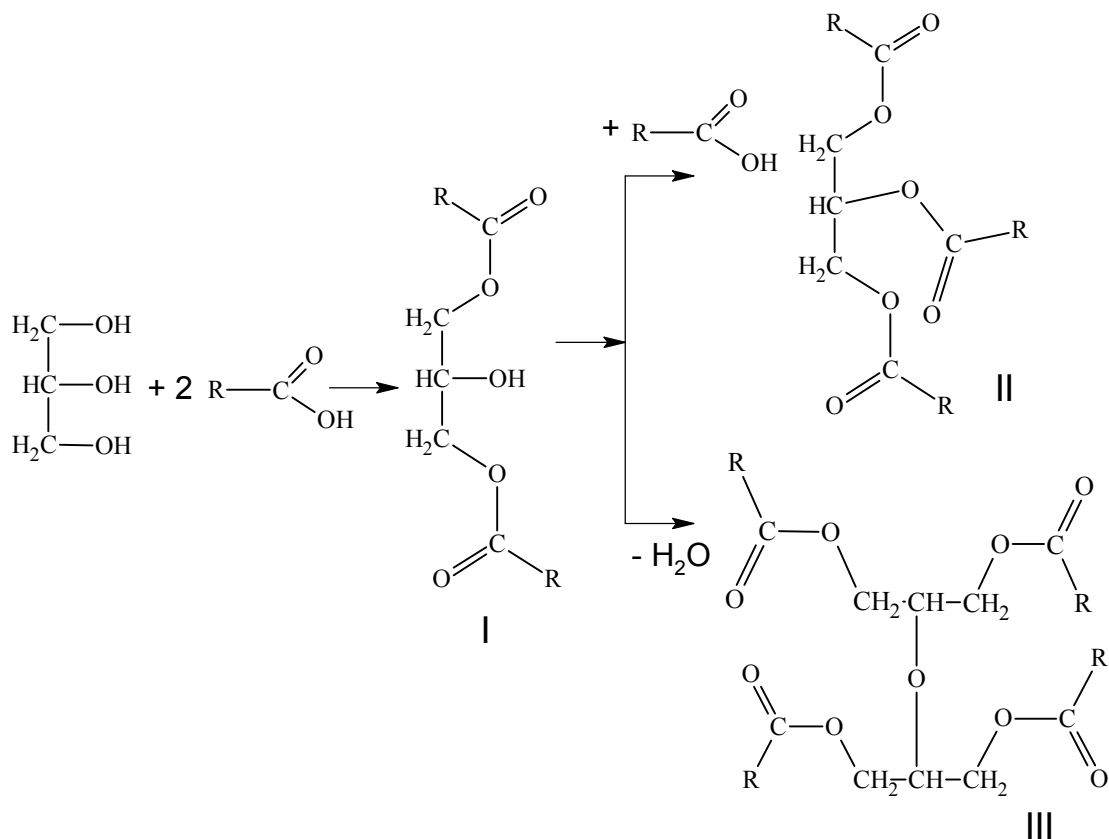
- Эфиры с низшими спиртами (метилабиетат, этилабиетат) нельзя получить реакцией со спиртами в присутствии кислотного катализатора. Эти эфиры получают обменной реакцией канифольного мыла с диалкилсульфатами или алкилгалогенидами. Метиловый и этиловый эфиры канифоли можно применять как клеящие вещества, растворители полиизобутилена, мягчители нитроцеллюлозы и мочевиновых смол, как добавки при изготовлении самоклеящихся лент и пластырей.

- Эфиры высших спиртов, таких как пальмитиновый и стеариновый, образуют неклеякие жироподобные массы без запаха, которые применяются в качестве мягчителей и добавок в смазки для ремней и краски, предохраняющие от ржавчины.

- Эфиры таких многоатомных спиртов, как глицерин и пентаэритрит (смолы элкан и синрезол) являются твердыми веществами, имеют температуру плавления на 10-20 °C выше, чем у канифоли, широко используются в лаковой промышленности в качестве отвержденных канифолей. Они обла-

дают лучшей устойчивостью к воде и щелочи (особенно пентаэритритовые эфиры), не реагируют с основными пигментами, так как имеют низкое кислотное число. При применении в масляных и нитроцеллюлозных лаках они ускоряют сушку и придают плёнкам твёрдость и адгезионную прочность.

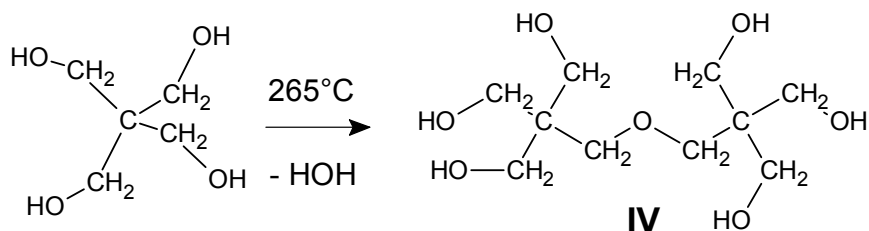
При получении глицериновых эфиров канифоль нагревают до 280 °С с 10-12 % глицерина.



Вначале при этерификации двух гидроксильных групп образуется диабиетат глицерина I, не обладающий хорошими плёнкообразующими свойствами. Затем реакция идет по двум направлениям. Во-первых, образуется триабиетат глицерина II; хотя он и придает плёнке твёрдость, но является нерастворимым и не совместимым с другими компонентами лаковых составов. Во-вторых, две молекулы диабиетата глицерина при отщеплении воды дают диглицериндиабиетиновый эфир III, обладающий плёнкообразующими свойствами.

При высокой температуре, кроме этерификации, происходит частичное диспропорционирование. Поэтому эфиры канифоли в меньшей степени склонны к окислению, чем исходная канифоль.

Этерификация канифоли пентаэритритом протекает при температуре 265 °С и требует небольшого избытка пентаэритрита, так как последний при высокой температуре частично переходит в дипентаэритрит IV.



При кипячении с масляными лаками пентаэритритовый эфир канифоли дает отличные плёнки, которые высыхают быстрее, чем плёнки с глицериновым эфиром.

Кроме того, канифоль применяется для получения модифицированных алкидных смол. Чистые алкидные смолы (из фталевого ангидрида и глицерина) растворимы только в ацетоне и некоторых высших эфирах. При введении канифоли в алкидные смолы улучшается их растворимость в углеводородах, скипидаре и других растворителях. Это делает их пригодными для получения лаков. Лаки, полученные на основе модифицированных канифолью алкидов, обладают хорошим блеском и высокой твёрдостью.

7) Продукт **конденсации** канифоли с **формальдегидом** (альберталь) используется для покрытия корпусов судов с целью предотвращения обрастания ракушками.

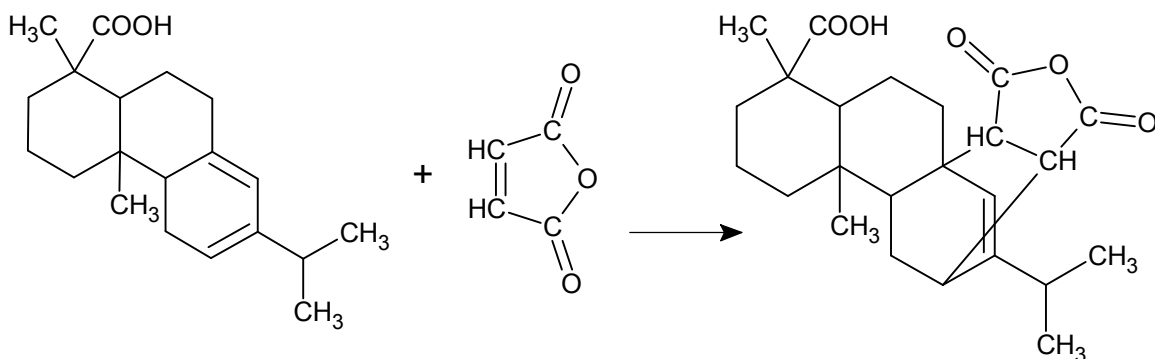
8) Смоляные кислоты с сопряженными двойными связями вступают в **реакции диенового синтеза** с малеиновым ангидридом и фумаровой кислотой. Получаемые смолы применяются для проклейки бумаги (укрепленный клей).

Получают эфиры малеинизированной канифоли двумя способами:

1. Малеинизация канифоли с последующей этерификацией многоатомным спиртом.
2. Полиэтерификация малеинового ангидрида с многоатомным спиртом с последующей реакцией этерификации с канифолью.

При обработке малеиновым ангидридом при 80 °С из левопимаровой получают малеопимаровую кислоту. Другие кислоты канифоли реагируют с

малеиновым ангидридом при 100-150 °С. Расход малеинового ангидрида – не более 12 % по отношению к канифоли. Малеинизированная канифоль состоит на 50 % из аддукта, приблизительно на 40 % из неизменных смоляных кислот и 10 % составляют нейтральные вещества.



Левопимаровая кислота

Малеопимаровая кислота

При этерификации аддукта многоатомными спиртами получают хорошие плёнообразующие продукты, содержащие смешанные эфиры аддукта и смоляных кислот, которые, в противоположность эфиру из чистого аддукта, имеют растворимость, достаточную для применения в лаках.

Малеиновые смолы на основе канифоли – это ценные плёнообразующие компоненты лаков, устойчивые к действию света и окислению. Они обладают высокой температурой размягчения (80-150 °С). Температура размягчения зависит от количества введённого малеинового ангидрида и типа применяемого многоатомного спирта. Малеиновые смолы совместимы с большей частью видов лакового сырья, например, с высыхающими маслами, алкидами, хлоркаучуком, бензилцеллюлозой, фенольными смолами. Эти продукты в качестве добавок образуют быстро высыхающие белые лаки, обладающие хорошим блеском и светостойкостью. Однако этот вид смол в настоящее время вытесняется синтетическими смолами, дающими более стойкие покрытия.

Кроме лаковой промышленности, малеиновый аддукт канифоли сам по себе, в виде солей или сложных эфиров применяется в производстве типографских красок, в качестве добавки к канифольному клею для проклейки бумаги, как текстильное вспомогательное средство, для водостойких покрытий бумаги, как паяльное средство.

9) **Азотсодержащие продукты** (амиды, гидразиды и др.) могут быть получены из ангидридов кислот канифоли и могут применяться в качестве стимуляторов роста растений, гербицидов, ингибиторов коррозии.

10) Из талловой канифоли могут быть выделены **индивидуальные соединения**. Абиетиновая кислота – наиболее доступное и стойкое соединение из группы смоляных кислот, содержащихся в канифоли. Образуется при кислотной изомеризации левопимаровой, пимаровой и других смоляных кислот. Эфиры абиетиновой кислоты применяются в лакокрасочной промышленности.

Среди многочисленных соединений, получаемых полусинтезом из абиетиновой кислоты, значительный интерес представляют эфиры замещенного этаноламина. Они рассматриваются как аналоги и заменители алкалоидов африканских растений из рода *Erythrophleum*, отличающихся высокой физиологической активностью, способных тонизировать и нормализовать сердечную деятельность подобно стероидным гликозидам.

На основе смеси абиетиновой и дегидроабиетиновой кислот таллового масла выпускают модифицирующие добавки к клеевым композициям различного типа (плавким клеям, клеям в растворителях и в водных дисперсиях) для улучшения их клейкости, адгезии к склеиваемым поверхностям, регулирования вязкости, способности к сшивке.

Талловые жирные кислоты (ЖКТМ)

Талловые жирные кислоты, получаемые при ректификации таллового масла из древесины хвойных пород, содержат 92-94 % жирных кислот, в основном C_{18} , 2-3 % смоляных и трудноэтерифицируемых метанолом кислот, 2-5 % неомыляемых веществ. Они представляют собой прозрачную маслянистую жидкость соломенно-желтого цвета. В зависимости от исходной породы, ЖКТМ состоят из следующих кислот (массовое содержание для таллового масла сосны, в скобках – березы, %): лауриновая 0,0 (1,0); миристиновая 0,2 (0,2); пентадекановая 0,0 (0,2); пальмитиновая 2,6 (15,5); стеариновая 0,4 (7,2); арахидовая 0,0 (6,2); бегеновая 0,6 (6,4); пальмитолеиновая 0,4 (0,8); олеиновая 32,0 (8,2); линолевая 39,0 (38,5); линоленовая 9,5 (0,0).

Талловые жирные кислоты являются полноценным заменителем жирных кислот растительных масел.

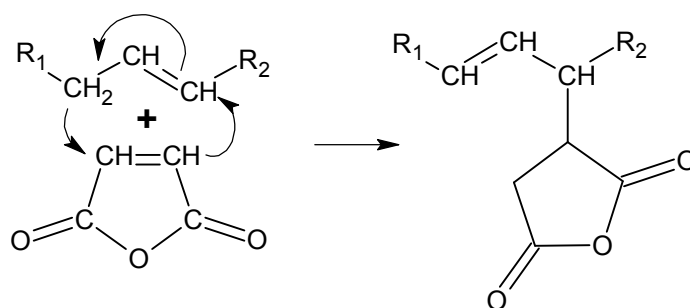
Применение жирнокислотной части таллового масла весьма разнообразно (при производстве алкидных смол, защитных покрытий, текстильных масел, гидравлических жидкостей, смазочных добавок, пластификаторов, поверхностно-активных веществ и моющих средств, в качестве флотореагента при обогащении апатитных руд и в цветной металлургии). ЖКТМ применяются также для получения эпоксиэфиров, фенольных смол, димерных кислот, присадок к маслам и для других продуктов.

Талловые жирные кислоты применяются в лакокрасочной и полиграфической промышленности. На основе талловых жирных кислот получают бесканифольные атмосферостойкие светлые эмали и полиграфические краски. Жирные кислоты с повышенной долей смоляных кислот (18-30 %) используются для изготовления канифольсодержащей лакокрасочной продукции, в основном эмалей для внутренних покрытий.

Ввиду высокого йодного числа, талловые жирные кислоты могут быть использованы как составные части для любого типа лаков. Большое количество ЖКТМ расходуется на производство защитных и декоративных покрытий. Жирные кислоты вводятся для пластифицирования и уменьшения плотности сетчатой структуры алкидных смол. Алкидные смолы, модифицированные ЖКТМ с низким содержанием смоляных кислот, дают более дешевые покрытия с хорошей водостойкостью.

Получение алкидных смол, содержащих 25-85 % жирных кислот, осуществляется одностадийным методом при температуре 220-250 °С. Талловое масло нагревают с многоатомным спиртом около 1 ч, добавляют соответствующий ангидрид или кислоту, и продолжают этерифицировать до желаемого кислотного числа.

Непредельные жирные кислоты таллового масла (такие, как олеиновая и линолевая) могут присоединять малеиновую кислоту и малеиновый ангидрид (соотношение ЖКТМ : малеиновый ангидрид – (10...50) : 1) при температуре около 200 °С (гидроаллильное присоединение) по схеме:



Гидрированные талловые жирные кислоты имеют мажеобразную консистенцию и применяются в качестве технологической смазки в металлургии при производстве тонколистового стального проката и для волочения проволоки.

Талловые жирные кислоты используют в производстве линолеума, а также вместо рыбьего жира для жирования кож. Продукт обладает хорошими противозадирными свойствами в составах смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ), а также способствует увеличению антикоррозионных и эмульгирующих свойств эмульсолов.

Мыла ЖКТМ (соли Ca, Pb, Co, Mn, Fe), изготавливаемые сплавлением или осаждением, являются сиккативами, равноценными по эффективности сиккативам на основе нафтенатов, но они более вязкие и менее растворимы в растворителях, что затрудняет изготовление сиккативов с высоким содержанием металлов.

Жирнокислотная фракция таллового масла может быть использована для получения флотационных реагентов-собирателей типа алкилсульфатов (смесь ненасыщенных и оксиалкилсульфатов), алкиламидосульфонов и алкиламидоацетатов. Их основное преимущество – получение концентратов из труднообогатимых руд редких и цветных металлов.

Полимеризованные жирные кислоты пригодны для изготовления сверхтвердых волокнистых плит и синтеза алкидных смол (эмалей).

Кроме самих жирных кислот, находят применение их производные – сложные эфиры с алифатическими спиртами, главным образом, с низшими, получаемыми в условиях кислотного катализа с избытком спирта.

Эфиры ЖКТМ могут использоваться как смазочные материалы, обладающие хорошим биологическим разложением (приблизительно 98 % за 21

день) и нетоксичностью. В частности, неплохие результаты ожидаются от смазок, состоящих из смеси кальциевых солей и сложных эфиров ЖКТМ. В кожевенной промышленности подобные эфиры применяются для жирования кож. При гидрировании эфиров получают высшие жирные спирты. В связи с подорожанием нефтяного сырья, может оказаться выгодной переработка эфиров в синтез-газ при селективном окислении в автотермическом режиме при малых временах контакта на блочных катализаторах. Метилловые эфиры применяются для синтеза соответствующих сульфонов, используемых как поверхностно-активные вещества. Метилловые эфиры ЖКТМ в настоящее время используются в качестве исходного сырья для синтеза диметилловых эфиров димерных кислот. Достаточно перспективным представляется использование метилловых и этиловых эфиров ЖКТМ в качестве биодизеля, а также как исходного сырья при синтезе одного из видов неионогенных ПАВ – жиросахаров. Однако эфиры жирных кислот таллового масла не являются промышленными продуктами.

Для получения О-ациламинокислот, пригодных в качестве эмульсионных средств, предложено проводить реакцию жирных кислот (олеиновой или миристиновой) или таллового масла с гидроксиламинокислотой в присутствии липазы.

Эпоксидирование эфиров низших спиртов и очищенных жирных кислот таллового масла улучшает их совместимость с винильными смолами. Эпоксидированные эфиры хорошо совмещаются (в диапазоне до 40 %) с поливинилхлоридом и оказывают на него пластифицирующее воздействие (при содержании до 35 %). Эпоксидированные эфиры задерживают автокаталитическое разложение поливинилхлорида, эпоксидные группы этих эфиров вступают в реакцию с HCl , образуя хлоргидрин.

С целью получения стеариновой кислоты, используемой в качестве активатора вулканизации и диспергатора ингредиентов, разработана технология ее получения путем гидрирования алифатических эфиров ЖКТМ.

Нагревая жирные кислоты таллового масла или их смесь со смоляными кислотами с S и I_2 , добиваются превращения 90 % жирных кислот, содержащих группы $\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}$, в кислоты, не содержащие указан-

ную группу. Жирные кислоты при этом изомеризуются, а смоляные – изомеризуются и диспропорционируются.

Гидразиды ЖКТМ предложено использовать в качестве комплексантов металлов и экстрагентов цветных металлов (в частности, ниобия и тантала), а также ингибиторов коррозии.

Дистиллированное талловое масло (ДТМ)

Это маслянистая жидкость коричневого цвета. Содержит смоляные (до 30 %) и жирные кислоты и нейтральные вещества, применяется в лакокрасочной промышленности для изготовления сиккативов, олиф, канифоль-содержащих лаков и эмалей для внутренних покрытий, а также для флотации в горно-обогатительной промышленности.

Подобно ЖКТМ, в алкидах используют дистиллированное талловое масло, которое заменяет одновременно растительное масло и канифоль. ДТМ и ЖКТМ, как и другие масла, можно применять для получения олиф, алкидных и фенольных смол и сиккативов.

ДТМ использовано в качестве собирателя печатной краски при флотации макулатурной массы. При расходе таллового масла 0,65 % степень удаления печатной краски достигает 75-80 %.

Из дистиллированного таллового масла получают кобальтовый сиккатив при растворении карбоната кобальта при 80-120 °С в присутствии 0,5-5 % уксусной кислоты, которую затем отгоняют.

При нагревании ДТМ с триэтаноламином (2 : 1) при 155-165 °С в течение 16 ч получена смесь эфиров смоляных и жирных кислот, представляющая собой вязкую жидкость, которая может использоваться в качестве эмульгатора.

При обработке ДТМ бензолом и серной кислотой получен продукт, обладающий поверхностно-активными свойствами.

При этерификации избытком метилового спирта смеси жирных и смоляных кислот в присутствии кислотного катализатора смоляные кислоты не претерпевают заметных изменений, а выход эфиров жирных кислот составляет 99,5 %. Реакционную смесь нейтрализуют водным раствором КОН, то-

гда полученные эфиры отличаются высокой чистотой. Полученный водный раствор калиевых солей смоляных кислот можно использовать как эффективный эмульгатор для технических целей.

Жирные и смоляные кислоты ДТМ после диспропорционирования и обработки альдегидами превращаются в эмульгатор, способствующий получению стабильного латекса с глобулами больших размеров. Другой способ получения эмульгаторов для синтетического каучука заключается в диспропорционировании таллового масла в присутствии I_2 с последующей обработкой BF_3 и фракционной разгонкой полученного продукта.

Легкое талловое масло

Легкое талловое масло (ЛТМ) – начальная фракция разгонки (нейтральные летучие вещества и летучие жирные кислоты, главным образом – пальмитиновая). По внешнему виду представляет маслянистую жидкость различных оттенков коричневого цвета (от светлых до темных), не растворимую в воде, но растворимую в органических растворителях.

Нейтральные вещества ЛТМ в основном состоят из неомыляемых соединений, в число которых входят: углеводород ретен (продукт декарбоксилирования смоляных кислот), терпеновые соединения (альфа- и бетанины, камфен, лимонен, п-цимол, альфа-терпинеол), альдегиды, спирты, фенолы, енолы. Нейтральные вещества ЛТМ имеют среднюю молекулярную массу 250-270 и летучесть, близкую к летучести жирных кислот C_{16} . Массовая доля, %, жирных кислот: лауриновая 0,8-1,5; миристиновая 0,5-2,4; пентадекановая 2,1-13,1; пальмитиновая 6,6-35,7; маргариновая 2,9-13,1; стеариновая 0,2-1,1; олеиновая 3,2-21,0; изолинолевая 0-11,9; линолевая 11,2-33,7; октадекадиеновая и октадекатриеновая 4,9-6,5; есть также капроновая и изомасляная кислоты.

Легкое талловое масло можно использовать в качестве пеногасителя (в металлургии), деэмульгатора, для производства стеариновой кислоты, технологических смазок для обработки металлов давлением, а также как добавку в черный щелок для интенсификации выделения сульфатного мыла. ЛТМ может служить исходным продуктом для синтеза флотореагентов для

цветных металлов и минеральных удобрений и селективным экстрагентом для извлечения меди из растворов кучного выщелачивания, а также извлечения никеля и кобальта из кислых сред.

Из ЛТМ и концентратов нейтральных веществ можно получать искусственные воски. Для получения проклеивающей композиции для бумаги действуют на неомыляемые составляющие легкого таллового масла при нагревании до 140-160 °С одно- или многоосновными алифатическими кислотами, эфирами или ангидридами или их производными (акриловая, кротоновая, фумаровая, малеиновая, лимонная кислоты).

ЛТМ можно подвергнуть дополнительной ректификации для выделения жирных кислот. Сложные эфиры ЛТМ могут быть использованы в качестве смазочных масел для текстильной промышленности, мягчителей каучука и синтетических материалов.

Талловый пек

Талловый пек – остаток от дистилляции таллового масла, содержит нейтральные вещества, димеры жирных кислот, сложные эфиры кислот, лактоны, оксикислоты. Все эти вещества имеют высокие температуры кипения и плавления, поэтому температура размягчения близка к 20 °С.

Талловый пек – полутвердое вещество, содержащее (в %) нейтральные вещества 40-50 (из них – связанных кислот 15-20, неомыляемых веществ (высшие спирты и стерины) 25-35); свободные кислоты 40-50; минеральные вещества 0,9-1,2; инкрустирующие вещества 1,5-2,0. Состав и свойства его зависят от состава исходного таллового масла и технологии его переработки.

По установленному групповому составу талловый пек может быть сырьем для получения таллового клея в производстве бумаги, талловых стеринов и алифатических спиртов. Талловый пек может после модификации серой и октофором N использоваться в качестве проклеивающего средства для темных сортов бумаги и картона.

Он используется в дорожном строительстве для приготовления асфальтовой смеси. Разработан ряд продуктов, применяемых в рецептуре ка-

мерных резин, а также средства для повышения клейкости. Потенциальным потребителем таллового пека является промышленность стройматериалов (вспучивающая добавка в производстве керамзита, пластифицирующая и воздухововлекающая добавка в производстве пенобетона).

Талловый пек может служить источником β -ситостерина для фармацевтической промышленности. Содержание фитостерина в пеке при соответственно проведенной дистилляции может достигать 14 %.

Для выделения стеринов из таллового пека и других продуктов растительного и животного происхождения с низким содержанием сложных эфиров гидростеринов (менее 0,05 %) предложено этерифицировать талловое масло, а затем талловый пек подвергать алкоголизу.

В настоящее время пек в основном сжигается.

Переработка таллового масла из древесины лиственных пород

Ректификация такого таллового масла приводит к повышенному выходу таллового пека и непроизводительному использованию технологического оборудования.

Такое талловое масло после облагораживания и разделения на компоненты перспективно использовать в качестве флотореагента в горнообогатительной промышленности, для получения эмульсолов и смазочно-охлаждающих жидкостей в металлургии и машиностроении, в производстве сверхтвердых древесных плит и для получения бурильных растворов.

Получение моющих средств на основе талловых продуктов

Талловое масло применяется также для получения моющих, очищающих и эмульгирующих средств. При этом применяется сырое талловое масло, богатое смоляными кислотами, дистиллированное талловое масло или талловые жирные кислоты, полученные современными способами, содержащие менее 2 % смоляных кислот и неомыляемых. Последний продукт очень близок к кислотам соевого масла, широко используемым для изготовления мыл.

Мыла из сырого таллового масла пенятся не очень сильно, но они обладают исключительной способностью растворять масла, жиры, дёготь и углеводороды, и поэтому особенно пригодны для производства промышленных мыл.

Дистиллированное талловое масло дает гораздо лучшие мыла. Мыла на основе высококачественных жирных кислот таллового масла мягкие, даже пастообразные. Для их отверждения требуются наполнители. Поэтому при получении твёрдых мыл добавка талловых продуктов не должна превышать 20-25 %, а для туалетных мыл – 12 %.

Для предотвращения потемнения мыл при хранении добавляют фосфат натрия. Высокое содержание нейтральных веществ снижает качество талловых мыл. Мыла из натуральных масел всё же лучше.

Одно из преимуществ талловых продуктов в производстве мыла по сравнению с растительными маслами заключается в том, что они очень легко омыляются при низких температурах, а благодаря дозированному прибавлению щелочи не требуется высаливания.

Промышленные средства очистки наряду с мылами содержат другие добавки, которые усиливают действие мыла. Такого рода средства служат для обезжиривания металлов, текстиля, дерева и других материалов. В простейшем случае талловое мыло смешивается с небольшим количеством растворителя жира и фенола, со смоляной кислотой, сосновым маслом, силикатами, фосфатами щелочных металлов, винной и лимонной кислотами. Эмульсия для очистки может содержать вместо щелочных мыл соли триэтаноламина и таллового масла.

Получены ПАВ на основе абиетиновой кислоты и дистиллированного таллового масла. В качестве гидрофильных компонентов используются аминокислоты, пептиды и сахароза. Полученные ПАВ обладают хорошими поверхностно-активными, смачивающими, эмульгирующими и моющими свойствами.

Предложено моющее средство для очистки твердой поверхности, обладающее хорошей моющей способностью и пониженной пожароопасностью и состоящее из следующих компонентов, %: жирная ненасыщенная

кислота 0,05-1; 25 % водный раствор аммиака или каустическая сода 0,4-1; углеводородный растворитель 1,0-40; талловое масло 0,05-1; этилацетат 1,0-5; вода – остальное.

Талловое масло высшего сорта может быть использовано для получения жидкого туалетного мыла (шампуней). В патентной литературе описана следующая композиция (в массовых частях): талловое масло 54,7, ацилизотионат натрия (мягкое ПАВ) 35,3, натрийкарбоксиметилцеллюлоза 2,0, метасиликат натрия 1,0, вода – до 100.

Методы анализа талловых продуктов

Следует напомнить, что в результате унификации нормативно-технических документов многочисленные ГОСТы на химическую посуду были заменены единым стандартом 25336-82 «Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры» в части типов, основных параметров и размеров, ссылка на который и приводится при описании требуемого оборудования.

Допускается применение других аппаратуры, средств измерения, лабораторной посуды и реактивов, по классу точности и качеству не ниже предусмотренных установленными стандартами.

Определение содержания общей щелочи в сульфатном мыле

Применяемые реактивы, аппаратура и посуда

Кислота серная по ГОСТ 4204-77;

гидроксид калия (калия гидрат окиси, кали едкое) КОН по ГОСТ 4203-65 или гидроксид натрия (гидрат окиси натрия, едкий натр) NaOH по ГОСТ 4328-77;

раствор 0,5 моль/дм³ КОН или NaOH в этиловом спирте;

спирт этиловый технический (гидролизный) по ГОСТ 17299-71;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;

фенолфталеин (индикатор) по ГОСТ 5850-72, 1 %-й спиртовой раствор;

колбы стеклянные конические Кн-1-250-29/32 ГОСТ 25336-82;

воронка В-75-110-ХС ГОСТ 25336-82;

фильтры стеклянные ВФ-1-32 ПОР 100 ТХС ГОСТ 25336-82;
бюретка 1-2-2-50-0,1 ГОСТ 29251-91.

Проведение анализа

Навеску мыла 10 г с точностью до 0,01 г в колбе растворяют при взбалтывании в 100 см³ теплой дистиллированной воды (60 °С). После растворения мыла и охлаждения до комнатной температуры в колбу с мыльным раствором добавляют 50 см³ раствора серной кислоты концентрацией 0,25 моль/дм³. Выделенное талловое масло-сырец и примеси отфильтровывают, промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции.

Фильтрат и промывные воды соединяют вместе и титруют раствором щелочи в присутствии индикатора фенолфталеина до появления розовой окраски.

Обработка результатов анализа

Содержание общей щелочи вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(50-a) \cdot A}{m}, \%,$$

где a – объем раствора щелочи (0,5 моль/дм³), израсходованного на титрование, см³;

50 – объем раствора серной кислоты концентрацией 0,25 моль/дм³, см³;

A – масса гидроксида щелочного металла, содержащегося в 1 см³ точно 0,5 моль/дм³ спиртового раствора щелочи (для NaOH $A=19,998$, для KOH $A=28,053$),

m – масса навески сырого сульфатного мыла, г.

Расхождения между параллельными определениями не должны превышать 0,5 % абс.

Определение неомыляемых веществ (по ГОСТ 50482-93)

Под неомыляемыми веществами подразумеваются вещества, которые не реагируют с едкими щелочами в условиях, при которых производится омыление, и извлекаются петролевым или серным эфиром из омыленного жира. Неомыляемые вещества не растворимы в воде.

К группе неомыляемых веществ относятся стерилы, высокомолекулярные спирты, углеводороды, некоторые красящие вещества, а также другие специфические сопутствующие вещества.

Применяемые реактивы, аппаратура и посуда

Калия гидроксид по ГОСТ 24363-80, ч.д.а., спиртовой раствор концентрацией 1 моль/дм³ и водный раствор с массовой долей 3-5 %;

эфир петролейный (фракция, выкипающая при температуре 35-60 °С) по ТУ 6-02-1244-83 или иной действующей нормативно-технической документации;

эфир этиловый очищенный или медицинский по ОСТ 84006-86;

спирт этиловый технический по ГОСТ 17299-78 или по ГОСТ 18300-87, с массовой долей 95 % и водный раствор с массовой долей 50%;

фенолфталеин по ТУ 6-09-536-87, спиртовой раствор с массовой долей 1 %;

ацетон по ГОСТ 2603-79 или ГОСТ 2768-84;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;

весы лабораторные по ГОСТ 24104-88 или 24104-2001 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г;

шкаф сушильный по ГОСТ 7365-55 с терморегулятором, обеспечивающим погрешность поддержания температуры не более 3 °С, или аппарат для высушивания в вакууме;

баня водяная на 1 л;

колбы стеклянные конические Кн-1-250-29/32 по ГОСТ 25336-82;

холодильники ХПТ-2-600-29/32 ТС по ГОСТ 25336-82;

воронки делительные ВД –1(3)– 250 (500, 1000)–ХС по ГОСТ 25336-82;

цилиндры 1(3)– 25(50, 100)–1(2) ГОСТ 1770-74;

воронки В-56-80-ХС, В-75-110-ХС, В-100-150-ХС ГОСТ 25336-82;

эксикатор 2-140 по ГОСТ 25336-82;

бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026-76;

стеклянные шарики или кусочки пемзы.

Проведение анализа

Пробу испытуемого масла хорошо перемешивают и перед проведением испытания фильтруют.

В колбу для омыления отвешивают около 5 г масла или жирных кислот с точностью до 0,0005 г и приливают 50 см³ спиртового раствора гидроксида калия концентрации 1 моль/дм³ и добавляют несколько стеклянных шариков или кусочков пемзы, препятствующих бурному кипению. Колбу соединяют с обратным холодильником, ставят в кипящую водяную баню и кипятят в течение 1 ч, периодически встряхивая. После этого приливают 50 см³ воды и, если при этом жидкость мутнеет, проводят повторное кипячение.

Содержимое колбы охлаждают, количественно переносят в делительную воронку и ополаскивают колбу несколько раз петролейным эфиром (общий объем 50 см³).

Все промывные порции петролейного эфира переносят в ту же делительную воронку, сильно встряхивают ее в течение 1 мин, чтобы петролейный эфир тщательно смешался с раствором мыла. Смесь оставляют стоять до полного разделения ее на два слоя.

Мыльный раствор (нижний слой) сливают в другую делительную воронку, встряхивают с новой порцией (50 см³) петролейного эфира, дают отстояться, отделяют и экстрагируют мыльный раствор ещё раз 50 см³ петролейного эфира. Для того чтобы избежать образования эмульсии, добавляют небольшое количество спирта или хлористого натрия, или 2-3 капли 3-5 %-го раствора КОН.

Соединенные в первой делительной воронке эфирные вытяжки сначала промывают не менее 3 раз порциями по 25 см³ 50 %-м спиртом до тех пор, пока фенолфталеин не перестанет давать красного окрашивания промывной жидкости (предварительно разбавленной двойным - тройным объемом воды).

Промытую эфирную вытяжку количественно переносят в предварительно высушенную и взвешенную (с точностью до четвертого десятичного знака) колбу. Воронку промывают 15 см³ петролейного эфира, который со-

единяют с экстрактом. Петролейный эфир отгоняют на водяной бане, колбу охлаждают и к полученному остатку добавляют 5 см³ ацетона, который затем отгоняют на водяной бане.

Колбу с остатком неомыляемых веществ сушат в течение 1 ч в сушильном шкафу при (103±2) °С. При этом колба должна быть расположена почти горизонтально. Затем ее охлаждают в эксикаторе и взвешивают (с точностью до четвертого десятичного знака).

Высушивание повторяют (длительность повторной сушки 15 мин) до тех пор, пока разница между результатами последних взвешиваний будет меньше 0,0015 г.

Затем остаток растворяют в 4 см³ этилового эфира, добавляют 20 см³ этилового спирта (нейтрализованного до слабо-розовой окраски по фенол-фталеину) и титруют из бюретки спиртовым раствором гидроокиси калия концентрации 0,1 моль/дм³ до слабо-розовой окраски. Определяют массу свободных жирных кислот в пересчете на олеиновую кислоту и вносят соответствующую поправку в найденную массу высушенного остатка.

Параллельно проводят контрольный опыт в тех же условиях и с теми же количествами реактивов без добавления анализируемого продукта. Контрольный опыт проводят для каждой новой партии реактивов.

Обработка результатов анализа

Массовую долю неомыляемых веществ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(m_1 - m_2 - m_3) \cdot 100}{m}, \%,$$

где m - масса навески, г;

m_1 - масса остатка после высушивания, г;

m_2 - масса остатка, полученного в результате контрольного опыта;

m_3 - масса свободных жирных кислот в пересчете на олеиновую кислоту, найденная по формуле:

$$m_3 = 0,028 V,$$

где 0,028 – масса олеиновой кислоты, соответствующая 1 см³ раствора гидроксида калия концентрации точно 0,1 моль/дм³, г;

V – объем раствора гидроксида калия, израсходованного на титрование остатка неомыляемых веществ, см³.

Конечный результат выражается как среднее арифметическое двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не превышает 0,4 %. Абсолютное допускаемое расхождение при межлабораторном контроле не должно превышать 1,3 % при доверительной вероятности 0,95.

Определение массовой доли суммы жирных, смоляных кислот и нейтральных веществ (по ТУ 13-0281078-119-89)

Применяемые реактивы, аппаратура и посуда

Кислота серная по ГОСТ 4204-77, водный раствор с массовой долей кислоты 20%;

эфир этиловый очищенный или медицинский по ОСТ 84006-86;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;

метиловый оранжевый (индикатор) по ТУ 6-09-5171-84, водный раствор с массовой долей индикатора 1 %;

стакан В-1-250-ХС ГОСТ 25336-82;

цилиндры 1(3)-5-1, 1(3)-10-1, 1(3)-100-2 по ГОСТ 1770-74;

эксикатор 2-140 ГОСТ 25336-82 с плавленым хлористым кальцием;

холодильники ХПТ-2-600-29/32 ТС ГОСТ 25336-82;

воронка делительная ВД-1(3)-500-ХС ГОСТ 25336-82;

колба стеклянная коническая Кн-1-250-29/32 ГОСТ 25336-82;

баня водяная на 1 л;

весы лабораторные по ГОСТ 24104-88 или 24104-2001 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания до 200 (500) г;

шкаф сушильный лабораторный, обеспечивающий температуру до 105 °С.

Проведение анализа

2 г сырого таллового масла взвешивают в стакане (результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака) и растворяют в 100 см³ этилового эфира. Полученный раствор количественно пере-

носят в делительную воронку, добавляют 1 см³ раствора серной кислоты, 50 см³ дистиллированной воды и перемешивают.

После отстаивания водный слой отделяют от эфирного и два-три раза экстрагируют этиловым эфиром (по 50 см³). Эфирный раствор промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу, осторожно сливают во взвешенную коническую колбу, соединяют колбу с холодильником, отгоняют эфир на водяной бане и остаток сушат до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105-110 °С.

Перед каждым взвешиванием колбу охлаждают в эксикаторе до (20±5)° С.

Обработка результатов анализа

Массовую долю суммы жирных, смоляных кислот и нейтральных веществ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \%,$$

где m_1 - масса остатка после высушивания, г;

m - масса навески анализируемого продукта, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми при доверительной вероятности 0,95 не должно превышать 0,5 %.

Определение массовой доли оксикислот в талловых продуктах

Метод основан на осаждении и коагуляции оксикислот в петролейном эфире и растворимости оксикислот в ацетоне.

Применяемые реактивы, аппаратура и посуда

Эфир петролейный по ТУ 6-02-1244-83 или иной действующей нормативно-технической документации;

ацетон, ч.д.а., по ГОСТ 2603-79;

стакан В-1-600(800)-ТХС ГОСТ 25336-82;

воронка В-75-110-ХС ГОСТ 25336-82;

колбы стеклянные конические Кн-1-250-29/32 и Кн-1-500-29/32 ГОСТ 25336-82;
весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, погрешностью измерения не более 0,0002 г;
цилиндры 1(3)–50–2 и 1(3)–250–2 ГОСТ 1770-74;
бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026-76;
баня водяная объемом 1 л;
шкаф сушильный с естественной или искусственной циркуляцией воздуха и автоматическим регулированием температуры;
эксикатор 2-190 ГОСТ 25336-82;
секундомер.

Проведение анализа

2 г вещества взвешивают в химическом стакане и поглощают теплым петролейным эфиром в объеме 200 см³. Оксикислоты коагулируются. Затем содержимое фильтруют через бумажный фильтр. Осадок на фильтре тщательно промывают петролейным эфиром до исчезновения окрашивания. После просушивания фильтра на воздухе осадок растворяют в ацетоне, который собирают в коническую колбу, доведенную до постоянного веса. Затем ацетон отгоняют и осадок просушивают в сушильном шкафу при температуре 80 °С в течение 15 мин. После охлаждения в эксикаторе колбу взвешивают.

Обработка результатов анализа

Массовую долю оксикислот вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \%,$$

где m_1 - масса оксикислот в колбе, г;

m - масса навески анализируемого продукта, г.

За окончательный результат испытания принимают среднее арифметическое двух параллельных определений. Расхождения между параллельными измерениями при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать 1 %.

Определение содержания кислот методом высокочастотного титрования

Этот метод обеспечивает возможность определения содержания в мыле собственно жирных и смоляных кислот, в то время как другими методами наряду с кислотами определяют и другие эфирорастворимые компоненты (неомыляемые вещества в виде спиртов, альдегидов, кетонов, углеводов и др.).

Метод основан на титриметрическом определении расхода минеральной кислоты на нейтрализацию свободных гидроксида натрия, карбоната и бикарбоната натрия и разложения мыла с пересчетом расхода минеральной кислоты на жирные кислоты по условно принятой или параллельно определенной молекулярной массе последних.

Применяемые реактивы, аппаратура и посуда

Соляная кислота HCl по ГОСТ 857-95;

колбы стеклянные конические Кн-1-100-29/32 по ГОСТ 25336-82;

колба 2-200-2 ГОСТ 1770-74;

пипетка 1-1-1-25 ГОСТ 29227-91;

весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, погрешностью измерения не более 0,0002 г;

баня водяная на 1 л;

прибор для высокочастотного титрования.

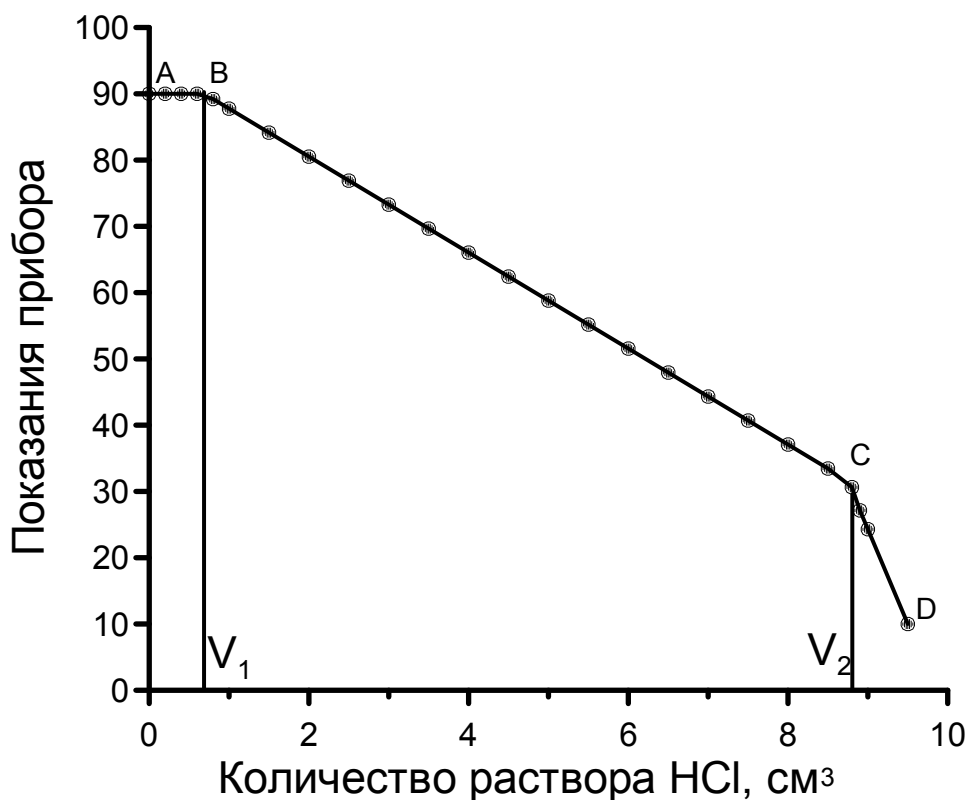
Проведение анализа

Пробу 2,0-2,5 г отвешивают с точностью до 0,0002 г в колбу, добавляют 30 см³ воды и при нагревании на водяной бане и перемешивании растворяют мыло. Раствор количественно переносят в мерную колбу на 200 см³, добавляют воду до метки и тщательно перемешивают.

Отбирают пипеткой 20 см³ раствора, помещают его в стакан осцилло-титратора и устанавливают в ячейку прибора для высокочастотного титрования. В стакан добавляют воды столько, чтобы уровень раствора был на 5 мм выше верхнего кольцеобразного электрода.

Титрование раствора проводят водным раствором (0,1 моль/дм³) соляной кислоты, снимая показания прибора после добавления из бюретки по

0,5 см³ раствора кислоты. По полученным данным строят кривые титрования (рис.) и устанавливают отдельно расход кислоты на нейтрализацию щелочей V_1 и на разложение мыла и нейтрализацию щелочей V_2 (суммарный).



Кривая высокочастотного титрования.

Обработка результатов анализа

Массовую долю жирных и смоляных кислот (в % олеиновой кислоты) рассчитывают по формуле

$$X = \frac{0,0282 \cdot 10 \cdot (V_2 - V_1) \cdot K \cdot 100}{m} = \frac{28,2 \cdot (V_2 - V_1) \cdot K}{m}, \%$$

где 0,0282 — титр раствора соляной кислоты 0,1 моль/дм³ по олеиновой кислоте, г/см³;

K — поправка к титру кислоты;

10 — коэффициент, учитывающий, что из 200 см³ анализируемого раствора мыла на титрование взято только 20 см³;

m — масса пробы мыла для анализа, г.

Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 0,60 %.

Определение массовой доли минеральных кислот в талловом масле-сырце

Метод основан на титровании воды, собранной после промывки таллового масла, содержащей минеральную кислоту.

Применяемые реактивы, аппаратура и посуда

Гидроксид натрия (гидрат окиси натрия, едкий натр) по ГОСТ 4328-77, раствор молярной концентрации $C(\text{NaOH}) = 0,01$ моль/дм³ (0,01 н);

вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;

индикатор метиловый оранжевый по ТУ 6-09-5171-84, раствор с массовой долей 1 %;

универсальная индикаторная бумага;

бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026-76;

термометр ТЛ-2 № 2;

секундомер;

колбы стеклянные конические Кн-1-250-29/32 по ГОСТ 25336-82,

стаканы В-1-50(150, 250)-ТХС ГОСТ 25336-82;

бюретка 1-2-2-50-0,1 ГОСТ 29251-91;

воронка делительная ВД-1(3)-1000-ХС ГОСТ 25336-82;

пробирка П1-16-150 ХС ГОСТ 25336-82;

весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 500 г, погрешностью измерения не более 0,02 г.

Проведение анализа

100 г таллового масла взвешивают в стакане вместимостью 250 см³, нагревают до температуры от 80 до 85 °С. Затем добавляют 50 см³ горячей дистиллированной воды. Тщательно перемешивают масло с водой при нагревании в течение 5 минут. Затем смесь переносят в делительную воронку для разделения фаз, дают отстояться, переносят водную фазу в сухой химический стакан вместимостью 150 см³. Масляная фаза еще раз промывается 50 см³ горячей воды. После отстоя смеси водную фазу переливают в стакан на 150 см³, в котором уже содержится первая доля воды. Для удаления следов масла воду пропускают через фильтр. Отсутствие масла очень важно, так как в противном случае оно титруется в

виде жирной кислоты, что приводит к неправильным результатам анализа. Отфильтрованную воду собирают в сухой и чистой колбе. Добавляют от 3 до 5 капель метилового оранжевого и титруют раствором гидроксида натрия до желтого изменения окраски. Если же при добавлении метилового оранжевого в промывные воды цвет раствора останется желтым, то необходимо определить pH по универсальной индикаторной бумаге или на pH-метре.

Обработка результатов анализа

Массовую долю минеральной кислоты вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \cdot 100 \cdot 0,00049}{m}, \%,$$

где V - объем раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³, израсходованный на титрование, см³;

m - масса навески, г;

0,00049 - масса серной кислоты, соответствующая точно 1 см³ раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией 0,01 моль/дм³, г.

Определение массовой доли смоляных кислот (по ТУ 13-0281078-119-89)

Применяемые реактивы, аппаратура и посуда

Метанол-яд технический ГОСТ 2222-78;

α -нафтолфталейн (индикатор), спиртовой раствор с массовой долей α -нафтолфталейна 1 %.

n -толуолсульфокислота или бензолсульфокислота, раствор в метаноле с массовой долей кислоты 20 %;

гидроксид калия (калия гидрат окиси, кали едкое) КОН по ГОСТ 4203-65 или гидроксид натрия (гидрат окиси натрия, едкий натр) NaOH по ГОСТ 4328-77;

водный раствор 0,5 моль/дм³ КОН или NaOH;

колбы стеклянные конические Кн-1-250-29/32 по ГОСТ 25336-82;

цилиндр 1(3)-25-1 ГОСТ 1770-74;

холодильник ХСН-10 ХС ГОСТ 25336-82;

бюретка 1-2-2-50-0,1 ГОСТ 29251-91;

пипетка 1-2-1-5 ГОСТ 29227-91;

плитка электрическая с закрытой спиралью;

термометр по ГОСТ 215-73, с пределами измерения температур (0-100) ° С, с ценой деления 1 °С;

весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, погрешностью измерения не более 0,0002 г;

часы песочные на 5 минут или секундомер механический.

Проведение анализа

2 г сырого таллового масла взвешивают точно до 0,0002 г и растворяют в 20 см³ метанола. Затем добавляют 2 см³ раствора п-толуолсульфокислоты или бензолсульфокислоты. К колбе присоединяют обратный холодильник и кипятят 5 мин (для ЖКТМ – 20 мин), после чего охлаждают содержимое колбы до температуры (25±10)°С и титруют раствором щелочи в присутствии 4 капель раствора α-нафтолфалеина.

Одновременно проводят контрольный опыт с теми же количествами реактивов, но без анализируемого продукта.

Обработка результатов анализа

Массовую долю смоляных кислот вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 100 \cdot K}{6,62 \cdot m}, \%,$$

где 6,62 - объем раствора щелочи, необходимого для титрования 1 г смоляных кислот, см³;

V_1 - объем раствора щелочи, израсходованного на титрование в основном опыте, см³;

V_2 - объем раствора щелочи, израсходованного на титрование в контрольном опыте, см³;

m - масса анализируемого продукта, г;

K - поправочный коэффициент.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допустимое расхождение между которыми при доверительной вероятности 0,95 не должно превышать 1 %.

Определение массовой доли лигнина и механических примесей (по ТУ 13-0281078-119-89)

Применяемые реактивы, аппаратура и посуда

Бензол по ГОСТ 5955-75;

спирт этиловый технический (гидролизный) по ГОСТ 17299-71 или спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 16300-71;

кислота азотная по ГОСТ 4461-77;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;

фильтры стеклянные ВФ-1-32 ПОР 40 ТХС по ГОСТ 25336-82;

колбы с тубусом 2-500-29/32 и 2-2000-29/32 ГОСТ 25336-82;

стакан Н-2-250-ТХС ГОСТ 25336-82;

воронка Бюхнера 3 ГОСТ 9147-80;

колба стеклянная коническая Кн-1-500-29/32 по ГОСТ 25336-82;

цилиндры 1(3)-25-1 и 1-250-2 ГОСТ 1770-74;

эксикатор 2-190 ГОСТ 25336-82 с плавленым хлористым кальцием;

палочка стеклянная;

чашка ЧВП-2-100 ГОСТ 25336-82;

весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, погрешностью измерения не более 0,0002 г;

весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 500 г, погрешностью измерения не более 0,0002 г;

печь муфельная;

милливольтметр по ГОСТ 9736-80, с пределами измерения температур (0-1000)°С, градуировка ХА;

преобразователь термоэлектрический по ГОСТ 8044-84, с пределами измерения температур (0-1000) °С, градуировка ХА;

термометр по ГОСТ 215-73, с пределами измерения температур (0-100) °С, с ценой деления 1 °С;

насос вакуумный или водоструйный по ГОСТ 25336—82;
линейка математическая по ГОСТ 427-75, с ценой деления 0,1 см;
шкаф сушильный лабораторный, обеспечивающий температуру до 105 °С.

Приготовление асбестовой прокладки

Асбест прокаливают в муфельной печи в фарфоровой чашке при (500 ± 25) °С в течение 2 ч.

После охлаждения асбест переносят в воронку Бюхнера и промывают 500 см³ горячей (5-60 °С) дистиллированной воды с помощью вакуумного или водоструйного насоса. Очищенный таким образом асбест хранят в склянке с притертой пробкой под слоем воды. Прокладку готовят следующим образом. На стеклянный фильтр, подсоединенный к колбе с тубусом, наливают приготовленную асбестовую массу. С помощью вакуумного или водоструйного насоса отфильтровывают воду, придавливая асбест стеклянной палочкой, и добавляют асбестовую массу в процессе уплотнения до образования асбестовой прокладки толщиной $(0,5 \pm 0,1)$ см.

Для более быстрого просушивания асбестовую прокладку промывают спиртом, затем стеклянный фильтр сушат до постоянной массы при 85-90 °С. Перед каждым взвешиванием фильтр охлаждают в эксикаторе до (20 ± 5) °С.

Результаты взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака.

Асбестовая прокладка предназначена для однократного применения.

Проведение анализа

2,5 г сырого таллового масла взвешивают в конической колбе (результат взвешивания записывают с точностью до второго десятичного знака), приливают 25 см³ бензола, закрывают пробкой и встряхивают.

После отстаивания в течение 1 ч раствор пропускают через фильтр с асбестовой прокладкой, вначале основную часть верхнего слоя растворителя, затем количественно переносят на фильтр отстоявшуюся массу. Осадок на фильтре 3 раза промывают бензолом, расходуя каждый раз около 25 см³. Фильтр с промытым осадком сушат при температуре 85-90 °С до постоянной массы. Результаты взвешивания записывают с точностью до четвертого

десятичного знака. Перед каждым взвешиванием фильтр охлаждают в эксикаторе до $(25 \pm 5)^\circ\text{C}$.

Для очистки использованного фильтра его кипятят в стакане с концентрированной азотной кислотой в течение 30-40 мин, затем – в дистиллированной воде в течение 40-60 мин.

Обработка результатов анализа

Массовую долю лигнина и механических примесей вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \%,$$

где m_1 - масса осадка на фильтре, г;

m - масса анализируемого продукта, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми при доверительной вероятности 0,95 не должно превышать 0,2 %.

Определение содержания воды азеотропной отгонкой с органическим растворителем (по ГОСТ 16399-70)

Применяемые реактивы, аппаратура и посуда

Растворители: скипидар экстракционный с температурой начала кипения не ниже 153°C (для определения содержания воды в сосновом пневом осмоле), скипидар живичный по ГОСТ 1571-82, ксилол чистый каменноугольный по ГОСТ 9949-76, бензин-растворитель для резиновой промышленности по ТУ 38.401-67-108-92, толуол по ГОСТ 5789-78;

аппарат для определения количественного содержания воды по ГОСТ 1594-69, при этом к аппарату допускается применять колбу К-1-250-29/32 по ГОСТ 25336-82, а также медную или другую металлическую колбу вместимостью не менее 250 см^3 ;

весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 500 г, погрешностью измерения не более 0,0002 г;

колбонагреватель, электрическая плитка с закрытой спиралью или песчаная баня;

пемза, неглазурованный фаянс (фарфор) или запаянные с одного конца стеклянные капилляры;

палочка стеклянная длиной около 500 мм с резиновым наконечником или металлическая проволока такой же длины с утолщением на конце;

Проведение анализа

50 г анализируемого продукта взвешивают с точностью до второго десятичного знака и помещают в колбу аппарата. Приливают 100 см³ растворителя. Для обеспечения равномерного кипения в колбу помещают кусочки пемзы, неглазурованного фаянса (фарфора) или запаянные с одного конца стеклянные капилляры. Содержимое колбы нагревают до кипения. Дальнейший нагрев проводят так, чтобы в приемник-ловушку отгонялось 2-4 капли в секунду. Если в трубке холодильника в конце перегонки задержатся капли дистиллята, их переводят в приемник-ловушку непродолжительным, более сильным нагреванием или с помощью стеклянной палочки с резиновым наконечником, или металлической проволокой. Отгонку прекращают, когда объем воды в приемнике-ловушке перестанет увеличиваться, но не менее чем через 45 мин.

Объем воды отсчитывают после того, как приемник-ловушка и собранная в нем жидкость примут температуру окружающего воздуха.

Обработка результатов анализа

Массовую долю воды вычисляют по формуле

$$X = \frac{V \cdot 100 \cdot d_{H_2O}}{m}, \%,$$

где V - объем отогнанной воды, см³;

m - масса навески анализируемого продукта, г;

d_{H_2O} - плотность воды при температуре определения, г/см³.

Объем воды в приемнике-ловушке равный 0,03 см³ и меньше считается следами. За отсутствие воды в анализируемом продукте принимают отсутствие видимых капель в нижней части приемника-ловушки.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений. Допускаемые расхождения между результатами па-

параллельных определений при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать величин, указанных в табл. 1:

Таблица 1

Требования к точности определения содержания воды

Масса навески, г	Массовая доля воды, %	Допустимые расхождения, %
50	От 0,06 до 0,6	0,06
	Свыше 0,6 до 2	0,2
	Свыше 2 до 20	0,4
20	От 0,15 до 1,5	0,15
	Свыше 1,5 до 5	0,5
	Свыше 5 до 50	1,0

**Определение внешнего вида и цвета канифоли
(по ГОСТ 17823.4-80)**

Внешний вид и цвет канифоли определяют визуально в естественном проходящем свете. Для определения цвета анализируемый образец сравнивают со шкалой цветности, состоящей из двенадцати образцов.

Применяемые реактивы, аппаратура и посуда

Шкала цвета, состоящая из двенадцати цветных стеклянных образцов, имитирующих цвет канифоли и обозначенных буквами X, WW, Wg, N, M, K, I, H, G, F, E, D, изготовленная по нормативно-технической документации; стакан Н–2–50–ТХС ГОСТ 25336-82;

шкаф сушильный лабораторный с автоматическим регулированием температуры;

источник света типа Д по ГОСТ 7721 или типа ЛД, или ЛДЦ любой мощности по ГОСТ 6825;

линейка измерительная.

Проведение анализа

Анализируемый образец для определения цвета прозрачной канифоли готовят следующим образом: нагретым ножом вырезают кубик длиной ребра 22 мм. Две параллельные плоскости кубика оплавливают, прикладывая к ним нагретое лезвие ножа. Для приготовления анализируемого образца непрозрачной канифоли применяют только метод заливки: отколотые куски помещают в стеклянный стакан диаметром 40 и высотой 60 мм.

Стакан с канифолью помещают в сушильный шкаф и выдерживают при $(135 \pm 5)^\circ\text{C}$ не более 30 мин до получения прозрачного расплавленного продукта. Из плотной бумаги склеивают форму кубика без дна и крышки длиной ребра 22 мм. Допускается применять формовочный кубик, изготовленный из полированной стали. Для изготовления форм допускается использование других материалов, в этом случае поверхности формы, соприкасающиеся с продуктом, должны быть хромированными или никелированными. Форму ставят на стеклянную пластинку, посыпанную тальком, и наливают в нее с избытком расплавленную канифоль. После остывания канифоли нагретым ножом срезают ее излишек, выступающий из формы. Образец оплавливают или полируют с этиловым спиртом.

Расстояние между двумя параллельными гранями образца, через которые при сравнении проходит пучок света, должно быть $(22,2 \pm 0,2)$ мм, между двумя другими гранями — не менее 17 мм. Для образцов, изготовленных методом заливки, расстояние от дна заливочной раковины до основания должно быть не менее 20 мм.

Интенсивность окраски анализируемого образца продукта определяют визуальным сравнением с образцами шкалы и обозначают буквой того образца, интенсивность окраски которого совпадает с окраской анализируемого образца.

Если интенсивность окраски анализируемого образца является промежуточной между двумя соседними образцами шкалы, то ее оценивают по интенсивности окраски более темного образца.

Определения проводят в дневном проходящем свете. В вечернее время в качестве источника освещения используют источник света любой из указанных выше.

Определение содержания механических примесей в канифоли

Применяемые реактивы, аппаратура и посуда

спирт этиловый ректификованный технический по ГОСТ 18300-72.

колбы стеклянные конические Кн-1-250-29/32 или Кн-1-100-29/32 по ГОСТ 25336-82;
тигель ТФ-40-ПОР 160(100) ТХС, или воронка ВФ-1-32-ПОР 100 ТХС ГОСТ 25336-82;
холодильник ХПТ 2-400-29/32 ХС ГОСТ 25336-82;
весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 500 г, погрешностью измерения не более 0,0002 г;
цилиндр 1–50–2 ГОСТ 1770-74;
шкаф сушильный лабораторный по ГОСТ 7365—55;
эксикатор 2-190 ГОСТ 25336-82;
баня водяная на 1 л.

Проведение анализа

Навеску 10 г канифоли взвешивают в конической колбе с точностью до второго десятичного знака, наливают 50 см³ этилового спирта, присоединяют обратный холодильник и нагревают до 35-45 °С на водяной бане до полного растворения канифоли. Затем раствор охлаждают до (25±10) °С и фильтруют через фильтрующий тигель, предварительно высушенный и взвешенный с точностью до 0,0002 г.

Оставшиеся в колбе нерастворимые примеси смывают в тигель 40 см³ этилового спирта. Остаток в тигле промывают 10 см³ этилового спирта; после этого тигель с остатком сушат в сушильном шкафу при 105-110 °С до постоянной массы и охлаждают в эксикаторе.

Тигель с высушенным остатком взвешивают с точностью до 0,0002 г.

Обработка результатов анализа

Содержание механических примесей вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \%,$$

где m – масса навески канифоли, г,

m_1 – масса высушенного остатка, г.

Допускаемые расхождения между результатами параллельных определений при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать величин 0,005 %.

Метод определения массовой доли золы в канифоли (по ТУ 13-4000177-01-83)

Применяемые реактивы, аппаратура и посуда

Тигель высокий 3 ГОСТ 9147—80 или тигель В-50 ГОСТ 19908-90;

Баня песочная, горелка газовая или плитка электрическая;

Печь муфельная;

Эксикатор 2-190 ГОСТ 25336-82 с хлористым кальцием;

весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, погрешностью измерения не более 0,0002 г.

Проведение анализа

Около 2 г канифоли взвешивают (результат записывают с точностью до четвертого десятичного знака) в предварительно прокаленном до постоянной массы тигле и постепенно нагревают на песочной бане, в небольшом пламени горелки или на электрической плитке до полного удаления летучих веществ.

Остаток в тигле прокаливают в муфельной печи при 700-800 °С до постоянной массы, после чего охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Обработка результатов анализа

Массовую долю золы вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \%,$$

где m – масса канифоли, г;

m_1 – масса остатка после прокаливания, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать 0,005 %.

Определение кислотного числа канифоли

Проведение анализа

Навеску приблизительно 2 г крупноизмельченной канифоли взвешивают с точностью до 0,0002 г и растворяют в 50 см³ этилового спирта в колбе с обратным холодильником при кипении на водяной бане.

После охлаждения раствор титруют спиртовым раствором едкого кали или едкого натра в присутствии фенолфталеина до не исчезающего розового окрашивания.

Обработка результатов анализа

Кислотное число вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V \cdot A \cdot k}{m}, \text{ мг КОН/г канифоли,}$$

где V – объем точно 0,5 моль/л спиртового раствора едкого кали или едкого натра, пошедший на титрование, см³;

A – масса гидроксида щелочного металла, содержащегося в 1 см³ точно 0,5 моль/дм³ спиртового раствора щелочи (для NaOH $A=19,998$, для КОН $A=28,053$);

k – фактор пересчета, для КОН $k=1$, для NaOH $k=1,403$

m – масса канифоли, г.

Определение содержания неомыляемых веществ в канифоли

Применяемые реактивы, аппаратура и посуда

Спирт этиловый, ректификованный технический по ГОСТ 18300—72, 50%-ный раствор;

бензин-растворитель для резиновой промышленности по ГОСТ 443—56, марки Бр—1 «Галоша» или марки Бр—2, фракция до 110°C, или эфир петролейный по ГОСТ 11992—66;

гидроксид калия (калия гидрат окиси, кали едкое) КОН по ГОСТ 4203-65, ч. д. а., спиртовой раствор 2 моль/дм³;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;

колбы стеклянные конические Кн-1-250-29/32 или Кн-1-100-29/32 по ГОСТ 25336-82;

холодильник ХПТ 2-400-29/32 ХС ГОСТ 25336-82;

воронка делительная ВД-1(3)–500–ХС ГОСТ 25336-82;

цилиндр 1(3)–50–2 ГОСТ 1770-74;

эксикатор 1-140 ГОСТ 25336-82;

баня водяная на 1 л;

весы лабораторные по ГОСТ 24104-88 или 24104-2001 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г;
баня песчаная.

Проведение анализа

Навеску 2 г измельченной канифоли взвешивают в колбе вместимостью 100 см³ с точностью до 0,0002 г и добавляют 25 см³ раствора едкого кали.

К колбе со щелочным раствором канифоли присоединяют обратный холодильник и кипятят раствор на водяной бане в течение 30 мин., после этого через трубку холодильника доливают 20 см³ воды и снова нагревают раствор на водяной бане в течение 15 мин.

Охлажденную смесь количественно переносят в делительную воронку, при этом колбу споласкивают 20 см³ 50 %-го этилового спирта, а затем 20 см³ растворителя (бензина или петролейного эфира). В ту же делительную воронку наливают 250 см³ растворителя и содержимое тщательно взбалтывают в течение 3 мин.

После отстаивания нижний щелочной слой сливают в колбу вместимостью 100 см³, а верхний слой промывают два раза по 50 см³ 50 %-м раствором этилового спирта, который каждый раз тщательно отделяют от верхнего слоя, содержащего неомыляемые вещества.

Раствор неомыляемых веществ сливают в сухую, взвешенную с точностью до 0,0002 г колбу вместимостью 250 см³.

Делительную воронку ополаскивают 20 см³ растворителя, который сливают в ту же колбу, присоединяя его к основному раствору с неомыляемыми веществами. Затем отгоняют растворитель: бензин на песчаной бане, а эфир на водяной бане.

В колбу добавляют 1-2 см³ этилового спирта и сушат в течение 1,5 ч в сушильном шкафу при 110-115 °С, после этого колбу охлаждают в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,0002 г. Сушку повторяют до тех пор пока уменьшение массы не будет превышать 0,003 г.

Обработка результатов анализа

Содержание неомыляемых веществ вычисляют по формуле:

$$X = \frac{m_1 \cdot 100}{m}, \%,$$

где m – масса канифоли, г;

m_1 – масса остатка после сушки, г.

Допускаемые расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать 0,3%.

Определение числа омыления канифоли

Проведение анализа

К раствору, в котором определялось кислотное число канифоли, добавляют раствор гидроксида калия концентрацией 0,5 моль/дм³ (30 см³) и нагревают с обратным холодильником на водяной бане в течение 30 мин. Избыток щелочи оттитровывается раствором соляной кислоты концентрацией 0,5 моль/дм³ в присутствии фенолфталеина.

Обработка результатов анализа

Число омыления вычисляют по формуле:

$$ЧО = \frac{V_0 \cdot 28,05}{m}, \text{ мг КОН/г,}$$

где V_0 – количество спиртового раствора щелочи, израсходованного на омыление, см³;

28,05 – масса КОН, содержащегося в 1 см³ точно 0,5 моль/дм³ спиртового раствора щелочи, г;

m – масса навески канифоли, г.

Разность между числом омыления и кислотным числом указывает на количество миллиграммов гидроксида калия, потребного на омыление связанных кислот в 1 г канифоли. Эту разность называют эфирным числом.

Определение кислотного числа (по ГОСТ 17823.1-72)

Кислотное число (к.ч.) — количество миллиграммов гидроксида калия, которое необходимо для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г анализируемого вещества.

Применяемые реактивы, аппаратура и посуда

Гидроксид калия (калия гидрат окиси, кали едкое) КОН по ГОСТ 4203-65 или гидроксид натрия (гидрат окиси натрия, едкий натр) NaOH по ГОСТ 4328-77;

водные или спиртовые растворы КОН или NaOH 0,03; 0,1; 0,2 и 0,5 моль/дм³;

кислота янтарная по ГОСТ 6341-75;

спирт этиловый технический (гидролизный) по ГОСТ 17299-71;

толуол по ГОСТ 5789-78, ГОСТ 9880-76 или ГОСТ 14710-78;

ксилол по ГОСТ 9949-76 или ГОСТ 9410-78;

бензол по ГОСТ 5955-75, ГОСТ 8448-78 или ГОСТ 9572-77;

α -нафтолфталеин, спиртовый раствор с массовой долей 0,1%;

вода дистиллированная, не содержащая углекислоты, приготовленная по ГОСТ 4517-87;

бюретки 1-2-2-25(50)-0,1 и 1-2-1-5(10)-0,02(0,05) ГОСТ 29251-91;

колба стеклянная коническая Кн-1-250-29/32 по ГОСТ 25336-82;

весы лабораторные по ГОСТ 24104-88 или 24104-2001 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 500 г.

Подготовка к анализу

В зависимости от растворимости продуктов применяют следующие растворители: дистиллированную воду, этиловый спирт, смесь этилового спирта и толуола (ксилола или бензола) в соотношении 1:4. Применяемый растворитель должен быть указан в стандартах и технических условиях, устанавливающих технические требования на лесохимические продукты.

Растворитель перед применением нейтрализуют раствором щелочи в присутствии α -нафтолфталеина до зеленой окраски.

Для установления концентрации раствора щелочи навеску янтарной кислоты, предварительно очищенную по ГОСТ 4919.2. взвешивают (с точностью до четвертого десятичного знака), помещают в коническую колбу вместимостью 250 см³ и растворяют в 20 см³ воды.

Навеску берут в количествах, указанных ниже: 0,05-0,06; 0,10-0,12; 0,20-0,25 или 0,40-0,50 г соответственно заданной концентрации раствора щелочи: 0,03; 0,1; 0,2 или 0,5 моль/дм³.

Содержимое колбы титруют раствором щелочи в присутствии 10 капель раствора α -нафтолфталейна до появления зеленой окраски.

Концентрацию раствора щелочи вычисляют по формуле

$$N = \frac{m}{0,05905 \cdot V}, \text{ г/см}^3,$$

где m – масса навески янтарной кислоты, г;

V – объем раствора щелочи, израсходованный на титрование, см³;

0,05905 – масса янтарной кислоты, соответствующая 1 см³ раствора щелочи концентрации точно 1 моль/дм³, г.

Концентрацию раствора щелочи определяют как среднее арифметическое четырех параллельных определений.

Проведение анализа

В коническую колбу для титрования вносят навеску анализируемого продукта. Величину навески и концентрацию раствора щелочи определяют по табл. 2, исходя из предполагаемого кислотного числа. Результаты взвешивания записывают с точностью до:

0,0005 г - для навесок массой от 0,5 до 1 г;

0,001 г - для навесок массой более 1 до 10 г;

0,01 г - для навесок массой более 10 г.

Таблица 2

Масса навески и концентрация раствора щелочи

Кислотное число, мг КОН на 1 г продукта	Масса навески, г, при использовании бюретки вместимостью			Концентрация раствора щело- чи, моль/дм ³
	5 см ³	25 см ³	50 см ³	
Св. 5 до 20	0,5±0,05	6,0±0,2	12±0,2	0,1
Св. 20 до 50	0,5±0,05	2,5±0,2	5,0±0,2	0,1
Св. 50 до 100	0,5±0,05	2,5±0,2	5,0±0,2	0,2
Св. 100 до 175	0,5±0,05	2,0±0,2	2,0±0,2	0,5

Св. 175	0,5±0,05	2,0±0,2	2,0±0,2	0,5
---------	----------	---------	---------	-----

Навеску растворяют в 20-50 см³ растворителя, в зависимости от ее массы, при необходимости нагревают на водяной бане в колбе, соединенной с обратным холодильником, и после охлаждения титруют раствором щелочи в присутствии 10 капель α-нафтолфталейна до зеленой окраски.

Обработка результатов анализа

Кислотное число вычисляют по формуле

$$KЧ = \frac{56,11 \cdot N \cdot V}{m} = \frac{C \cdot V}{m}, \text{ мг КОН/г продукта,}$$

где N - концентрация раствора щелочи, моль/дм³;

V - объем раствора щелочи, израсходованного на титрование, см³;

m - масса навески продукта, г;

C - расчетное число, равное $56,11 \cdot N$, определяется при заливе раствора в расходную бутылку;

56,11 - масса гидроокиси калия, соответствующая 1 см³ раствора щелочи концентрации точно 1 моль/дм³, мг.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений. Допустимые расхождения между параллельными определениями не должны превышать 0,8 при кислотном числе от 5 до 20, и 2,2 – при числе свыше 20 мг КОН на 1 г продукта.

Метод определения кислотного числа потенциометрическим титрованием (по ГОСТ 17823.3-80)

Метод заключается в потенциометрическом титровании продукта (растворенного в растворителе) растворами гидроокиси калия или гидроокиси натрия. Объем раствора гидроокиси калия или гидроокиси натрия эквивалентный точке нейтрализации свободных кислот, определяют по скачку потенциала.

Применяемые реактивы, аппаратура и посуда

Гидроксид калия (калия гидрат окиси, кали едкое) КОН по ГОСТ 4203-65 или гидроксид натрия (гидрат окиси натрия, едкий натр) NaOH по ГОСТ

4328-77, водные или спиртовые растворы КОН по ГОСТ 25794.3-83 или NaOH по ГОСТ 25794.1-83 0,1 и 0,5 моль/дм³;
кислота янтарная по ГОСТ 6341-75;
спирт этиловый ректифицированный технический по ГОСТ 18300-87;
толуол по ГОСТ 5789-78, ГОСТ 9880-76 или ГОСТ 14710-78;
ксилол по ГОСТ 9949-76 или ГОСТ 9410-78;
бензол по ГОСТ 5955-75, ГОСТ 8448-78 или ГОСТ 9572-77;
калий хлористый по ГОСТ 4234-77;
 α -нафтолфталеин, спиртовый раствор с массовой долей 0,1%;
вода дистиллированная, не содержащая углекислоты, приготовленная по ГОСТ 4517-87;
известь натронная или аскарит;
иономер универсальный (рН-метр лабораторный), с ценой деления шкалы напряжения не более 5 мВ;
электроды: индикаторный – стеклянный и сравнения – хлорсеребряный, заполненный насыщенным раствором хлористого калия;
Титровальный стенд, включающий:

- штатив с подставкой;
- стаканы Н-2-100 ГОСТ 25336–82; с крышкой, имеющей отверстия для электродов, бюретки и мешалки;
- мешалку стеклянную однолопастную с электромотором, обеспечивающим частоту вращения 400-1000 об/мин, или магнитную;

колба 2-1000-2 ГОСТ 1770-74;
цилиндры 1(3)-50(100)-1(2) ГОСТ 1770-74;
колба стеклянная коническая Кн-2-250-29/32 ТС по ГОСТ 25336-82;
стаканы СВ 34/12 ГОСТ 25336-82;
пипетки 1-2-1-5 и 1-2-1-25 ГОСТ 29227-91;
бюретки 1-1-1-25-0,1 и 1-2-1-10-0,05 ГОСТ 29251-91;
эксикатор 2-190 ГОСТ 25336-82;
Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026-76;
весы лабораторные по ГОСТ 24104-88 или 24104-2001 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 500 г.

Подготовка к анализу

В зависимости от растворимости продуктов применяют следующие растворители: дистиллированную воду, этиловый спирт, смесь этилового спирта и толуола (ксилола или бензола) в соотношении 1:4. Применяемый растворитель должен быть указан в стандартах и технических условиях, устанавливающих технические требования на лесохимические продукты.

Прибор готовят в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Через семь-восемь суток периодически электроды заполняют свежим насыщенным раствором хлористого калия, уровень которого должен быть выше уровня титруемого раствора.

После каждого определения электроды должны быть промыты тем растворителем, который используют для растворения анализируемого продукта.

Проведение анализа

Навеску анализируемого продукта взвешивают в стакане для титрования (результат взвешивания записывают с точностью до четвертого десятичного знака) в соответствии с табл. 3.

Таблица 3

Масса навески и концентрация раствора щелочи

Кислотное число, мг КОН на 1 г продукта	Масса навески, г, при использовании бюретки вместимостью		Концентрация раствора щелочи, моль/дм ³
	10 см ³	25 см ³	
5-20	2,0±0,2	6,0±0,2	0,1
50-99	0,5±0,05	1,25±0,05	0,1
100-150	1,4±0,1	2,0±0,2	0,5
Св.150	1,0±0,1	2,0±0,2	0,5

Навеску анализируемого продукта растворяют в 50 см³ растворителя. Стакан устанавливают на титровальный стенд, включают мешалку.

После полного растворения продукта в раствор опускают электроды и титруют раствором гидроокиси натрия или гидроокиси калия.

Раствор гидроокиси натрия или гидроокиси калия добавляют сначала по 1,0—0,5 см³ в один прием, а затем, если изменение потенциала превысит 10-15 мВ, по 0,2 см³. В области скачка потенциала объем добавляемого титранта уменьшают до 0,1 см³. Титрование необходимо проводить равномерно, последующую порцию титранта добавляют только после установления показания потенциометра. После достижения скачка потенциала продолжают титрование до тех пор, пока изменение потенциала станет относительно постоянным. Эквивалентную точку находят по графику зависимости измеренного потенциала от добавленного объема титранта или методом второй производной.

Аналогично проводят контрольный опыт с тем же объемом растворителя, который использовался для растворения анализируемого продукта. Титрование проводят при (25±10) °С.

Обработка результатов анализа

Кислотное число вычисляют по формуле

$$КЧ = \frac{56,11 \cdot c \cdot (V - V_1)}{m}, \text{ мг КОН/г продукта,}$$

где c - концентрация раствора щелочи, моль/дм³;

V - объем раствора щелочи, израсходованного на титрование анализируемого продукта, см³;

V_1 - объем раствора щелочи, израсходованного на титрование в контрольном опыте, см³;

m - масса навески продукта, г;

56,11 - масса гидроокиси калия, соответствующая 1 см³ раствора щелочи концентрации точно 1 моль/дм³, мг.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений. Допустимые расхождения между параллельными определениями при доверительной вероятности 0,95 не должны превышать величин, указанных в табл. 4.

Требования к точности измерения

Кислотное число, мг КОН на 1 г продукта	Допускаемые расхождения между	
	результатами парал- лельных определений (г)	средними результатами анализа, полу- ченными в различных лабораториях (R)
От 5 до 20	0,5	1,0
От 50 до 100	1,8	1,3
От 100 до 150	1,9	1,8
Свыше 150	3,4	2,4

Примечание. Для абиетиновой смолы $r=2,4$, $R=2,7$.

Определение кислотного числа (упрощенный вариант)**Проведение анализа**

Навеску исследуемого вещества (0,2-0,3 г) растворяют в 10 см³ толуола, добавляют 5-6 капель индикатора (спиртовой раствор α -нафтолфталейна) и титруют спиртовым раствором КОН 0,1 моль/дм³ до появления синей окраски, устойчивой в течение 30 с.

Обработка результатов анализа

Кислотное число рассчитывают по формуле:

$$KЧ = \frac{1000 \cdot T_{\text{КОН}} \cdot V}{m}, \text{ мг КОН/г продукта,}$$

где $T_{\text{КОН}}$ – титр раствора КОН, мг/см³;

V – объем раствора КОН 0,1 моль/дм³, пошедшего на титрование навески, см³;

m – масса навески вещества, г.

При необходимости концентрацию спиртового раствора КОН уточняют титрованием раствора слабой кислоты (например, янтарной).

Определение кислотного числа тёмной канифоли

Проведение анализа

Навеску около 2 г измельчённой канифоли взвешивают с точностью до 0,0002 г, помещают в коническую колбу с притёртой пробкой и растворяют в смеси этанола и толуола. К раствору добавляют 10 см³ насыщенного раствора NaCl, 5 г кристаллического хлористого натрия, 0,5 см³ раствора фенолфталеина и 10 см³ раствора NaOH концентрацией 0,5 моль/дм³.

Колбу закрывают пробкой, размешивают при встряхивании и после отстаивания приливают к раствору при постоянном встряхивании по 0,5 см³ раствора NaOH до появления отчётливой розовой окраски. Избыток щёлочи оттитровывают раствором H₂SO₄ концентрацией 0,5 моль/дм³ до исчезновения розовой окраски. Титрование заканчивают раствором едкого натра, прибавляя его по каплям до вторичного появления отчётливой розовой окраски нижнего слоя.

Обработка результатов анализа

Кислотное число (к.ч.) в мг KOH на 1 г канифоли вычисляют по формуле:

$$KЧ = \frac{28,05 \cdot (V \cdot K - V_1 \cdot K_1)}{m}, \text{ мг KOH/г канифоли,}$$

где V - количество раствора NaOH концентрацией 0,5 моль/дм³, пошедшего на титрование, см³;

V₁ - количество раствора H₂SO₄ концентрацией 0,5 моль/дм³, пошедшее на обратное титрование, см³;

K - поправка к титру раствора NaOH концентрацией 0,5 моль/дм³;

K₁ - поправка к титру раствора H₂SO₄ концентрацией 0,5 моль/дм³;

m - навеска канифоли, г.

Определение числа омыления и эфирного числа

Количественное определение сложных эфиров основано на реакции гидролитического расщепления (омыления).

Эфирное число (ЭЧ) равно тому количеству гидроксида калия, которое необходимо для омыления эфиров, содержащихся в 1 г анализируемого вещества. Число омыления (ЧО) соответствует количеству мг гидроксида калия, необходимого для нейтрализации свободных кислот и кислот, полученных в результате омыления сложных эфиров, содержащихся в 1 г анализируемого вещества:

$$\text{ЧО} = \text{КЧ} + \text{ЭЧ}.$$

Проведение анализа

Навеску вещества (0,6-0,8 г) помещают в коническую колбу на 100 см³, добавляют 20 см³ спиртового раствора гидроксида калия концентрацией 0,5 моль/дм³. Колбу соединяют с обратным холодильником и нагревают на кипящей водяной бане в течение 2-2,5 ч. Затем колбу охлаждают, добавляют через холодильник 5 см³ этилового спирта и титруют раствором соляной кислоты концентрацией 0,5 моль/дм³ до обесцвечивания индикатора (α-нафтолфталеина).

Параллельно в тех же условиях проводят холостой опыт: нагревают 20 см³ спиртового раствора КОН концентрацией 0,5 моль/дм³ с обратным холодильником в течение 2-2,5 ч, охлаждают и титруют раствором НСl концентрацией 0,5 моль/дм³ с тем же индикатором.

Обработка результатов анализа

Число омыления вычисляют по формуле:

$$\text{ЧО} = \frac{1000 \cdot (V_1 - V_2) \cdot T_{\text{КОН}}}{m}, \text{ мг КОН/г продукта,}$$

где V_1 - объём раствора НСl концентрацией 0,5 моль/дм³, пошедшего на титрование 20 см³ раствора КОН в холостом опыте, см³;

V_2 - объём раствора НСl концентрацией 0,5 моль/дм³, пошедшего на титрование пробы с навеской исследуемого вещества, см³;

$T_{\text{КОН}}$ - титр раствора спиртового раствора КОН концентрацией 0,5 моль/дм³, г/см³;

m - навеска исследуемого вещества, г.

Эфирное число определяют как разность между числом омыления и кислотным числом.

Метод определения йодного числа (по ГОСТ 17823.2-72)

Йодное число показывает массу граммов йода, эквивалентную галогену, присоединившемуся к 100 г анализируемого продукта.

Применяемые реактивы, аппаратура и посуда

Калий бромистый по ГОСТ 4160-74;

калий бромноватокислый (калия бромат) по ГОСТ 4457-74;

калий двухромовокислый по ГОСТ 4220-75 или его стандарт-нормадозы, раствор молярной концентрации с $\frac{1}{6}$ ($K_2Cr_2O_7$) = 0,1 моль/дм³;

калий йодистый по ГОСТ 4232-74, раствор с массовой долей 20 %;

кислота серная по ГОСТ 4204-77, раствор с массовой долей 30 %;

кислота соляная по ГОСТ 3118-77, раствор с массовой долей 20 %;

крахмал растворимый по ГОСТ 10163-76, раствор с массовой долей 0,5 %;

натрий серноватистокислый (натрия тиосульфат) 5-водный по ГОСТ 27068-86 или его стандарты нормадозы, раствор молярной концентрации с ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) = 0,1 моль/дм³ и раствор молярной концентрации с ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) = 0,01 моль/дм³;

натрий углекислый по ГОСТ 83-79 или натрий углекислый 10-водный по ГОСТ 84-76;

углерод четыреххлористый по ГОСТ 20288-74;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;

весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г, погрешностью измерения не более 0,0002 г;

термометр ртутный стеклянный лабораторный с ценой деления 1 °С, обеспечивающий измерение температуры от 0 до 100 °С;

бюретки 1-1-1-25-0,1 и 1-1-1-50-0,2 ГОСТ 29251-91;

колбы стеклянные конические Кн-1-250(500)-29/32 ТС по ГОСТ 25336-82;

колбы 2-100-2 и 2-1000-2 ГОСТ 1770-74;

пипетка 1-2-1-25 ГОСТ 29227-91;

цилиндры 1(3)-10(100)-1(2) ГОСТ 1770-74;

фильтры бумажные обеззоленные марки ФС «белая лента» или марки Ф «черная лента» ГОСТ 12026-76.

Подготовка к анализу

Приготовление растворов бромид-броматной смеси. Навеску $(2,784 \pm 0,005)$ г $KBrO_3$ растворяют в 50 см^3 дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 100 см^3 , добавляют $(18,0 \pm 0,1)$ г KBr и доводят объем раствора водой до метки.

При анализе жирных кислот, полученных из лиственного или смеси лиственного и хвойного сырья, раствор бромид-броматной смеси готовят следующим образом: $(5,568 \pm 0,005)$ г бромата калия растворяют в 200 см^3 дистиллированной воды в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 , добавляют $(36,0 \pm 0,1)$ г бромида калия и доводят объем раствора водой до метки. Если раствор мутный, его фильтруют через бумажный фильтр.

Для приготовления раствора тиосульфата натрия используют свежeproкипяченную и охлажденную дистиллированную воду. Раствор тиосульфата натрия готовят в мерной колбе вместимостью 1000 см^3 , растворяя $(25,0 \pm 0,1)$ г тиосульфата натрия в 100 см^3 воды и доводя объем раствора водой до метки. К полученному раствору добавляют $(0,20 \pm 0,01)$ г углекислого натрия и оставляют его в темном месте на 14 сут. Затем определяют точную концентрацию приготовленного раствора (см. ниже). Раствор тиосульфата натрия, приготовленный из стандарта нормадозы концентрации $0,1 \text{ моль/дм}^3$, сразу же используют для анализа. Раствор тиосульфата натрия концентрации $0,01 \text{ моль/дм}^3$ готовят разбавлением раствора тиосульфата натрия концентрации $0,1 \text{ моль/дм}^3$. Раствор тиосульфата натрия хранят в темной склянке.

Определение точной концентрации раствора тиосульфата натрия. В коническую колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 500 см^3 помещают $(2 \pm 0,05)$ г йодистого калия, растворяют в 1 см^3 воды и прибавляют 5 см^3 раствора соляной или серной кислоты. Затем приливают точно 20 см^3 раствора двухромовокислого калия, колбу закрывают пробкой и оставляют на 5 мин в темном месте. После этого разбавляют водой до 200 см^3 и титруют при постоянном взбалтывании тиосульфатом натрия до желто-зеленой

окраски. Затем прибавляют 1 см³ раствора крахмала и продолжают титрование до исчезновения окраски.

Точную концентрацию раствора тиосульфата натрия вычисляют по формуле

$$C = \frac{0.1 \cdot 20}{V}, \text{ моль/дм}^3,$$

где 0,1 – концентрация раствора двуххромовокислого калия, приготовленного как указано выше, моль/дм³;

20 – объем раствора двуххромовокислого калия, взятый для анализа, см³;

V – объем раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование, см³.

За точную концентрацию раствора тиосульфата натрия принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допустимые расхождения между которыми не должны превышать 0,001 моль/дм³.

Приготовление бесцветного раствора йодистого калия. Если раствор йодистого калия имеет желтоватую окраску из-за наличия свободного йода в растворе, к нему добавляют по каплям раствор тиосульфата натрия концентрации 0,01 моль/дм³ до полного обесцвечивания.

Приготовление раствора двуххромовокислого калия. 4,9032 г дважды перекристаллизованного и высушенного при 140 °С двуххромовокислого калия растворяют в 1000 см³ воды или готовят раствор в мерной колбе вместимостью 1000 см³ из стандарта нормадозы концентрации 0,1 моль/дм³.

Раствор крахмала готовят по ГОСТ 4919.1-68.

Проведение анализа

В коническую колбу с пришлифованной пробкой вместимостью 250 или 500 см³ вносят навеску анализируемого продукта, результат взвешивания в граммах записывают с точностью до четвертого десятичного знака.

Величину навески определяют по таблице 5, исходя из предполагаемого йодного числа.

Масса навески, определяемая по ожидаемому йодному числу

Йодное число, г йода на 100 г продукта	Масса навески, г
5-20	$1,0 \pm 0,1$
20-50	$0,6 \pm 0,1$
50-100	$0,30 \pm 0,05$
100-150	$0,15 \pm 0,02$
150-200	$0,10 \pm 0,01$

Масса навески при анализе жирных кислот, полученных из лиственного или смеси лиственного и хвойного сырья, – $(0,15 \pm 0,01)$ г.

К навеске приливают 10 см^3 четыреххлористого углерода и осторожно взбалтывают содержимое колбы до полного растворения пробы.

Затем из пипетки приливают точно 5 см^3 раствора бромид-броматной смеси (при анализе жирных кислот, полученных из лиственного или смеси лиственного и хвойного сырья – 25 см^3 соответствующего раствора), быстро добавляют 2 см^3 раствора серной кислоты, отмеренные цилиндром вместимостью 10 см^3 , колбу плотно закрывают пришлифованной стеклянной пробкой, которую притирают: содержимое колбы осторожно перемешивают и оставляют колбу в темном месте на 10 мин (при анализе жирных кислот, полученных из лиственного или смеси лиственного и хвойного сырья, – на 90 мин) при комнатной температуре.

После этого в колбу быстро приливают 10 см^3 раствора йодистого калия, отмеренного цилиндром вместимостью 10 см^3 , 25 см^3 воды (при анализе жирных кислот, полученных из лиственного или смеси лиственного и хвойного сырья, воду не добавляют), и выделившийся йод при энергичном взбалтывании быстро оттитровывают раствором тиосульфата натрия концентрации $0,1 \text{ моль/дм}^3$ из бюретки вместимостью 50 см^3 , до соломенно-желтой окраски раствора.

Затем вводят $1-2 \text{ см}^3$ раствора крахмала, отмеренного цилиндром вместимостью 10 см^3 , и при энергичном взбалтывании продолжают титрование, приливая раствор тиосульфата натрия по каплям и тщательно перемешивая

содержимое колбы после добавления каждой капли, до исчезновения появившейся после прибавления раствора крахмала синей окраски.

Параллельно проводят контрольный опыт без анализируемого продукта.

Обработка результатов анализа

Йодное число вычисляют по формуле

$$ЙЧ = \frac{0,01269 \cdot (V_1 - V_2) \cdot 100}{m}, \text{ г } I_2 / 100 \text{ г продукта,}$$

где V_1 - объем раствора тиосульфата натрия концентрации 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование в контрольном опыте, см³;

V_2 - объем раствора тиосульфата натрия концентрации 0,1 моль/дм³, израсходованный на титрование в основном опыте, см³;

0,01269 - масса Йода, соответствующая 1 см³ раствора тиосульфата натрия концентрации точно 0,1 моль/дм³, г;

m — масса пробы, взятая для анализа, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух или четырех (при этом в темном месте содержимое колбы выдерживают при температуре (20±2) °С) параллельных определений.

Количество параллельных определений указывают в документации на продукт.

Относительное расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать допускаемое расхождение, равное для двух определений – 2 %, для четырех – 2,6 %.

Относительное расхождение результатов анализа, полученное в разных лабораториях не должно превышать 3 %.

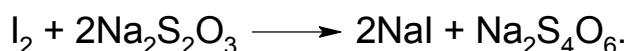
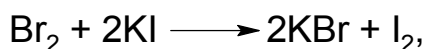
Определение йодного числа (упрощенный вариант)

Йодное число (ЙЧ) — количество грамм йода, которое может присоединиться к 100 г анализируемого вещества. Характеризует степень ненасыщенности органических соединений.

Проведение анализа

Навеску исследуемого вещества (0,2 - 0,4 г), взятую с точностью до 0,02 г, помещают в коническую колбу на 250 см³ с притёртой пробкой и

приливают 20 см³ раствора брома в CCl₄ концентрацией 0,1 моль/дм³. Колбу плотно закрывают пробкой и оставляют в тёмном месте на 30 мин. Содержимое колбы должно оставаться оранжево-коричневым от избытка брома. Затем к раствору в колбе добавляют 10 см³ 10 %-го раствора KI, перемешивают и титруют выделившийся йод раствором тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм³.



Во время титрования содержимое колбы энергично взбалтывают для лучшего контакта йода с водным раствором тиосульфата натрия.

Параллельно проводят холостой опыт. В колбу помещают 20 см³ раствора брома в CCl₄ (точно такое же количество, что и в опыте с навеской), 10 см³ 10 %-го раствора йодида калия и титруют. Перед концом титрования прибавляют раствор крахмала и титруют до исчезновения синей окраски раствора.

Обработка результатов анализа

Йодное число вычисляют по формуле

$$\text{ЙЧ} = \frac{1,269 \cdot (V_1 - V_2)}{m}, \text{ г I}_2 / 100 \text{ г продукта},$$

где V_1 – объём раствора Na₂S₂O₃, пошедшего на титрование навески исследуемого вещества, см³;

V_2 – объём раствора Na₂S₂O₃, пошедшего на титрование в холостом опыте, см³;

m – масса навески исследуемого вещества, г;

1,269 – масса йода, соответствующая 1 см³ раствора Na₂S₂O₃ концентрацией точно 0,1 моль/дм³ (в расчете на 100 г продукта), мг/мл.

Определение йодного числа канифоли

Проведение анализа

Навеску канифоли от 0,2 до 0,4 г взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0002 г в конической колбе, растворяют в 10-15 см³ 96 %-го

этилового спирта при нагревании на водяной бане при температуре примерно 50 °С. После растворения канифоли добавляют 25 см³ спиртового раствора йода, закрывают пробкой колбу и взбалтывают.

После этого добавляют 200 см³ подогретой примерно до 50 °С воды, герметично закрывают колбу и энергично встряхивают. Затем раствор оставляют примерно на 5 мин в покое. По истечении этого времени избыток йода оттитровывается раствором серноватистокислого натрия Na₂S₂O₃ концентрацией 0,1 моль/дм³ в присутствии 1 %-го раствора крахмала в качестве индикатора. Параллельно в тех же условиях проводят контрольный опыт.

Обработка результатов анализа

Значение йодного числа рассчитывают по формуле:

$$ЙЧ = \frac{(V_0 - V_1) \cdot 0,01269 \cdot 100}{m}, \text{ мг } I_2 / 100 \text{ г},$$

где V_0 – объём раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование в контрольном опыте, см³;

V_1 – объём раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование в рабочем опыте, см³;

m – масса навески канифоли, г.

Получение и модификация талловых продуктов

Получение таллового масла из сульфатного мыла

Талловое масло получают из сульфатного мыла действием на него серной кислоты. В небольших количествах в нем содержится свободная щелочь и лигнин.

По техническим требованиям ТУ 81-05-118-71 масло сырое сульфатное должно содержать:

- сумму смоляных и жирных кислот и неомыляемых веществ не менее 45 %;
- влаги не более 35 %;
- общей щелочи не более 9 %.

Реактивы

Сульфатное мыло

Приборы

Стакан химический 1000 см³

Образец сульфатного мыла тщательно перемешивается, и из него отбирается проба на определение влаги и общей щелочности. Влажность определяют по методу Дина и Старка по ГОСТ 2477-65.

Из сульфатного мыла в лабораторных условиях получают талловое масло и рассчитывают его выход в % к сухому сульфатному мылу.

Образец таллового масла анализируют на содержание неомыляемых веществ и смоляных кислот. Содержание жирных кислот рассчитывается как разность между 100 и суммой неомыляемых веществ и смоляных кислот.

Навеску мыла 20 г с точностью до 0,01 г помещают в стакан и растворяют в 500 см³ дистиллированной воды при нагревании на водяной бане и периодическом перемешивании с помощью стеклянной палочки. Раствор подкисляют расчетным количеством 30 %-й серной кислоты до кислой реакции, проверяя ее по индикаторной бумаге. Смесь из стакана переносится в делительную воронку. Талловое масло извлекается из смеси трехкратной экстракцией диэтиловым эфиром. Эфир добавляют в первый раз 100 см³ и дважды — по 50 см³.

Эфирные экстракты промывают водой до нейтральной реакции по метилоранжу. Сушат прокаленным сульфатом натрия, фильтруют в предварительно взвешенную сухую колбу, отгоняют эфир и полученное талловое масло сушат до постоянного веса в сушильном шкафу при температуре 100-105 °С.

Получение алифатических дикарбоновых кислот из таллового масла

Реактивы	Приборы
Талловое масло	Установка для вакуумной перегонки
Озонированный кислород	Установка для окисления

Талловое масло перегоняют при 215-235 °С и 7 мм рт. ст., оставляя в кубе около 15 %. При стоянии дистиллята выпадают смоляные кислоты (до

10 %), которые отфильтровывают. Фильтрат (50 г) смешивают со 100 г растворителя (хлороформ, этилацетат и т.п.) и через раствор при комнатной температуре пропускают озонированный кислород (6-8 %) до проскока O_3 . Растворитель отгоняют, остаток разрушают при нагревании в окислительной среде или продуванием струи воздуха (или кислорода) при 100-120 °С. Смесь перегоняют в вакууме и получают 23,5 г (47 % от теории) пеларгоновой и 27 г (54 % от теории) азелаиновой кислоты. Выход капроновой и малоновой кислот около 1-3 %.

Абиетиновая кислота и метилабиетат из канифоли

Реактивы

Канифоль
Кислота соляная
Диэтиламин
Нитрозометилмочевина

Приборы

Двугорлая круглодонная колба на 250 см³
Газоподводящая трубка
Холодильники
(обратный и прямой)

В двугорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и газоподводящей трубкой, помещают 25 г канифоли, 75 см³ этилового спирта и 5 см³ концентрированной соляной кислоты. Смесь кипятят 2 ч, пропуская через нее умеренный ток CO_2 *. Затем обратный холодильник заменяют на прямой и водяным паром отгоняют спирт и соляную кислоту. Остаток растворяют в 100 см³ диэтилового эфира, верхний слой отделяют, дважды промывают водой и сушат над прокаленным сульфатом натрия. К изомеризованной канифоли в эфирном растворе, после отделения от сульфата натрия, постепенно приливают 8 см³ диэтиламина. Из раствора, помещенного в холодильник, выпадают кристаллы соли диэтиламинабиетата **, которые отфильтровывают на воронке Бюхнера и три раза перекристаллизовывают из петролейного эфира. Т. пл. 110-113°; $[\alpha]_D^{20}$ – 50 (из спирта).

* Среда, лишенная кислорода воздуха, предотвращает окисление смоляных кислот.

** Компоненты нейтрального характера, содержащиеся в канифоли, остаются в эфирном растворе. После отгонки эфира их отбрасывают.

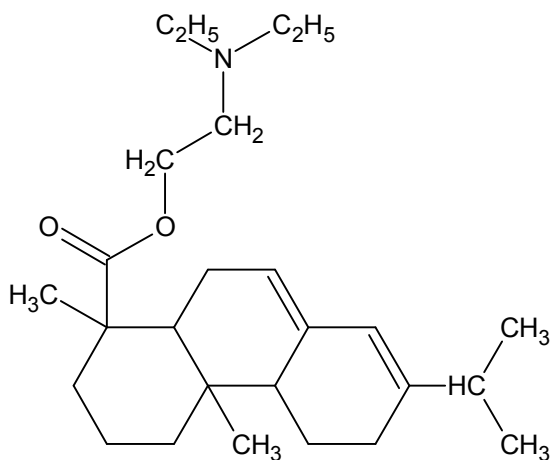
Соль взбалтывают в таком количестве воды, чтобы раствор стал прозрачным, и осаждают насыщенным водным раствором борной кислоты.

Мелкодисперсный осадок кислоты отфильтровывают и перекристаллизуют из водного спирта^{***}. Т. пл. 170-172°. $[\alpha]_D^{20} - 102$ (из спирта).

Выход от 5 до 10 г в зависимости от качества канифоли.

Получение метилабиетата (требуется соответствующей квалификации от химика). В 10 см³ сухого эфира растворяют 1,5 г абиетиновой кислоты и смешивают с 60 см³ эфирного раствора диазометана, полученного из 4 г нитрозометилмочевины. Смесь оставляют стоять на сутки при комнатной температуре. Затем избыток диазометана разлагают минимальным количеством уксусной кислоты. Растворитель отгоняют, а остаток перегоняют в вакууме. Метилэфир абиетиновой кислоты — вязкая жидкость. Т. пл. 168-170 °С при 0,5 мм рт. ст. $n_D^{20} 1,5344$.

***N,N*-Диэтиламиноэтилабиетат**



Реактивы

Абиетиновая кислота
Диэтиламиноэтанол
Тионилхлорид
Металлический натрий

Приборы

Однгорлая круглодонная
колба на 50 см³
Холодильник прямой
Холодильник обратный

^{***} Абиетиновую кислоту растворяют в минимальном количестве спирта и добавляют по каплям воду до помутнения раствора. При охлаждении нагретого раствора выпадают кристаллы.

Гидроксид натрия
Сульфат натрия
Метанол

Получение N-диэтиламиноэтилхлорида. В 20 см³ сухого дихлорэтана (или хлороформа) растворяют 10 г диэтиламиноэтанола и при перемешивании по каплям добавляют при охлаждении 14 г тионилхлорида. При этом выпадают бесцветные кристаллы, которые тотчас же растворяются в дихлорэтаноле. Реакционную смесь нагревают в течение часа в колбе с обратным холодильником, затем присоединяют прямой холодильник, и растворитель полностью отгоняют. Полученный хлоргидрат N-диэтиламиноэтилхлорида растворяют в минимальном количестве воды, добавляют 1 г активированного угля и, взбалтывая, вносят по каплям 40 %-й раствор щелочи до появления второго слоя. После отстаивания жидкую часть сливают в делительную воронку, добавляют 15 см³ толуола и отделяют верхний слой.

После просушивания сульфатом натрия толуольный раствор используют для второй стадии реакции.

Получение сложного эфира и хлоргидрата. В минимальном количестве абсолютного метанола растворяют 5 г абиетиновой кислоты и смешивают с раствором алкоголята, полученного при взаимодействии 0,4 г металлического натрия с 40 см³ метанола, либо иным путем. После непродолжительного взбалтывания метанол отгоняют, а к остатку добавляют сухой толуол до полного растворения и затем раствор диэтиламиноэтилхлорида. Смесь нагревают в колбе, снабженной обратным холодильником, в течение 20 мин. Охлажденный раствор отфильтровывают от осадка поваренной соли, а из фильтрата отгоняют толуол под вакуумом. Остаток растворяют в абсолютном эфире и осторожно приливают эфирный раствор хлористого водорода до полноты осаждения осадка. Белый осадок хлоргидрата перекристаллизовывают из этилацетата. Выход около 4 г. Т. пл. 160-162 °С.

Образование хлоргидрата диэтиламиноэтилабиетата можно доказать следующим образом. Каплю растворенного вещества наносят на бумагу и

опрыскивают реактивом Драгендорфа* . Диэтиламиноэтилхлорид не дает этой реакции.

**Поверхностно-активное вещество на основе
дистиллированного таллового масла**

Реактивы
Дистиллированное
талловое масло
Серная кислота конц.
Гидроксид натрия

Приборы
Стакан 1000 см³
Термометр 0-100 °С

К спиртовому раствору 200 г дистиллированного таллового масла добавляют 60 г толуола, а затем в течение 6 ч 200 г концентрированной серной кислоты, температура реакционной массы поддерживается на уровне 8-10 °С. Полученный продукт промывают 600 см³ воды в течение часа при постоянном перемешивании при температуре не более 10 °С, после чего оставляют в покое до разделения раствора на два слоя. После отделения водного слоя продукт реакции нейтрализуется 35 %-м раствором NaOH до pH 8. Получается 270 г готового продукта.

* Реактив Драгендорфа. В 20 см³ азотной кислоты (пл.1,18) растворяют 8 г основного нитрата висмута. Полученный раствор вливают в раствор, содержащий 27,2 г йодида калия в 30 см³ воды. Через несколько дней жидкость фильтруют и разбавляют водой до 100 см³.

Реактив Драгендорфа, модифицированный по Мунье. В 10 см³ ледяной уксусной кислоты растворяют 0,85 г основного нитрата висмута и прибавляют 40 см³ воды. К этой жидкости прибавляют раствор, содержащий 8 г йодида калия в 20 см³ воды. Перед употреблением берут 1 см³ указанного раствора, прибавляют к нему 2 см³ ледяной уксусной кислоты и 10 см³ воды.

Получение сложных эфиров таллового масла и триэтаноламина

Реактивы	Приборы
Талловое масло	Колба трехгорлая 500 см ³
Триэтаноламин	Термометр на 250 °С
Сложные эфиры таллового масла (СЭТМ)	Баня силиконовая
	Мешалка

В колбу загружают 110 г таллового масла, 90 г триэтаноламина и 8 г СЭТМ и нагревают на силиконовой бане до 180 °С. С целью предотвращения вспенивания массы можно добавить 0,002 г полиметиленилсилоксана или другого поверхностно-активного вещества. Скорость перемешивания 240 об/мин, этерификация проводится в течение 4 ч до достижения кислотного числа не более 5 мг КОН/г.

Выход целевого продукта 98 %. Продукт представляет собой однородную непрозрачную жидкость с вязкостью 120 с по вискозиметру ВЗ-1 при 20 °С, содержит 14 % свободных гидроксильных групп.

Получение глицеринового эфира канифоли (без катализатора)

Реактивы	Приборы
Канифоль (живичная или талловая)	Стакан фарфоровый на 100 см ³
Глицерин	Ступка фарфоровая
	Термометр на 350 °С
	Баня песчаная
	Чашка фарфоровая

30 г измельченной в ступке канифоли и 4,5 г глицерина помещают в фарфоровый стакан с термометром и нагревают до 250 °С, выдерживают 15 мин, затем повышают температуру до 270-280 °С и нагревают 1 ч. Затем температуру повышают до 300 °С, выдерживают смесь 20 мин, снижают температуру до 150-160 °С и выливают эфир в фарфоровую чашку.

Полученный эфир должен иметь температуру размягчения не менее 75 °С, кислотное число не ниже 12 мг КОН/г. Хорошо растворим в неполярных растворителях, трудно омыляется, стоек на воздухе, хорошо совмещается с пигментами.

Получение глицеринового эфира канифоли в присутствии катализатора

Реактивы	Приборы
Канифоль	Колба круглодонная трёхгорлая 150 см ³
Глицерин*	Холодильники (прямой и обратный)
Оксид цинка	Чашка фарфоровая
	Термометр до 300 °С
	Баня песчаная
	Мешалка
	Аппарат Киппа для получения СО ₂

В круглодонную трёхгорлую колбу помещают 20 г канифоли, нагревают на песчаной бане до 100 °С и начинают подачу инертного газа через расплав канифоли. Постепенно повышают температуру канифоли до 180 °С и добавляют смесь 2 г глицерина и 0,1 г окиси цинка. После прекращения вспенивания реакционной смеси температуру медленно повышают до 240-260 °С. Нагревание продолжают до достижения кислотного числа около 25 мг КОН/г. Получив повторно положительный результат анализа (смола однородна, прозрачна и имеет кислотное число, соответствующее требуемому) заменяют обратный холодильник на прямой, быстро повышают температуру смолы до 300 °С и отгоняют избыток глицерина при интенсивном токе инертного газа. Через 5-10 мин обогрев выключают, смолу охлаждают в токе инертного газа до 180 °С и выливают в чашку.

Эфир окрашен в жёлто-коричневый цвет, имеет температуру размягчения 85 °С, растворим в бензине, бензоле. Из глицеринового эфира канифоли готовят лак следующего состава (в массовых частях): эфир 10, 96 %-й этанол 20, бутиловый спирт 19 и дибутилфталата (пластификатор) 1. Лак высыхает "от пыли" в течение 5 мин и полностью за 10 мин.

Масляно-смоляной лак на основе глицеринового эфира и льняного полимеризованного масла имеет хорошую адгезию к дереву и металлам. Покрытия пригодны для эксплуатации в условиях помещения.

* Количество глицерина рассчитывают исходя из кислотного числа канифоли с 10 %-м избытком.

Получение эфира канифоли и пентаэритрита (без катализатора)

Реактивы	Приборы
Канифоль	Стакан алюминиевый на 100 см ³ с крышкой
Пентаэритрит	Чашка фарфоровая
	Термометр до 300 °С
	Баня песчаная

30 г измельчённой канифоли помещают в алюминиевый стакан и нагревают 30 мин при 120-150 °С для удаления влаги. Добавляют 3,5 г пентаэритрита, закрывают крышкой и при перемешивании нагревают при 260-280 °С (лучше в токе СО₂) в течение 7-8 часов до получения прозрачной смолы. При достижении кислотного числа 20-25 мг КОН/г, эфир охлаждают до 150-160 °С и выливают в чашку.

Пентаэритритовый эфир канифоли с кислотным числом 15-25 мг КОН/г имеет температуру размягчения 95-106 °С, растворим в этилацетате, уайт-спирите. Применяется в качестве отверждающей добавки к полиэфирным смолам.

Получение эфира канифоли и пентаэритрита в присутствии катализатора

Реактивы	Приборы
Канифоль	Стакан фарфоровый на 100 см ³
Пентаэритрит	Чашка фарфоровая
Оксид цинка	Палочка стеклянная
	Термометр до 300 °С
	Баня песчаная

Канифоль расплавляют в фарфоровом стакане, нагревая на песчаной бане до 150 °С. Отдельно готовят смесь 2,4 г пентаэритрита и 0,1 г окиси цинка (катализатор этерификации). Количество пентаэритрита рассчитывают исходя из кислотного числа канифоли с 10%-м избытком. Половину смеси постепенно добавляют к расплавленной канифоли, поднимают температуру до 240-260 °С и, хорошо перемешивая, добавляют вторую половину смеси, состоящую из пентаэритрита и окиси цинка. Реакционную смесь нагревают при 260 °С 20 мин и начинают отбирать пробы для определения

кислотного числа. По достижении кислотного числа 20 мг КОН/г обогрев прекращают, массу охлаждают до 180 °С и выливают в чашку (или на противень).

Пентаэритритовый эфир канифоли представляет собой твёрдый хрупкий смолообразный продукт с температурой размягчения 95-100 °С и кислотным числом не более 20 мг КОН/г. Применяется для получения лаковых композиций стойких к действию воды и атмосферных факторов. Используется для наружных работ по дереву и металлу.

Получение канифольно-малеинового аддукта

Реактивы	Приборы
Канифоль живичная	Колба трёхгорлая 100 см ³
Малеиновый ангидрид	Термометр до 250 °С
	Мешалка
	Чашка фарфоровая
	Баня песчаная

В трехгорлую колбу с мешалкой и термометром помещают 20 г сосновой живичной канифоли и нагревают содержимое колбы на песчаной бане до 140 °С. К расплавленной канифоли добавляют 1 г (4-5 % от массы канифоли) maleinoveго ангидрида. Реакционную смесь нагревают при 180-195 °С при перемешивании в течение 0,5 ч, охлаждают до 120 °С и выливают в фарфоровую чашку. Аддукт имеет температуру размягчения 60-70 °С, кислотное число 170-180 мг КОН/г, не склонен к кристаллизации.

Канифольно-малеиновый аддукт используется для изготовления проклеивающей эмульсии при получении высокосортной бумаги. Производные аддукта применяются в лакокрасочной, полиграфической и текстильной промышленности.

Получение глицеринового эфира талловой канифоли, модифицированной фумаровой кислотой (элкан Г102-6)

Реактивы	Приборы
Канифоль талловая марки А (ГОСТ 14201)	Колба трёхгорлая на 100 см ³
Кислота фумаровая	Мешалка
Глицерин (динамитный,	Термометр до 300 °С
	Чашка фарфоровая

синтетический)

Канифоль (9,6 г) помещают в трёхгорлую колбу с мешалкой и нагревают до 150-160 °С. К расплавленной канифоли добавляют 0,58 г фумаровой кислоты и поднимают температуру смеси до 190 °С. Через 30 мин добавляют 1,26 г глицерина и постепенно поднимают температуру смеси до 270 °С. Выдерживают при этой температуре до достижения кислотного числа не более 20 мг КОН/г. Затем производят вакуумную подсушку продукта.

Элкан Г102-6 – твёрдая, прозрачная, стекловидная масса (ТУ 81-05-85-79), с кислотным числом не более 18 мг КОН/г, температурой размягчения не менее 80 °С. Продукт используется в качестве адгезионной добавки к клеям-расплавам, применяемым в производстве влагопрочного гофрокартона по методу термосклеивания.

Получение глицеринового эфира малеинезированной канифоли (смола КМ)

Реактивы
Канифоль живичная
Ангидрид малеиновый
Глицерин

Приборы
Колба трёхгорлая на 100 см³
Мешалка
Баня песчаная
Термометр до 300 °С

Канифоль (20 г) помещают в трёхгорлую колбу и нагревают до 160 °С. К расплаву постепенно добавляют 1 г измельчённого малеинового ангидрида. В течение 30 мин смесь нагревают при 160-185 °С, затем добавляют 2,2 г глицерина и проводят этерификацию при температуре 260-270 °С до достижения кислотного числа не более 13 мг КОН/г. Продукт подсушивают в вакууме.

Получают плёнкообразующий продукт, полностью растворимый в толуоле, ксилоле, этилацетате (в соотношении 1:1), совместимый с коллоксилином. Температура размягчения смолы 110-125 °С, кислотное число 7-13 мг КОН/г.

Получение пентаэритритового эфира малеинезированной канифоли (смола синрезол М-80)

Реактивы

Канифоль живичная
Ангидрид малеиновый
Пентаэритрит

Приборы

Колба трёхгорлая на 100 см³
Мешалка
Термометр до 300 °С
Баня песчаная

В трёхгорлую колбу помещают 20 г канифоли и нагревают до 170-180 °С. К расплавленной канифоли небольшими порциями добавляют малеиновый ангидрид и нагревают при 180 °С в течение 30 мин. Затем постепенно также небольшими порциями добавляют пентаэритрит (2,1 г) и повышают температуру реакционной смеси до 270-280 °С. Нагревание продолжают до получения однородной прозрачной смолы с кислотным числом не более 20 мг КОН/г. Эфир охлаждают до 160-170 °С и выливают в фарфоровую чашку.

Продукт должен иметь кислотное число не более 20 мг КОН/г, температуру размягчения 102-118 °С, должен хорошо совмещаться с полимерами, растворяться в уайт-спирите.

Получение глицеринового эфира малеиновой кислоты, модифицированного канифолью

Реактивы

Канифоль
Ангидрид малеиновый
Глицерин

Приборы

Колба трёхгорлая на 250 см³
Мешалка
Стакан металлический
Холодильник воздушный
Термометр до 300 °С
Баня песчаная или со сплавом Вуда

В трёхгорлую колбу с мешалкой, термометром и холодильником помещают 59,4 глицерина и 9,4 воды. Раствор нагревают до 90 °С и в течение 15 мин при перемешивании добавляют 25,5 г малеинового ангидрида. Выдерживают смесь 1 час. Затем повышают температуру до 130 °С и нагревают до получения вязкой массы. Далее 39,8 г канифоли помещают в металлический стакан и нагревают до 150 °С. К расплавленной канифоли посте-

пенно добавляют 25,5 г глицеринового эфира малеиновой кислоты. Медленно повышают температуру смеси до 250 °С и через 2 ч добавляют 4,7 г глицерина. Нагревание продолжают до получения кислотного числа не более 13 мг КОН/г.

Полученный продукт – прозрачная жёлтая смола. Т. пл. в капилляре 117-125 °С, кислотное число 7-13 мг КОН/г, растворим в толуоле и этилацетате (1:1), полностью совместим с нитроцеллюлозой.

Получение алкидной смолы, модифицированной канифолью

Реактивы	Приборы
Канифоль	Колба трёхгорлая на 250 см ³
Масло льняное	Мешалка
Ангидрид фталевый	Баня песчаная или со сплавом Вуда
Глицерин	Термометр до 300 °С
	Холодильники (прямой и обратный)
	Аппарат Киппа для СО ₂

В трёхгорлой колбе с мешалкой, холодильником и термометром смешивают 46 г льняного масла, 15,2 г глицерина и 10,6 г канифоли. Над поверхностью пропускают слабый ток инертного газа. Смесь нагревают постепенно до 240 °С и проводят алкоголиз масла до достижения растворимости пробы в этаноле в соотношении 1:5. После этого реакцию массу охлаждают до 180-200 °С, заменяют холодильник на прямой и при перемешивании и слабом токе СО₂ добавляют 2,8 г фталевого ангидрида. Далее поднимают температуру реакционной смеси до 250 °С и нагревают, отгоняя воду, до получения однородной смолы. По достижении вязкости 60 %-го раствора смолы в ксилоле, равной 50-53 с по ВЗ-4 при 20°С, обогрев прекращают, охлаждают смолу до 180 °С и выливают в фарфоровую чашку. Кислотное число не более 15 мг КОН/г.

Получение крезоло-формальдегидной смолы, модифицированной канифолью и глицерином

Реактивы

Канифоль
Трикрезол техн., с 40 %-м содержанием *м*-изомера*
Формалин, 36 %-й
Аммиак, 25 %-й
Глицерин
Оксид магния

Приборы

Колба трёхгорлая на 250 см³
Мешалка
Термометр до 300 °С
Холодильники (прямой и обратный)
Баня водяная
Баня песчаная
Аппарат Киппа для СО₂
Чашка фарфоровая

В круглодонную колбу с мешалкой, холодильником и термометром помещают 4,5 г трикрезола, 3,1 см³ формалина и 0,2 г 25 %-го раствора аммиака. Колбу нагревают на водяной бане при 60 °С в течение 1-2 часов до разделения смеси на два слоя: верхний – водный и нижний — смоляной.

Полученную крезоло-формальдегидную смолу резольного типа модифицируют канифолью без предварительного обезвоживания.

Для этого колбу с крезоло-формальдегидной смолой помещают на песчаную баню и нагревают до 100-105 °С в течение 5 мин. Затем порциями добавляют 18 г канифоли в виде порошка, перемешивая содержимое колбы. После этого массу нагревают при 110 °С, пока не уменьшится пенообразование за счёт испарения воды, предварительно заменив обратный холодильник на прямой.

Далее температуру смеси повышают до 180 °С и добавляют 0,4 г окиси магния (окись магния является катализатором реакции этерификации глицеринового аддукта резольной смолы и канифоли). Через смесь пропускают инертный газ (азот или СО₂) и отбирают пробу аддукта для определения кислотного числа и количества глицерина для этерификации карбокс-

* Трикрезол является смесью *орто*-, *пара*- и *мета*-крезолов. Последний обладает наибольшей реакционной способностью и играет роль сшивающего агента. Содержание *м*-крезола определяет твёрдость покрытия, а также его эластичность и адгезию.

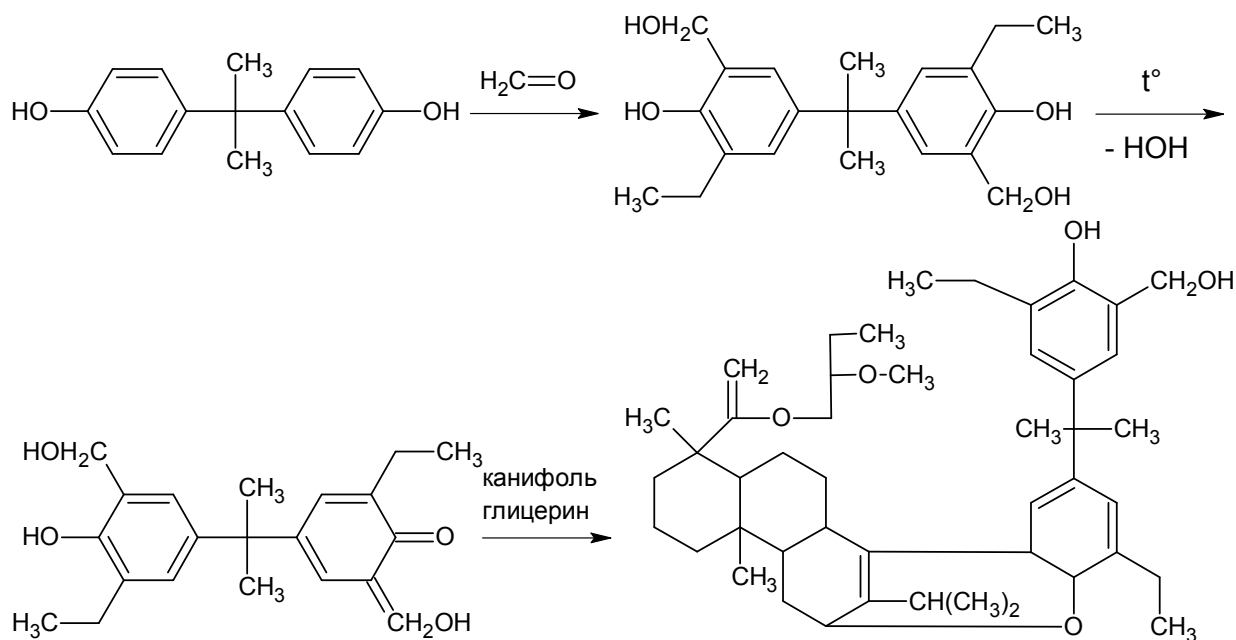
сильных групп (этерификацию проводят с учётом 10 %-го избытка глицерина по сравнению с расчётным количеством).

Смесь нагревают до 220-230 °С и добавляют медленно в течение 20 мин 4 г глицерина. Затем температуру повышают до 260-270 °С и нагревают до тех пор, пока проба в виде капли смолы на часовом стекле будет однородной и прозрачной, а кислотное число будет не более 25 мг КОН/г.

По достижении кислотного числа 20-25 мг КОН/г отгоняют избыток глицерина через прямой холодильник, нагревая смесь до 300 °С и пропуская сильный ток инертного газа. В конце температуру поднимают до 305 °С и выдерживают 5 мин. Затем обогрев выключают, охлаждают смесь до 180 °С и выливают в фарфоровую чашку.

Смола имеет температуру размягчения около 110 °С. Смолу используют для получения лаков и эмали с улучшенными механическими свойствами.

Получение смолы на основе 4,4'-дигидроксидифенилпропана и формальдегида, модифицированной канифолью



Реактивы	Приборы
Дифенилолпропан	Колба круглодонная на 250 см ³
Формалин техн. (36 % p-p)	Колба круглодонная на 500 см ³
Гидроксид натрия	Термометр
Серная кислота	Холодильники (прямой и обратный)
Канифоль экстракционная	Противень металлический
Глицерин	Баня песчаная
Оксид магния	Баня водяная
Оксид цинка	

а) Резольная смола на основе дифенилолпропана и формальдегида

В двухгорлую круглодонную колбу на 250 см³, снабжённую термометром и обратным холодильником, загружают 86 г (0,38 моль) дифенилолпропана и 31 г (0,25 моль) 33 %-го раствора NaOH; колбу помещают на водяную баню с температурой воды 20-25 °С. Через обратный холодильник вливают порциями 100 см³ (1,2 моль) 36 %-го раствора формалина. После введения каждой порции формалина содержимое колбы перемешивают энергичным встряхиванием, поддерживая температуру 20-25 °С. По окончании загрузки формалина массу перемешивают в течение 1 ч, затем выдерживают при 20-25 °С в течение 4 ч.

Из полученного раствора осаждают резольную смолу, прибавляя по частям 100 г (0,1 моль) примерно 10 %-го раствора H₂SO₄ и интенсивно перемешивая содержимое колбы встряхиванием. Затем колбу оставляют на 30 мин, после чего декантируют верхний водный слой. Полученную резольную смолу промывают холодной водой (7×100 см³) до исчезновения сульфат-ионов в промывной воде и достижения pH 6-7 (по универсальному индикатору).

Выход резольной смолы 95 г. Температура размягчения 60 °С.

б)>Addукт канифоли и резольной смолы (альбертолевые кислоты)

В круглодонную колбу на 500 см³ помещают 188 г измельчённой канифоли и нагревают на песчаной бане (140-150 °С). Затем нагрев прекращают и охлаждают до 110-120 °С, после чего осторожно, малыми порциями, добавляют резольную смолу, предварительно подогретую на водяной

бане до 70 °С. При этом наблюдается сильное вспенивание и разбрызгивание смеси. Колбу встряхивают для перемешивания массы и, после того как пена спадёт, а температура опустится ниже 100 °С, вводят очередную малую порцию смолы. Эту операцию повторяют до тех пор, пока не будет загружено 32 г смолы, перед введением каждой порции температуру повышают до 110-120 °С.

Затем колбу соединяют с холодильником, дают ток CO_2 , нагревают смесь до 200 °С и вводят 0,2 г оксида магния. После этого температуру повышают до 260 °С и нагревают 3 часа при этой температуре.

Каждые 15 мин отбирают пробу на часовое стекло, капля смолы должна быть прозрачной и однородной. Когда масса освободится от пены и станет прозрачной, нагрев прекращают, охлаждают до 150 °С и определяют кислотное число смолы для расчета количества глицерина, необходимого для этерификации карбоксильных групп аддукта. Выход аддукта 210 г, кислотное число приблизительно равно 120.

*в) Глицериновый эфир аддукта канифоли и смолы
на основе дифенилолпропана и формальдегида*

В круглодонную колбу помещают 21 г аддукта и нагревают на песчаной бане до 120 °С. Затем через массу начинают пропускать инертный газ (азот или CO_2), обеспечивающий перемешивание содержимого колбы. Температуру массы повышают до 200 °С и медленно добавляют 5 г (0,054 моль) глицерина, смешанного с 0,05 г ZnO , присоединяют обратный воздушный холодильник и повышают температуру до 260-270 °С. При этой температуре проводят этерификацию до достижения кислотного числа 25 мг КОН/г (2-4 часа). Затем обратный холодильник заменяют прямым, нагревают смесь до 300-305 °С и отгоняют избыток глицерина. Смолу охлаждают до 180 °С и выливают на металлический противень. Выход смолы 24 г, температура размягчения 100-120 °С, кислотное число около 20 мг КОН/г.

Продукт может быть использован для получения масляно-смоляных лаков, отличающихся малым временем высыхания, повышенной механической прочностью плёнки, стойкостью к действию света и воды. Используют также для смешения с пигментами наполнителями для получения эмалей.

Покрyтия имеют также отличный блеск и хорошую адгезию к дереву и металлам.

Получение сиккативов на основе канифоли

Реактивы	Приборы
Канифоль	Стакан фарфоровый 500 см ³
Масло льняное	Термометр до 300 °С
Глёт (PbO)	Баня песчаная
Пиrhoлюзит (MnO ₂)	Фарфоровая ступка
Карбонат кобальта	Палочка стеклянная
Бензин лаковый (т.кип. 140-160 °С)	Противень
Гидроксид натрия	Колба круглодонная 250 см ³
Ацетат свинца	Холодильник обратный
Хлорид магния	Установка для фильтрования

Получение плавленных резинатов

Раздробленную в фарфоровой ступке канифоль (210 г) помещают во взвешенный фарфоровый стакан на 500 см³. В стакане с помощью зажима укрепляют термометр так, чтобы шарик находился на половине высоты смоляного слоя. Канифоль осторожно нагревают, помешивая стеклянной палочкой до 150 °С, выдерживают при этой температуре 30 мин, затем постепенно в течение 1 ч десятью порциями вводят 25 г глёта, предварительно растёртого с 2 г льняного масла (для лучшего растворения глёта и облегчения реакции с канифолью). Во время добавления глёта содержимое стакана тщательно перемешивают и постепенно повышают температуру до 230 °С. Смесь нагревают при 230-250 °С в течение 2 ч и делают пробу, проверяя в капле прозрачность и однородность продукта (без помутнения). Готовый продукт охлаждают до 160 °С и выливают на металлический противень.

Получают 195 г твёрдого вещества янтарного цвета (d_4^{20} 1,31) с содержанием свинца 10-12 %. Применяют сиккатив в твёрдом состоянии или в растворе бензина.

Таким же образом получают плавленные резинаты кобальта и марганца, применяя следующие рецептуры.

Резинат кобальта: канифоль 210 г, углекислый кобальт 10 г, льняное масло рафинированное 2 г. Получают около 200 г сиккатива (смола красно-пурпурного цвета, d_4^{20} 1,11), содержание кобальта 2-2,5 %.

Резинат марганца: канифоль 210 г, двуокись марганца 10 г, льняное масло рафинированное 2 г. Получают 190 г резината марганца (твёрдая тёмно-коричневая смола с содержанием марганца 3,4-3,6 %).

Для растворения сиккатива растирают в ступке 10 г резината свинца (кобальта или марганца), высыпают в стакан и расплавляют на песчаной бане, прекращают нагревание и постепенно приливают при 150 °С около 100 г бензина. Перемешивают до полного растворения, охлаждают и декантируют. Во избежание потерь растворителя и вследствие пожароопасности растворение можно вести в круглодонной колбе на 200 см³ с обратным холодильником. Получают 10 %-й раствор сиккатива.

В 1 см³ раствора содержится около 0,009 г свинца или соответственно 0,0022 г кобальта или 0,0035 г марганца.

Получение осаждённых резинатов

100 г канифоли омыляют 10 %-м раствором NaOH (10 г). После омыления при комнатной температуре добавляют 41 г уксуснокислого свинца, растворённого в 500 см³ воды. Выпадает свинцовая соль абиетиновой кислоты (при избытке щелочи одновременно может выпадать гидроокись свинца, препятствующая растворению резината в растворителе). Добавление водного раствора соли к раствору мыла ведут при постоянном перемешивании. Осадок переносят на воронку Бюхнера, промывают теплой водой и сушат при 70-80 °С.

Осаждённый резинат марганца готовят путём смешения канифольного мыла с раствором 22-23 г хлористого марганца в 220-230 см³ воды.

Получение абиетата кобальта

Реактивы
Канифоль
Соляная кислота конц.
NaOH
Нитрат кобальта

Приборы
Колба круглодонная на 50 см³
Холодильник обратный

Канифоль (6 г) растворяют в 12,5 см³ этилового спирта, добавляют 1 см³ соляной кислоты и нагревают с обратным холодильником 15 мин. Кислый раствор нейтрализуют раствором NaOH и после охлаждения выделившийся осадок абиетата натрия отсасывают на воронке Бюхнера. Сухой абиетат натрия (3,3 г) растворяют в возможно малом количестве воды, добавляют насыщенный водный раствор 2,9 г азотнокислого кобальта и извлекают абиетат кобальта 20 см³ ксилола.

Вытяжку сушат Na₂SO₄, ксилол отгоняют в вакууме. Сухой остаток абиетата кобальта измельчают и получают фиолетовый порошок, применяемый в качестве катализатора в реакциях окисления.

Получение глифталевой смолы, модифицированной талловым маслом

Реактивы

Талловое масло (высш. сорта)
Глицерин
Фталевый ангидрид
Малеиновый ангидрид

Приборы

Трёхгорлая колба на 250 см³
Мешалка
Холодильник обратный
Баня песчаная
Термометр до 300 °С

В трёхгорлую колбу с мешалкой и нисходящим холодильником помещают 29,43 г таллового масла и 8,8 г глицерина. Смесь постепенно нагревают и проводят этерификацию при 240-250 °С. Затем глицериновый эфир таллового масла охлаждают до 150 °С и добавляют указанные количества фталевого и малеинового ангидридов. Кислотное число реакционной смеси должно быть около 10 мг КОН/г. Смесь нагревают при 240-250 °С до получения прозрачного твёрдого продукта. Готовую смолу охлаждают до 160 °С и переносят в фарфоровую чашку.

Получение пентафталевой смолы, модифицированной талловым маслом

Реактивы

Талловое масло
Фталевый ангидрид
Пентаэритрит

Приборы

Трёхгорлая колба на 250 см³
Мешалка
Термометр на 350 °С
Холодильник обратный

В трёхгорлой колбе с мешалкой, термометром и нисходящим холодильником нагревают 44,4 г таллового масла до 120 °С, добавляют 15,4 г фталевого ангидрида и через 10 мин 18,2 г пентаэритрита. Реакционную массу нагревают при 190 °С, пока охлаждённая проба не будет прозрачной. Затем реакционную смесь нагревают при 230-240 °С до получения кислотного числа не более 20 мг КОН/г. Продукт охлаждают до 160 °С и переносят в фарфоровую чашку.

Получение этилового эфира жирных кислот таллового масла

Реактивы	Приборы
Жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ)	Колба круглодонная на 200 см ³
Этиловый спирт	Холодильники (прямой и обратный)
Бензолсульфокислота	Термометр до 100 °С
	Баня водяная
	Прибор для простой перегонки

В круглодонную колбу помещают 50 г ЖКТМ, 45 г этанола, 5 г бензолсульфокислоты (катализатор этерификации), кипелки, соединяют колбу с обратным холодильником и кипятят смесь, нагревая на водяной бане, в течение 6 ч. Затем обратный холодильник заменяют на прямой и отгоняют избыток спирта, нагревая смесь на кипящей водяной бане. Далее эфир переносят в делительную воронку и промывают водой (50 см³), затем 50 см³ 5%-го раствора NaHCO₃, и снова водой до нейтральной реакции промывных вод. В случае плохого расслаивания к эмульсии добавляют 5 г NaCl.

Сырой эфир переносят в плоскодонную колбу и сушат CaCl₂. Кислотное число эфира должно быть не более 1-2 мг КОН/г, число омыления около 180 мг КОН/г.

Получение бутилового эфира жирных кислот таллового масла

Реактивы	Приборы
Жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ)	Колба круглодонная на 50 см ³
н-Бутиловый спирт	Ловушка Дина-Старка
п-Толуолсульфокислота	Холодильник обратный
	Баня песчаная

Прибор для вакуумной перегонки

В круглодонную колбу помещают 10 г ЖКТМ, 30 г бутанола, 3 г *n*-толуолсульфокислоты, вносят кипелки, устанавливают ловушку Дина-Старка с обратным холодильником. Смесь кипятят в течение 4-4,5 часов, собирая воду в ловушку. Затем реакционную смесь слегка охлаждают, переносят в делительную воронку, промывают 5 %-м раствором соды, затем горячей водой до нейтральной реакции промывных вод. Далее эфир переносят в прибор для перегонки под вакуумом и отгоняют сначала фракцию бутанола и воды, затем бутиловый эфир кислот таллового масла при температуре 210-213 °С при давлении 4 мм. рт. ст. Число омыления эфира 140-145 мг КОН/г, кислотное число менее 1 мг КОН/г.

Бутиловый эфир кислот таллового масла может быть использован для получения текстильно-вспомогательных материалов, например авиважных материалов (замасливателей).

Получение моноэфиров сахарозы и жирных кислот таллового масла

Реактивы	Приборы
Сахароза	Колба круглодонная на 500 см ³
Метилловые эфиры ЖКТМ	Холодильник
K ₂ CO ₃	Баня масляная
	Прибор для вакуумной перегонки

К раствору 50 г сахарозы в 250 см³ ДМФА прибавляют 15 г метиловых эфиров ЖКТМ и суспензию 1,0 г K₂CO₃ в 20 см³ CH₃ОН. Реакционную смесь перемешивают 20 ч при 95 °С под давлением 160 мм рт. ст., далее охлаждают до комнатной температуры. Реакционную массу промывают трижды петролейным эфиром для удаления непрореагировавших метиловых эфиров ЖКТМ и отгоняют растворители в вакууме. Остаток растворяют в смеси, состоящей из 220 см³ хлороформа и 50 см³ воды, водную фазу отделяют и дважды экстрагируют хлороформом. Все хлороформные экстракты объединяют, сушат MgSO₄, и растворитель отгоняют на ротационном испарителе. Остаток экстрагируют метанолом (3×150 см³), при этом растворяют-

ся только моноэфиры сахарозы и жирных кислот. Растворитель отгоняют, продукт сушат в вакууме. Выход моноэфиров 72 %.

Получение амидов жирных кислот

Реактивы	Приборы
Мочевина	Колба двугорлая на 1 л
Жирные кислоты	Термометр до 250 °С
	Холодильник обратный
	Баня песчаная

В двугорлую колбу, снабженную термометром, опущенным почти до дна, помещают мочевину (60 г) и ЖКТМ (150 г), присоединяют холодильник и начинают нагрев. При температуре выше 140 °С наблюдается в течение нескольких минут бурное выделение газов. Смесь выдерживают при 170-180 °С 4 ч, после чего охлаждают до 110-120 °С и через холодильник аккуратно добавляют 400 см³ 5 %-го раствора карбоната натрия, смесь тщательно перемешивают и охлаждают в ледяной бане, после чего отфильтровывают на воронке Бюхнера. У полученного продукта определяют выход и температуру плавления. При необходимости проводят перекристаллизацию с горячим фильтрованием из водного этанола с небольшим количеством активированного угля.

Получение клея-расплава

Реактивы	Приборы
Водная поливинилацетатная дисперсия	Вальцы
Канифоль	
Этиловый или бутиловый эфир канифоли	
Мел	

На горячих вальцах сушат в течение 1 ч 500 г 45 - 50 %-й водной дисперсии ПВА при 95-100 °С, затем небольшими дозами добавляют смесь 100 г канифоли и 50 г её эфира и повышают температуру вальцев до 170-180 °С. После гомогенизации и удаления паров уксусной кислоты добавляют 30-50 г мела и продолжают вальцевание при 170-180 °С до образования однородного продукта, который используют как клей-расплав для древесины, пластмасс и т.д.

Получение малеинатов спиртов нейтральных веществ сульфатного мыла (синтетической канифоли)

Реактивы

Нейтральные вещества
сульфатного мыла без
ситостерина (нейтрол)
Малеиновый ангидрид

Приборы

Колба трёхгорлая на 500 см³
Мешалка
Холодильники (обратный и прямой)
Термометр до 250 °С
Баня песчаная

В трёхгорлую колбу с термометром, мешалкой и холодильником помещают 80 г нейтрола и нагревают на песчаной бане до 170 °С. Постепенно добавляют 20 г малеинового ангидрида. Происходит бурная реакция. После добавления всего количества малеинового ангидрида нагревают смесь при 170-180 °С до прекращения изменения кислотного числа (около 2 ч). Затем обратный холодильник заменяют на прямой, а температуру медленно повышают до 220 °С (при этой температуре идет этерификация и отгоняется вода) и нагревают при этой температуре до положительной пробы на шарик (твёрдый продукт) и постоянного кислотного числа. Когда реакция закончится, смесь охлаждают до 180 °С и выливают на противень.

Получают твёрдую стеклообразную смолу коричневого цвета. Температура размягчения 50-68 °С, кислотное число 96-102 мг КОН/г. Продукт может быть использован в качестве гидрофобной добавки при проклейке бумаги. Эмульсия для проклейки, содержащая 20 г/л, устойчива в течение года.

Получение аддукта мочевины и ЖКТМ

Реактивы

ЖКТМ
Мочевина
Метанол или этанол

Приборы

Колба круглодонная на 250 см³
Холодильник
Баня водяная

В колбу с известным количеством горячего насыщенного раствора мочевины в спирте (49 г в 62,5 г метанола или 20,0 г этанола) вводят навеску сырого таллового масла (10 г) и массу нагревают до кипения на водяной бане при непрерывном встряхивании. Охлаждают, оставляют в покое для

кристаллизации в течение 16-20 ч при 4 °С (для метанола) или 16-18 °С (для этанола). Белый продукт отфильтровывают и промывают спиртом, насыщенным мочевиной.

Для разрушения комплекса сухие кристаллы обрабатывают двукратным количеством воды (80-90 °С), содержащей 1 % HCl или 10 % NaCl. Мочевина растворяется, а концентрированные жирные кислоты всплывают на поверхность. Их экстрагируют эфиром и сушат безводным сульфатом натрия. При использовании метанола выход жирных кислот 72 %, для этанола – 62 %.

Выделение нейтральных веществ из таллового пека

Реактивы	Приборы
Талловый пек	Колба круглодонная на 500 см ³
Этиловый спирт	Холодильник обратный
NaOH	

Образец пека (50 г), полученного при дистилляции таллового масла, омыляют спиртовой щелочью (соотношение пек:NaOH:этиловый спирт = 5 : 2 : 20) при кипячении с обратным холодильником в течение 4 ч. Из омыленного пека петролейным (или диэтиловым) эфиром экстрагируют неомыляемые компоненты, которые затем растворяют при нагревании в 20-кратном количестве этилового спирта. Полученный раствор охлаждают до температуры 8-12 °С. Кристаллы отделяют с помощью фильтрования при пониженном давлении. Выход фитостерина приблизительно 8 % от массы пека.

Библиографический список

Пат. 2054021 РФ, МКИ С 09 F 1/04. Способ получения эмульгатора на основе таллового масла / О.В. Сигов, В.Г. Филь и др.; заявл. 17.08.94, опубл. 10.02.96. Бюл. №4.

Пат. 166557 Польши. Int. CI6 С 09 F 9/00. Sposób otrzymywania sykatywy kobaltowej. / Wójcik J., Miara Z., Wójcik Z. и др; заявл. 20.03.92, опубл. 30.06.95. WUP 06/95.

А.с. 1126507 СССР, МКИ С 11 D 1/46. Способ получения сложных эфиров таллового масла. / И.Т. Аргалис, О.Ф. Алкенис, У.К. Силис, У.К. Стирна; заявл. 04.02.83; опубл. 30.11.84. Бюл. №44.

А.с. 1214748 СССР, МКИ С 11 D 3/44. Моющее средство для очистки твердой поверхности / В.И. Багинский, П.Н. Галич, Н.М. Кожушков и А.Ф. Толстов; заявл. 05.07.84; опубл. 28.02.86 Бюл. №8.

Бронникова Г.В. Получение элкана Г102-6 // Гидролизная и лесохимическая промышленность. - 1980. №1. С. 23-24.

Organic Syntheses, Coll. Vol. 4, p.513 (1963); Vol. 37, p.50 (1957).

Выродов Н.В., Кислицын А.И., Глухарева М.И. и др. Технология лесохимических производств - М.: Лесная промышленность, 1987.

Комплексная химическая переработка древесины: учебник для вузов / под ред. И.Н. Ковернинского. – Архангельск: Изд-во Арханг. гос. техн. ун-та, 2002.

Коновалов П.Г., Жебровский В.В. Лабораторный практикум по химии плёнкообразующих и по технологии лаков и красок - М.: Рос-ВУЗиздат, 1963.

Курзин А.В., Евдокимов А.Н., Павлова О.С., Антипина В.Б. Эфиры сахарозы и жирных кислот таллового масла // Ж. прикл. хим. 2007. Т. 80. №2. С. 345-346.

Кухарский М., Линдеман Я., Мальчевский Т. Лабораторные работы по химии и технологии полимерных материалов. - М.: Химия, 1965.

Справочник лесохимика / С.В. Чудинов, А.Н. Трофимов и др. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Лесная промышленность, 1987.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1

Характеристика таллового масла-сырца

Плотность (при 20 °С), г/см ³	0,925 – 1,02
Кислотное число, мг КОН/ г	90 – 175
Число омыления, мг КОН/ г	116 – 185
Йодное число, г I ₂ /100 г	140 – 150
Смоляные кислоты, %	0 – 65
Жирные кислоты, %	15 – 60
Окисленные вещества (нерастворимые в петролейном эфире), %	0,1 – 12
Вещества неокислотного характера, %	5 – 35
Зольность, %	0,04 – 4,6
Влажность, %	0,5 – 5,2
Лигнин и механические примеси, %	0,4 – 4,0

Таблица П2

Характеристика таллового масла, полученного из древесины различных пород

Показатели	Порода дерева				
	Ель	Сосна	Сосна + береза	Сосна 25% + береза 75%	Береза
Кислотное число, мг КОН/ г вещества	116	164	112	101	–
Число омыления, мг КОН/ г вещества	164	198	124	117-123	–
Смоляные и жирные кислоты, %	28,8	88,5	75,8	66-68,5	69
Нейтральные вещества, %	23,9	11,8	24,5	23-24	31

Таблица П3

Характеристика талловой, живичной и экстракционной канифоли

Показатели	Канифоль		
	талловая	живичная	экстракционная
Кислотное число, мг КОН/ г вещества	165	165	164
Число омыления, мг КОН/ г вещества	173	171	173
Температура размягчения, °С	68	68	78
Содержание жирных кислот, %	1,5	0	0
Содержание неомыляемых веществ, %	3,5	6,5	7,0

Таблица П4

**Критическая концентрация мицеллообразования различных мыл,
определенная различными методами**

Температура, °С	Олеат натрия титрометрический	Пальмитат натрия		Абиетат натрия по электропроводности	Сульфатное мыло титрометрический
		по электропроводности	титрометрический		
5	-	0,025	-	-	-
25	0,039 ±0,003	0,030	0,039 ±0,002	0,69	0,15±0,02
40	0,056 ±0,004	0,050	0,048 ±0,002	-	0,19±0,02
60	0,077 ±0,004	0,070	0,059 ±0,002	-	0,24±0,01
80	0,120 ±0,018	-	0,073 ±0,004	-	0,30±0,03
90	-	0,100	-	-	-

Таблица П5

Константы эфиров жирных кислот таллового масла* и одноатомных спиртов

Эфиры спиртов	Пределы отбора эфира	d^{20}	n_D^{20}	КЧ	ЧО	ЭЧ	ЙЧ
Метиловый	до 190 °С (при 4 мм рт. ст.)	0,9074	1,4705	2,3	192,9	190,6	122
н-Бутиловый	до 213 °С (при 4 мм рт. ст.)	0,9090	1,4738	6,5	145,7	139,2	72
Изоамиловый	до 230 °С (при 2 мм рт. ст.)	0,9099	1,4772	10,4	144,9	134,5	73

* - Константы метилового эфира указывают на примесь смоляных кислот ~ 17%.

Таблица П6

**Константы эфиров смоляных кислот таллового масла
и одноатомных спиртов**

Эфиры спиртов	Пределы отбора эфира	d^{20}	n_D^{20}	КЧ	ЧО	ЭЧ	ЙЧ
Метиловый	202 - 220°C (при 4 мм рт. ст.)	1,0117	1,5150	17,2	158,0	140,8	93,6
н-Бутиловый	240 - 260°C (при 3,5 мм рт. ст.)	0,9789	1,5105	17,9	76,3	58,4	75,4
н-Бутиловый	остаток выше 213°C (при 4 мм рт. ст.)	0,9762	1,5018	3,6	99,6	96,0	69,5
Изоамиловый	остаток выше 230°C (при 4 мм рт. ст.)	0,9825	1,5110	3,2	96,8	93,6	45,3

Таблица П7

**Характеристика эфиров жирных кислот таллового масла
и одноатомных спиртов**

Эфиры спиртов	Температура кипения, °C, при 2-4 мм рт. ст.	КЧ	ЧО	ЙЧ	n_D^{20}
Метиловый	156 - 160	3,0	187	118	1,4587
Бутиловый	182 - 188	3,2	163	105	1,4593
Амиловый	187 - 190	1,7	160	99	1,4587
н-Пентиловый	183 - 187	3,6	161	100	1,4590
н-Гексиловый	185 - 189	2,6	155	94	1,4596
Изогексиловый	216 - 223	2,5	155	94	1,4600
2-Этилгексиловый	224 - 230	2,6	142	90	1,4600
Изооктиловый	216 - 218	1,0	145	88	1,4600
н-Дециловый	214 - 220	1,0	135	80	1,4620
Тридециловый	220 - 225	2,3	120	75	1,4639
Гексадециловый	243 - 248	1,0	112	69	1,4634
Эйкозиловый	—	6,0	95	57	1,4633

Константы эфиров абиединовой кислоты и одноатомных спиртов

Эфир	Темп. кипения, °С	Давление, мм рт.ст.	d_4^{15}	n_D^{15}
Метилловый	225 - 226	16	1,050	1,5344
Этиловый	204 - 207	4	1,032	1,5265
н-Пропиловый	237 - 240	4	1,015	1,5229
н-Бутиловый	247 - 250	3	1,014	1,5129
Изоамиловый	254 - 257	4	1,008	1,5171
Аллиловый	282 - 285	5	1,024	1,5242
Фениловый	330 - 333	4	1,052	1,5354
Бензиловый	294 - 297	4	1,036	1,551
м-Толуиловый	310 - 313	5	1,039	—
α-Нафтиловый	290 (разл.)	2	1,116	—

Константы эфиров канифоли и многоатомных спиртов

Название эфира	Темп. размягчения, °С	к. ч.	d^{20}	n_D^{25}
Этиленгликолевый эфир канифоли	61	< 15	1,114	1,543
Диэтиленгликолевый эфир канифоли	45	< 10	1,073	1,536
Диэтиленгликолевый эфир гидрированной канифоли	40	< 15	1,05	1,523
Этиленгликолевый эфир гидрированной канифоли	55	< 15	1,06	1,528
Триэтиленгликолевый эфир гидрированной канифоли	вязкая жидкость	< 10	1,085	1,518
Этиленгликолевый эфир полимеризованной канифоли	82	8 - 10	1,077	1,545
Диэтиленгликолевый эфир полимеризованной канифоли	61	< 12	1,062	1,542
Глицериновый эфир канифоли	91	< 8	1,095	1,545
Глицериновый эфир гидрированной канифоли	84	< 10	1,08	1,532
Глицериновый эфир полимеризованной канифоли	110	8 - 10	1,09	1,546
Глицериновый эфир малеината канифоли	162	< 40	1,143	1,543
Пентаэритритовый эфир канифоли	115	< 16	1,08	1,544

Характеристика талловых продуктов

Показатель	ТМ-С (ХП)	ЖКТМ	ДТМ	Талловая канифоль	ЛТМ	Пек	ТМ-С (ЛП)
Выход фракции от сырого ТМ, %	100,0	20,0	8,5	23,6	6,9	27,0	100,0
Кислотное число, мг КОН/г	-	190-198	170-180	167-175	70-155	16-46	-
Число омыления, мг КОН/г	-	194-198	170-188	170-180	119-172	40-97	-
Йодное число, г I ₂ /100 г	-	150-160			168		-
Содержание, мас. %							
смоляные кислоты	35,9	1-3	12-45	80-93	1-2	2-25	3,0 – 4,0
жирные кислоты	45,0	93-97	30-40	3-8	44-73		60,5 – 72,0
неомыляемые вещества	14,6	2-5	6-13	4-6	22-52	25-40	16 -27
окисленные вещества	2,9				0,1 – 0,4		7,7 – 9,0

ТМ-С – талловое масло-сырец

ХП, ЛП – хвойные, лиственные породы

ЖКТМ - жирные кислоты таллового масла;

ДТМ - дистиллированное талловое масло;

ЛТМ - лёгкое талловое масло;

Пек - остаток от ректификации таллового масла

Смеси для приготовления хозяйственных и промышленных мыл на основе очищенного таллового масла

Мыла	Смеси (в массовых частях)
1	2
Хозяйственное мыло (пастообразное)	а) талловое масло 35 жирные кислоты пальмового масла 15 сода 15 силикат натрия 12 жидкое стекло 40
	б) талловое масло 190 льняное масло 190 пайнойль* 10 поташ 92 вода 600
Мыльный порошок	Жиры 300 кокосовое масло 50 талловое масло 100 NaOH (37°Be') 200 тринатрийфосфат 100 сода 200 вода 100 перборат натрия 25
Жидкие мыла	Талловое масло 34 KOH (85 %-й) 7 вода 59
Антисептическое мыло	Талловое масло 275 этанол 200 вода 425 NaOH 50 сода 10 фенол 25 эфир 15
Стиральное мыло для текстильной промышленности	Талловое масло 40 пальмоядровое или кокосовое масло 60 NaOH

1	2
Обезжиривающее средство	Талловое масло 55 тринатрийфосфат 20 метасиликат 10 сода 10 NaOH 5
Технические мыла для: мытья полов	Талловое масло 10-15 твёрдые компоненты 12-28 NaOH 0.25-1%
чистки вагонов	Талловое масло 15 метасиликат натрия 80 сода 5
мытья автомобилей, линолеума, стен и полов	Талловое мыло 75 пайнойль* 10 вода 15
мытья рук механиков	Талловое масло 12 низковязое минеральное масло 77,3 пайнойль* 5 этиловый спирт 2 КОН (45%-ный) 3,7

* Пайнойль (сосновое масло) — это более высококипящая фракция от перегонки скипидара, получаемого при экстрагировании смолистых веществ из пнёвого осмола (терпены и терпеноиды).

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ТАЛЛОВЕЕ МАСЛО. ИСТОЧНИКИ, ПОЛУЧЕНИЕ, ПЕРЕРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ	5
Сульфатное мыло – побочный продукт сульфатцеллюлозного производства.....	-
Облагораживание сульфатного мыла.....	6
Получение сырого таллового масла.....	7
Очистка сырого таллового масла и технологическая схема его разделения на компоненты.....	11
Направления использования продуктов переработки сульфатного мыла	12
Использование нейтральных веществ.....	-
Сырое талловое масло.....	13
Талловая канифоль	15
Талловые жирные кислоты (ЖКТМ).....	22
Дистиллированное талловое масло (ДТМ).....	26
Легкое талловое масло	27
Талловый пек.....	28
Переработка таллового масла из древесины лиственных пород	29
Получение моющих средств на основе талловых продуктов	-
МЕТОДЫ АНАЛИЗА ТАЛЛОВЫХ ПРОДУКТОВ.....	31
Определение содержания общей щелочи в сульфатном мыле.....	-
Определение неомыляемых веществ (по ГОСТ 50482-93).....	32
Определение массовой доли суммы жирных, смоляных кислот и нейтральных веществ (по ТУ 13-0281078-119-89)	36
Определение массовой доли оксикислот в талловых продуктах	37
Определение содержания кислот методом высокочастотного титрования.....	39
Определение массовой доли минеральных кислот в талловом масле-сырце...	41
Определение массовой доли смоляных кислот (по ТУ 13-0281078-119-89).....	42
Определение массовой доли лигнина и механических примесей (по ТУ 13- 0281078-119-89).....	44
Определение содержания воды азеотропной отгонкой с органическим растворителем (по ГОСТ 16399-70)	46
Определение внешнего вида и цвета канифоли (по ГОСТ 17823.4-80).....	48
Определение содержания механических примесей в канифоли.....	49
Метод определения массовой доли золы в канифоли (по ТУ 13-4000177-01- 83)	51
Определение кислотного числа канифоли	-

<i>Определение содержания неомыляемых веществ в канифоли.....</i>	<i>52</i>
<i>Определение числа омыления канифоли</i>	<i>54</i>
<i>Определение кислотного числа (по ГОСТ 17823.1-72)</i>	<i>-</i>
<i>Метод определения кислотного числа потенциометрическим титрованием (по ГОСТ 17823.3-80).....</i>	<i>57</i>
<i>Определение кислотного числа (упрощенный вариант)</i>	<i>61</i>
<i>Определение кислотного числа тёмной канифоли</i>	<i>62</i>
<i>Определение числа омыления и эфирного числа.....</i>	<i>-</i>
<i>Метод определения йодного числа (по ГОСТ 17823.2-72).....</i>	<i>64</i>
<i>Определение йодного числа (упрощенный вариант)</i>	<i>68</i>
<i>Определение йодного числа канифоли</i>	<i>69</i>
ПОЛУЧЕНИЕ И МОДИФИКАЦИЯ ТАЛЛОВЫХ ПРОДУКТОВ.....	70
<i>Получение таллового масла из сульфатного мыла.....</i>	<i>-</i>
<i>Получение алифатических дикарбоновых кислот из таллового масла</i>	<i>71</i>
<i>Абиетиновая кислота и метилабиетат из канифоли.....</i>	<i>72</i>
<i>N,N-Диэтиламиноэтилабиетат</i>	<i>73</i>
<i>Поверхностно-активное вещество на основе дистиллированного таллового масла.....</i>	<i>75</i>
<i>Получение сложных эфиров таллового масла и триэтаноламина</i>	<i>76</i>
<i>Получение глицеринового эфира канифоли (без катализатора).....</i>	<i>-</i>
<i>Получение глицеринового эфира канифоли в присутствии катализатора.....</i>	<i>77</i>
<i>Получение эфира канифоли и пентаэритрита (без катализатора)</i>	<i>78</i>
<i>Получение эфира канифоли и пентаэритрита в присутствии катализатора</i>	<i>-</i>
<i>Получение канифольно-малеинового аддукта.....</i>	<i>79</i>
<i>Получение глицеринового эфира талловой канифоли, модифицированной фумаровой кислотой (элкан Г102-6).....</i>	<i>-</i>
<i>Получение глицеринового эфира малеинезированной канифоли (смола КМ) ..</i>	<i>80</i>
<i>Получение пентаэритритового эфира малеинезированной канифоли (смола синрезол М-80).....</i>	<i>81</i>
<i>Получение глицеринового эфира малеиновой кислоты, модифицированного канифолью.....</i>	<i>-</i>
<i>Получение алкидной смолы, модифицированной канифолью</i>	<i>82</i>
<i>Получение крезоло-формальдегидной смолы, модифицированной канифолью и глицерином</i>	<i>83</i>
<i>Получение смолы на основе 4,4'-дигидроксидифенилпропана и формальдегида, модифицированной канифолью.....</i>	<i>84</i>
<i>Получение сиккативов на основе канифоли</i>	<i>87</i>
<i>Получение абиетата кобальта</i>	<i>88</i>
<i>Получение глифталевой смолы, модифицированной талловым маслом</i>	<i>89</i>
<i>Получение пентафталевой смолы, модифицированной талловым маслом</i>	<i>-</i>

<i>Получение этилового эфира жирных кислот таллового масла</i>	<i>90</i>
<i>Получение бутилового эфира жирных кислот таллового масла</i>	<i>-</i>
<i>Получение моноэфиров сахарозы и жирных кислот таллового масла</i>	<i>91</i>
<i>Получение амидов жирных кислот.....</i>	<i>92</i>
<i>Получение клея-расплава</i>	<i>-</i>
<i>Получение малеинатов спиртов нейтральных веществ сульфатного мыла (синтетической канифоли)</i>	<i>93</i>
<i>Получение аддукта мочевины и ЖКТМ.....</i>	<i>-</i>
<i>Выделение нейтральных веществ из таллового пека.....</i>	<i>94</i>
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	95
ПРИЛОЖЕНИЕ	96

Редактор и корректор Н.П.Новикова
Техн. редактор Л.Я.Титова

Темплан 2008 г., поз. 99

Подп. к печати 06.10.2008. Формат 60x84/16. Бумага тип. №1.

Печать офсетная. Объем 6,25 уч.-изд. л. 6,25 усл.-печ. л. Тираж 100 экз.

Изд. № 99. Цена "С". Заказ

Ризограф ГОУВПО Санкт-Петербургского государственного технологического университета растительных полимеров, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.