

ТАЛЛОВЕЕ МАСЛО ЗАВОДА КЕХРА, ЕГО СОСТАВ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕКСТИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Н. К. ПОЛИКАРПОВ,
 кандидат технических наук

Исследование имело целью изучить состав и свойства таллового масла завода Кехра в Эстонской ССР и найти ему новое применение в технике. Являясь отходом сульфатно-целлюлозного производства, талловое масло, как показали исследования автора этой статьи, может заменить дорогой и дефицитный олеин, применяемый в текстильной промышленности для замасливания шерсти.

Изучение состава таллового масла дало количественное отношение составных частей таллового масла; исследование процесса термического уплотнения таллового масла имело целью проследить те превращения, которые претерпевает талловое масло при нагревании (при изготовлении олифы); изучение процесса этерификации показало, как реагируют жирные и смоляные кислоты таллового масла с различными спиртами; исследование действия диацетонамина имело целью проанализировать возможность разделения жирных и смоляных кислот посредством этого основания; исследование действия крепкой серной кислоты на талловое масло имело целью проследить ее воздействие на составные части таллового масла, а внедренная в текстильную промышленность прочная водоустойчивая эмульсия из таллового и минерального масла дала дешевый заменитель дорогого олеина для замасливания шерсти.

1. Талловое масло получается при сульфатно-целлюлозном производстве в количестве около 20 кг на тонну целлюлозы. Хотя в литературе имеется достаточно сведений о талловых маслах различного происхождения, но пользоваться ими можно лишь для сравнения, так как режим работы завода, а также состав и свойства сырья могут в весьма заметной степени отразиться на составе и свойствах таллового масла (см. табл. 1).

Таблица 1
 Состав таллового масла

	Смолян. кислот %	Жири. кислот %	Неомыляемых %
Масло Ново-лялинского бум. комбината	53—54	32—33	6,0 (4)
Масло завода Кехра	47—49	37—40	11,13 (7)
Шведское талловое масло	35—45	45—55	8,11 (14)
Американское талловое масло	40—55	37—55	7,5—15 (11)
Финское талловое масло	43,1	50,1	6,8 (5)

Детальное исследование состава таллового масла завода Кехра, произведенное методами анализа, разработанными Бобровым (²), Солодким (⁹), Филиппсом (¹⁷), Диттмаром (¹²), показало, что оно содержит около 21% нейтральных веществ, 76% кислотных веществ и 3% инкрустов, нерастворимых в воде и эфире. Нейтральные вещества дают после омыления 11—13% неомыляемых (главным образом стерина), 7,5—8% жирных и 1,2—1,8% смоляных кислот. Кислотные вещества состоят в среднем на 30—32% из жирных и на 44—46% из смоляных кислот.

Что касается жирных кислот таллового масла, то их качественный состав определялся по продуктам их окисления по Пайяри (¹⁶) и Гацура (¹³), а количественный состав определялся по Кауфману (¹⁵) на основании иодных и родановых чисел; содержание ненасыщенных кислот определялось по Бертраму (¹⁰). Для получения исчерпывающих данных о составе жирных кислот их этиловые эфиры подвергались молекулярной разгонке в вакууме 10^{-4} мм.

В полученных отдельных фракциях определялись числа омыления, иодные и родановые числа, содержание насыщенных кислот и другие константы. При таком высоком вакууме в первых погонах (около 100°) преобладают эфиры олеиновой кислоты, затем, с повышением температуры, начинают преобладать эфиры линолевой кислоты, а начиная с 150° появляются эфиры стеариновой кислоты. Как молекулярная разгонка эфиров жирных кислот, так и непосредственный анализ жирных кислот дают в среднем 54,1% линолевой кислоты, 37,8% олеиновой и 8,1% стеариновой кислоты.

Смоляные кислоты таллового масла содержат 88—92% неокисленных смоляных кислот, растворимых в бензине, и 8—12% окисленных смоляных кислот, нерастворимых в бензине.

Неомыляемые состоят главным образом из стерина с темп. плавл. от 131 до 142° .

2. Процесс термического уплотнения таллового масла состоял в его нагревании на 250 — 350° с улавливанием жидких и газообразных продуктов отгона, которые также как и неперегоняемый остаток подвергались исследованию (см. табл. 2).

Таблица 2

Изменение констант при термическом уплотнении таллового масла

	Число нейтра- лизации	Число омы- ления	Число эфирное	Число иодное	Число рода- новое	Вязкость при 50° С в граду- сах Энглера, определенная в вискозиметре Хепплера
Исходное талловое масло	126,6	166,5	39,9	136,0	68,6	$40,0^{\circ}$
Остаток после 8 ча- сов нагрева при 250 — 280°	108,0	141,0	38,0	87,3	41,5	$117,6^{\circ}$
Остаток после 8 ча- сов нагрева при 350 — 360°	11,0	54,0	43,0	45,0	17,0	$141,2^{\circ}$
Отгон после 8 часов нагрева при 250 — 280°	81,0	113,0	32,0	139,0	75,3	—
Отгон после 8 часов нагрева при 350 — 360°	70,0	112,0	42,0	106,0	48,0	—

При нагреве таллового масла в течение 8 часов при 350—360° отгоняется 21% веществ, в том числе — 6,4% CO₂, 5,6% H₂O, 4,6% неомыляемых, 4,2% жирных и 0,2% смоляных кислот. Остаток составляет 79% и состоит на 34,0% из продуктов полимеризации, 7,5% стеринов, 14,0% жирных и 23,5% смоляных кислот.

В ы в о д ы. Сильное падение числа омыления у остатка при нагреве в течение 8 часов при 350—360° обуславливается конденсацией частиц с почти удвоенным молекулярным весом; сильное возрастание вязкости за то же время нагрева при 350—360° с 40° по Энглеру до 141,2° указывает на образование в остатке коллоидного раствора. Падение иодных чисел при тех же условиях нагрева объясняется взаимным насыщением двойных связей в результате соединений углеродных атомов между собою, приводящим к полимеризации молекул; падение числа нейтрализации у неперегоняемого остатка указывает, что остаток обогатился продуктами полимеризации и неомыляемыми. Выделение CO₂ и H₂O указывает на наличие процесса дегидратации и декарбоксилизации. Переход в отгон органических веществ происходит главным образом при 280—360°, причем доля смоляных кислот, перешедших в отгон, очень незначительна. Отгон состоит на 51,0% из неомыляемых, 47,4% жирных и 1,6% смоляных кислот.

3. Процесс этерификации таллового масла исследовался с целью установления, при каких температурах и за какой период времени происходит образование эфиров и какие условия благоприятствуют образованию эфиров жирных кислот в отличие от эфиров смоляных кислот. В качестве этерификаторов брались: этиленгликоль, глицерин, триэтаноламин, пентаэритрит и маннит в количестве на 1 моль таллового масла 1,3 моля спирта, деленное на число гидроксильных спирта. Талловое масло бралось одного и того же состава с содержанием 21% нейтральных веществ. Нагревание с различными спиртами происходило в течение 6 часов в токе CO₂ при постоянном перемешивании. Процент вновь образовавшихся эфиров из 100 г таллового масла в разных интервалах температуры приведен в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Количество вновь образовавшихся эфиров при нагреве таллового масла

	При 110— 130° %	При 130— 160° %	При 160— 200° %	При 200— 230° %
С 12 г этиленгликоля	15,0	33,5	49,0	79,0
С 12 г глицерина	7,3	15,3	61,5	61,5
С 15 г триэтаноламина	27,5	46,6	79,0	79,0
С 9 г пентаэритрита	2,2	14,0	33,4	64,0
С 10 г маннита	4,0	12,6	26,5	59,8

Т а б л и ц а 4

	При 110—130°		При 130—160°		При 160—200°	
	Эфиры жирн. %	Эфиры смолян. %	Эфиры жирн. %	Эфиры смолян. %	Эфиры жирн. %	Эфиры смолян. %
С 12 г этиленгликоля	83,9	16,1	78,4	21,6	53,8	46,2
С 12 г глицерина	87,0	13,0	63,0	37,0	43,7	56,3
С 15 г триэтаноламина	90,8	9,2	60,0	40,0	45,4	54,6
С 9 г пентаэритрита	80,0	2,0	78,3	21,7	61,9	38,1
С 10 г маннита	72,2	27,8	57,5	42,5	40,0	60,0

Наибольшей активностью обладает триэтаноламин; наименьшей — маннит, что обуславливается наличием в нем вторичных гидроксидов (1). В зависимости от температур нагрева соотношение между эфирами жирных и смоляных кислот при нагреве 100 г таллового масла в течение 6 часов в токе CO_2 изменяется согласно табл. 4.

Низкие температуры содействуют образованию эфиров жирных кислот, по мере повышения температуры возрастает число эфиров смоляных кислот. Ведя процесс этерификации при 240—260°, имеем быстро идущую реакцию, сопровождающуюся сильным падением чисел нейтрализации исходных смесей (см. табл. 5).

Таблица 5

Числа нейтрализации продуктов этерификации 100 г таллового масла
в токе CO_2 при 240—260°

	Начальное	В течение 2 часов	В течение 4 часов	В течение 6 часов
С 12 г глицерина	130	36,2	17,0	10,0
С 10 г маннита	120	80,0	19,0	10,0
С 15 г триэтаноламина	103	26,5	6,0	0,0

При 6-часовом нагреве при 240—260° продукты этерификации получаются в виде густых, вязких, липких масс; присутствие в них эфиров стеариновой кислоты способствует образованию медленно сохнущих пленок.

4. Основываясь на способности диацетонамина — $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_3$, как основания, давать соли со смоляными кислотами (8), была исследована возможность разделения жирных и смоляных кислот с целью дать для бумажной промышленности заменитель канифоли, а жировой промышленности — чистые жирные кислоты. Однако целый ряд опытов показал, что осадок, получаемый при действии сухого аммиака на раствор таллового масла в ацетоне, не представляет чистую соль диацетонаминового основания со смоляными кислотами, но что этот осадок содержит около 85% соли диацетонамина с неокисленными смоляными кислотами и 15% соли диацетонамина с жирными кислотами. Таким образом, если по этому способу нельзя полностью отделить смоляные кислоты от жирных, то все же удастся разделить талловое масло на две части — около 30% осадка, богатого смоляными кислотами (неокисленными) и около 70% раствора, богатого жирными кислотами и содержащего, кроме того, нейтральные вещества и окисленные смоляные кислоты. Окисленные смоляные кислоты в реакцию с диацетонамином не вступают.

5. Действие крепкой серной кислоты на талловое масло исследовалось с целью выяснения ее влияния на жирные и смоляные кислоты и на возможность изготовления заменителя ализаринового масла.

Крепкая серная кислота уд. в. 1,84 при 12—16° прибавлялась по каплям при непрерывном перемешивании к талловому маслу в количестве 15% веса масла. Ввиду большой вязкости талловое масло было предварительно растворено в петролейном эфире. После 12-часового стояния талловое масло разделилось на два слоя: верхний — легкоподвижный (около 60%) и нижний — густой, вязкий (около 40%). Составы верхнего и нижнего слоев, получаемых после отгонки петролейного эфира и нейтрализации, приведены в табл. 6.

При указанном соотношении между серной кислотой и талловым маслом серная кислота действует на смоляные кислоты главным образом окислительно, жирные кислоты лишь в нижнем слое частично переходят в

Процентный состав слоев

	Верхний слой %	Нижний слой %
Неомыляемых	3,6	7,3
Жирных кислот	22,7	14,2
Жирных оксикислот	—	0,7
Неокислен. смоляных кислот	25,0	16,0
Окислен. смоляных кислот	0,3	6,9
Нерастворимых примесей	1,7	1,6
	53,3	46,7

оксикислоты. Увеличивая количество серной кислоты до 25%, получаем в нижнем слое до 15% окисленных смоляных кислот и до 7% жирных оксикислот. Верхний слой, будучи нейтрализован, может служить заменителем ализаринового масла, давая с водой прочную, устойчивую эмульсию.

6. До последнего времени талловое масло применялось главным образом для изготовления олифы (для внутренних покрытий) и в мыловарении. Автору этой работы удалось разработать и ввести в производство применение таллового масла как заменителя олеина при замасливании шерсти. Применявшийся для этой цели в текстильной промышленности олеин является дорогим и остродефицитным материалом и потому не раз делались попытки найти дешевый заменитель олеина.

Минеральное масло, частично заменяя олеин, не давало прочной и устойчивой эмульсии⁽⁶⁾; разработанные в 1937 г. «неволи», состоящие на 75% из минерального масла, 19% олеина и 6% триэтаноламина, давали хорошие результаты, однако недостаток триэтаноламина⁽³⁾ и относительно высокий процент олеина препятствовали широкому распространению этих «неволей». Первоначальные работы автора этой статьи велись в направлении частичной замены олеина канифолью; оказалось, что такая смесь из олеина и канифоли дает с минеральным маслом в высшей степени устойчивую эмульсию. Оставалось, следовательно, найти такое вещество, которое совмещало бы в себе свойства олеина и канифоли, было бы дешево, без запаха и легко удалялось бы из шерсти при промывке. Такое вещество и было найдено в талловом масле. Автором был разработан и внедрен в производство на текстильной фабрике имени 1 декабря в г. Синди ЭССР следующий способ изготовления прочной водостойчивой эмульсии для замасливания шерсти: 3000 г таллового масла подогреваются и при перемешивании добавляется 1100 г минерального масла. Эта смесь омыляется постепенно раствором едкого натра (1100 г воды на 800 г едкого натра уд. в. 1,33). Когда получится равномерная смесь, добавляют еще постепенно 5000 г минерального масла. Полученная консистентная масса разводится водой так, что на одну часть консистентной массы берется от 6 до 10 частей воды в зависимости от того, какую степень жирности хотят придать шерсти. Получается эмульсия молочного цвета, не выделяющая капель масла при стоянии, без запаха и легко вымывающаяся из шерсти. Эмульсия представляет систему двух не смешивающихся между собою жидкостей — минерального масла, находящегося в состоянии тончайшего распыления, и воды; устойчивость системы обуславливается присутствием эмульгатора — таллового масла в виде натриевых солей жирных и смоляных кислот и неомыляемых стеаринов.

При цене олеина 8 руб. за кг и таллового масла 2 руб. за кг (по ценам 1949 г.) эмульсия из таллового масла обходится в 4 раза дешевле олеиновой и освобождает местные фабрики от привоза дефицитного олеина. За 1949 г. текстильная фабрика имени 1 декабря в г. Синди ЭССР употребила 5000 кг таллового масла для замасливания шерсти.

Выводы

1. Произведен детальный анализ жирных кислот таллового масла. Путем молекулярной разгонки этиловых эфиров жирных кислот, определения иодных и родановых чисел отдельных фракций и исследования продуктов окисления установлен качественный и количественный состав жирных кислот.

2. Смоляные кислоты таллового масла подразделены на неокисленные и окисленные.

3. Исследование процесса термического уплотнения таллового масла показало, что при нагреве до 280—360° происходит изменение констант таллового масла, обуславливаемое конденсацией и полимеризацией молекул. В отгон переходит очень малое количество смоляных кислот.

4. Исследование процесса этерификации показало, что при прочих равных условиях триэтаноламин обладает наибольшей активностью. В пределах температуры 110—130° этерифицируются главным образом жирные кислоты, смоляные же — слабо; с повышением температуры этерификация смоляных кислот идет энергичнее.

5. Исследование действия диацетонамина на талловое масло показало, что это основание может разделить талловое масло на две части — на часть, богатую смоляными кислотами, и другую часть — богатую жирными кислотами.

6. Исследование действия крепкой серной кислотой на талловое масло показало, что она действует окислительно главным образом на смоляные кислоты и лишь в слабой степени на жирные кислоты, образуя малое количество жирных окисокислот.

7. Талловое масло в смеси с минеральным маслом дает прочную водостойчивую эмульсию, заменяющую олеиновую эмульсию при замасливании шерсти. Будучи в 4 раза дешевле олеина, талловое масло нашло для этой цели широкое применение в текстильной промышленности Эстонской ССР.

*Институт промышленных проблем
Академии Наук Эстонской ССР*

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Благонравова и А. Я. Дринберг, О продуктах этерификации жирных кислот с одной двойной связью и их высыхание, «Журнал прикладной химии», т. 12, 1938, стр. 1642.
2. П. А. Бобров, О составе древесной смолы, «Журнал прикладной химии», т. 2, 1929, стр. 403.
3. В. В. Голосов, Эмульсии с триэтаноламином и этиленгликолем, «Текстильная промышленность», № 9—10, 1946.
4. А. Я. Дринберг, Искусственные олифы, Л., 1947, стр. 110.
5. Институт жировой промышленности, Маслобойно-жировое дело, № 12, 1934.
6. А. М. Моторин, Журн. «Шерстяное дело», № 4, 1931.
7. Н. К. Поликарпов, Талловое масло ЭССР, его состав, свойства и техническое применение, Автореферат, Таллин, 1950.
8. Е. В. Рогинская, О химическом составе древесной смолы, «Журнал прикладной химии», т. 7, 1947, стр. 564.

9. Ф. Т. Солодкий, О составе сульфатного мыла и приемах его использования, Сборник лесохимических работ Лесотехнической академии им. С. М. Кирова, № 16, 1938.
10. S. Bertram, Zeitschr. deutsch. Öl- und Fettindustrie, Nr. 45, 1925, S. 733.
11. R. Blengsly, Talloil, «Paper Trade Journal», No 9, 1940.
12. K. Dittmar, Über Tallöl, «Zeitschr. f. angew. Chemie», Nr. 39, 1926, S. 263.
13. H. Hazura, Monatshefte d. Chemie, 1887, S. 147.
14. E. Jacobson, «Svensk Pappers Tidning», No 18, 1939, 473.
15. H. Kaufmann, Studien auf dem Fettgebiet, 1925, S. 150—157.
16. K. Pajari, Untersuchungen über Kiefferrinde, Helsinki, 1943.
17. J. Philipps, The Resins of Jack-Pine, «Pulp and Paper Magazine of Canada», No 2, 1931.