

УДК 621.791.35:621.3.049.77.002.72

Н.И. Полежаева

Полежаева Наталья Ивановна родилась в 1954 г., окончила в 1977 г. Красноярский государственный университет, кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической и физической химии Сибирского государственного технологического университета. Имеет более 130 работ в области переработки растительной биомассы в ценные вещества и создания на их основе новых продуктов и материалов.



НОВЫЕ ПРОДУКТЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАНИФОЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ КОРЫ ПИХТЫ И ЛИСТВЕННИЦЫ СИБИРСКОЙ

Показано, что пихтовая и лиственничная канифоль, полученная при комплексной переработке коры, является полноценным заменителем сосновой живичной канифоли.

Ключевые слова: канифоль, скипидар, кора пихты, кора лиственницы сибирской, комплексная переработка, полиэфирная смола, термоокислительная деструкция

Основным сырьем для получения канифоли и скипидара в России является сосновая живица. В настоящее время принимаются меры по увеличению выпуска талловой и экстракционной канифоли, сульфатного скипидара. Однако темпы роста потребления канифольно-скипидарных продуктов значительно опережают рост их производства [2].

Отсутствие эффективных заменителей, сложность синтеза канифоли и скипидара на основе минерального и других видов сырья продолжают оставаться факторами, сдерживающими выпуск многих ценных продуктов, крайне необходимых народному хозяйству страны. Рациональное использование ресурсов, совершенствование технологии производства, улучшение качества канифоли и скипидара, создание на их базе более эффективных производных в ближайшее время – вот единственно реальная перспектива в удовлетворении нужд промышленности в канифольно-скипидарных продуктах.

Канифоль и ее производные находят широкое применение в композициях различного назначения: пропиточные составы, термопластичные композиции, лаки, краски, смазочно-охлаждающие и волоочильные жидкости, водорастворимые и полимерные флюсующие составы. В каждой из приведенных композиций канифоль должна обладать определенными специальными эксплуатационными качествами: высокими диэлектрическими свойствами, адгезией к различным материалам, пленкообразующими, смазочно-охлаждающими, волоочильными или флюсующими свойствами. Зная диапазон химических возможностей смоляных кислот канифоли и используя научные разработки в этой области, можно с успехом придавать канифоли те или иные физико-химические свойства. Большинство из вышепри-

веденных композиций получают и эксплуатируют в достаточно широком интервале температур (50 ... 300 °С и выше), при этом содержащаяся в них канифоль подвергается процессам термоокислительной деструкции, что отрицательно сказывается в дальнейшем на эксплуатационных свойствах самих композиций. Следовательно, одним из важнейших критериев при разработке новых композиционных составов является термостабильность их компонентов и, в частности, присутствующих в рецептуре канифоли и ее производных. Термостойкость канифоли и ее эфиров на воздухе и в аргоне была изучена методом термогравиметрии [1]. Как показали проведенные исследования, термоокислительная деструкция канифоли происходит в интервале температур 200 ... 220 °С, ее эфиров – 260 ... 340 °С. При этом в аргоне термодеструкция канифольных смол начинается при более высокой температуре, чем на воздухе. На воздухе канифольные смолы, имеющие сопряженные двойные связи, легко окисляются, а деструкция носит термоокислительный характер, поэтому получение новых продуктов, устойчивых к термоокислительной деструкции, является актуальной задачей.

Огромным, но практически не используемым резервом для получения канифоли и скипидара является кора хвойных пород деревьев. Ежегодно на предприятиях лесопромышленного комплекса России скапливаются десятки миллионов тонн коры.

Разработана технология комплексной переработки коры пихты и лиственницы, которая позволяет получать из нее целый ряд продуктов, в том числе и канифоль; выход ее из коры лиственницы составляет 4 %. При переработке пихтовой коры получают пихтовое масло, бальзам, пищевые красители, дубильные вещества и активные угли с выходом соответственно 2,1; 6,0; 16,0; 20,0 и 12,0 ... 15,0 % [4, 5]. Но производство канифоли более перспективно, о чем свидетельствует состав смоляных кислот пихтового бальзама (см. таблицу) [3].

Полученная при комплексной переработке коры лиственницы и пихты канифоль была использована, наряду с сосновой живичной канифолью, в качестве модификатора при синтезе органического связующего вещества

Кислота	Массовая доля, %, кислоты в пихтовом бальзаме
Пимаровая	1,2
Сандаракпимаровая и дигидро- абиетиновая	1,8
Левопимаровая и палюстровая	8,0
Изопимаровая	10,9
Абиетиновая и дигидро- абиетиновая	54,9
Неоабиетиновая	23,3
Неидентифицированные	Следы

для низкотемпературных припойных паст, применяемых при сборке и поверхностном монтаже гибридных интегральных микросхем. Ввиду того, что рабочая температура оплавления низкотемпературных припойных паст, в зависимости от состава припоя, для трафаретной печати составляла 200 ... 450 °С, для дозатора – 140 ... 350 °С, большое значение при разработке органической связки имеет термостабильность этих продуктов [6].

Для синтеза полиэфирных смол использовали этиленгликоль ($T_{\text{кип}} = 198 \dots 200 \text{ }^\circ\text{C}$; $d_4^{20} = 1,115$), глицерин (290 °С; 1,260), малеиновый ангидрид (202 °С; 0,934), фталевый ангидрид (285 °С; 1,527). Для предотвращения побочных реакций синтез проводили в атмосфере аргона. Исходную смесь нагревали при температуре 195 ... 198 °С в течение 4 ч, затем добавляли пихтовую или лиственничную канифоль и реакцию присоединения проводили при температуре 198 ... 200 °С в течение 1 ч. Равновесие реакции поликонденсации смещали путем удаления из сферы реакции низкомолекулярного продукта – воды, используя ловушку Дина–Старка. Выход полиэфира – 90 % от загрузки. Продукт прозрачный, твердый, темно-желтого цвета. Температура размягчения полиэфирных смол – 95 ... 100 °С, кислотное число с лиственничной канифолью – 115 мг КОН·г⁻¹.

Параметры термоокислительной деструкции полученных полиэфирных смол были определены методом динамической термогравиметрии (ТГ). Для более точного определения температуры начала разложения смол по кривым ТГ наряду с кривой потери массы в методе динамической термогравиметрии были использованы кривые скорости потери массы (ДТГ) и разности температур в исследуемом веществе и инертном эталоне (ДТА). Исследование проводили на дериватографе фирмы MOM Q-1000 системы E. Paulik, J. Paulik, L. Erdey в режиме программированного нагрева образца. Образец массой 0,05 г нагревали в платиновом тигле на воздухе, скорость нагрева 10 град·мин⁻¹. Чувствительность весов 100 мг, гальванометра ДТА – 1/3, гальванометра ДТГ – 1/10.

При нагревании полиэфирных смол установлено, что их разложение на воздухе происходит в 3 стадии в интервале температур 80 ... 600 °С. Первая стадия (80 ... 250 °С) характеризуется потерей массы в результате того, что исследуемая полиэфирная смола содержит растворитель, химически не связанные реакционную воду, остатки спирта и неомыляемые вещества, кипящие в данном интервале температур. Вторая стадия (310 ... 400 °С) характеризуется экзотермическим процессом окисления части образующихся продуктов. Третья стадия сопровождается сложным экзотермическим эффектом с характеристическими температурами (450 °С – температура начала экзотермического пика на кривой ДТА, связанного с началом окисления; 500 °С – температура, соответствующая процессу окисления образующихся при термическом разложении полиэфирной смолы газообразных продуктов).

Полученные данные (температура начала отклонения кривой дифференциальной ТГ, $T_{\text{д}}^{\text{ДТГ}} = 500 \text{ }^\circ\text{C}$; температура начала экзотермического эф-

фекта на кривой ДТА, связанного с началом окисления, $T_d^{ДТА} = 450$ °С; температура деструкции по усредненным данным кривых ДТГ и ДТА, $T_d^{ср} = 475$ °С) показывают, что модифицированные полиэфирные смолы устойчивы к термоокислительной деструкции, так же как и полиэфирная смола, модифицированная сосновой живичной канифолью [6].

Проверка на коррозионную активность полиэфирных смол на медных пластинках по ГОСТ 20.57.406–88 в камере влаги (температура (40 ± 2) °С, время 21 дн., влажность (93 ± 3) %) и оценка полученных результатов по ГОСТ 275.97–88 показали, что синтезированные полиэфирные смолы некоррозионноактивны и могут использоваться в качестве органической связки в низкотемпературных некоррозионноактивных припойных пастах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бронникова, Г.В.* Исследование термостойкости эфиров канифоли [Текст] / Г.В. Бронникова, Г.К Падерина, В.В. Коленина // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. – 1983. – № 5. – С. 15–16.
2. *Журавлев, П.И.* Канифоль, скипидар и продукты их переработки [Текст] / П.И. Журавлев. – М.: Лесн. пром-сть, 1988. – 72 с.
3. *Кузнецов, Б.Н.* Изучение смоляных кислот гексанового экстракта пихтовой коры [Текст] / Б.Н. Кузнецов, В.А. Левданский, Н.И. Полежаева // Лесохимия и органический синтез: сб. тез. докл. II Всерос. совещ. – Сыктывкар, 1996. – С. 42.
4. Пат. 2142489 РФ С 09 F 1/00, С 14 С 3/00. Способ переработки пихтовой коры [Текст] / В.А. Левданский, Н.И. Полежаева, Б.Н. Кузнецов. – Заявл. 20.07.98; опубл. 10.12.99, Бюл. № 34.
5. Пат. 2137821 РФ С 11 В 9/02, С 09 в 61/00. Способ переработки пихтовой коры [Текст] / В.А. Левданский, Н.И. Полежаева, А.П. Еськин, Л.В. Сафонова, Б.Н. Кузнецов. – Заявл. 20.07.98; опубл. 20.09.99, Бюл. № 26.
6. *Полежаева, Н.И.* Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции полиэфирной смолы, модифицированной канифолью [Текст] / Н.И. Полежаева [и др.] // Журн. приклад. химии. – 2001. – Т. 74, № 4. – С. 684–685.

Сибирский государственный
технологический университет

Поступила 11.04.07

N.I. Polezhaeva

New Products with Colophony Produced under Complex Processing of Fir and Siberian Larch Bark

Fir and Siberian larch colophony produced under complex bark processing is shown to be a full-value substitute of pine oleoresin.