сопровождении ливневых дождей. В местах с более влажным климатом (Аразская долина), наблюдались "влажные" порывы. При влажных порывах удельная влажность составлял 8-14 г/кг. Порыв ветра ураганной силы возникающий на короткое время, наблюдались в узких зонах Шахбузских, Джульфинских и Ордубадских гор с шквалистыми ветрами, ливневыми осадками и грозами. Обладают значительно большей разрушающей силой и могут полностью уничтожить строение, разрушить домов и повалить деревья.

Вышеуказанные исследовательские работы полностью подтвердил реальную опасность порывов и их серьезную опасность для линии электропередач, высотных сооружений, зданий, домов и деревьев.

Выводы:

1. Рассмотрены особенности местных ветров в зависимости от рельефа местности и географической особенности Нахчыванской котловины.
2. Рассмотрены особенности теплового баланса между поверхностью земли и атмосферы Нахчыванской котловины при загрязнении и застое воздуха.
3. Рассмотрены вопросы решения экологических проблем, возникающих в окружающей среде в процессе использования водных ресурсов Нахчыванской Автономной Республике.
4. Рассмотрены особенности локальных порывов ветра в зависимости от теплового баланса и географической особенности Нахчыванской котловины.
5. Анализирован динамика возникновения порывов ветра в Нахчыванской АР и их негативные последствия.

1. Аббасов А., Мамедова Ф., Гурбанов Г. Экология и окружающая среда во взаимоотношении общества и природы. Нахчыван, «Аджеми», 2018, 290 с.
2. Берлянд М. Е. Современные проблемы атмосферной диффузии и загрязнения атмосферы. Л.: Гидрометеорологическое издательство / 2005, с. 440- 448.
3. Горшков В.Г., Макарьева А.М. Сила ветра в земной атмосфере. Российская Академия Наук, Петербургский Институт Ядерной Физики, Гатчина, 2008, с. 21
4. Лукутин Б.В. Возобновляемые источники энергии, Томск: Изд. Томского Политехнического Университета, 2008, 187 с.
5. Селегей Т.С. Потенциал рассеивающей способности атмосферы, // География и природные ресурсы, 1990, №2, с. 132-137.
6. Сухова М.Г. Современные изменения температурного режима воздуха и режима увлажнения на Алтае. // Мир науки, культуры, образования, 2007. №2(5), с. 14-18.
7. Сухова М.Г. Современное состояние ландшафтов Алтая и их трансформация под влиянием естественных и антропогенных процессов // Вестник ТГУ. Томск, 2003, с. 235-238.
8. Трошин В.Д. Погода и здоровье / В.Д. Трошин. М.: Центрполиграф, 2003, 190 с.
9. Brunner P., Kinzelbach W., Siegfried T. Sustainable groundwater management - problems and scientific tools // Episodes, Vol.26, no 4, 2011, P. 279-284.

Полежаева Н.И., Ключихин К.А.

Изучение фазовых переходов в сосновой живичной канифоли

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф.

Решетнева

(Россия, Красноярск)

doi: 10.18411/lj-02-2020-53

idsp: ljjournal-02-2020-53

Аннотация

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что на кривой DSK сосновой живичной канифоли наблюдаются α – и T_{II} – переходы. Природа α – перехода связана с характерной для смоляных кислот термической изомеризацией,

а T_{II} – переход предопределяет физическую границу между высокоэластичным и вязко текучим состояниями канифоли.

Ключевые слова: канифоль, дифференциальная сканирующая колориметрия, термическая изомеризация, α – переход, T_{II} – переход.

Abstract

Using differential scanning calorimetry, it was shown that α – and T_{II} – transitions are observed on the DSK curve of pine gum rosin. The nature of the α – transition is associated with thermal isomerization characteristic of resin acids, and the T_{II} – transition determines the physical boundary between the highly elastic and viscous flowing states of rosin.

Keywords: rosin, differential scanning colorimetry, thermal isomerization, α -transition, T_{II} – transition.

Для производства живичной канифоли используют живицу, представляющую собой сок, вытекающий из надрезов в коре хвойных деревьев. Собранный живица содержит 80 % кислот канифоли и около 20 % скипидара. Очищенную от серы живицу подают в непрерывно действующую канифолеварочную колонну, в которой острым паром отгоняют скипидар [1,2].

Сосновая живичная канифоль – лучшая из всех известных видов канифоли; массовая доля смоляных кислот в ней колеблется от 93 до 94 %, жирных кислот – 1,5 %, неомыляемых веществ 6 – 7 %. Температура размягчения сосновой живичной канифоли 66 - 70 °С, кислотное число 165 – 175, цвет по стеклянной шкале $W_g - G$ [1].

Живичная канифоль отличается повышенной хрупкостью; цвет ее колеблется от светло-желтого до коричневого. Чистая канифоль, содержащая незначительное количество примесей, имеет более светлую окраску [1,3].

Товарная канифоль в том виде, в каком она выпускается на рынок, не может полностью соответствовать современным требованиям тех отраслей промышленности, где она применяется. Многие свойства канифоли являются нежелательными, например её склонность к кристаллизации, легкая окисляемость кислородом воздуха, хрупкость, низкая температура размягчения, влагоемкость, химическая нестойкость и кислотный характер [4,5].

Канифоль часто используют для модифицирования природных (копалов) и синтетических (фенолоформальдегидных, алкидных и др.) олигомеров [6,7].

В связи с вышеизложенным исследование поведения канифоли при нагревании остается актуальным.

Комплексный термический анализ сосновой живичной канифоли проведен с помощью синхронного термоанализатора STA 449 *Jupiter* (фирмы NETZSCH), сочетающего одновременное измерение изменений массы (термогравиметрия) и тепловых потоков (дифференциальная сканирующая калориметрия) и совмещенного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 *Aeolos* (фирмы NETZSCH) для анализа газов, выделяющихся при нагревании образцов. Образцы подвергались нагреванию от температуры 40 °С до 600 °С по температурной программе со скоростью 5 град/мин, в динамической атмосфере аргона (скорость потока газа: 30 мл/мин.).

Для канифоли типично аморфное состояние переохлажденной стеклообразной жидкости. В соответствии с этим, при нагревании канифоли на кривой DSC наблюдается эндотермический эффект при 73,2 °С, отвечающий процессу размягчения, переходу канифоли из стеклообразного в высокоэластичное состояние, при этом ширина интервала размягчения ΔT_p составила 50 – 90 °С, а энтальпия перехода $\Delta H = 7,83 \pm 0,01$ Дж/г (рис.1) [8].

Рис.1. Температурные зависимости изменения массы (TG) и потока теплоты (DSC) для канифоли при нагревании в инертной атмосфере

При температурах стеклования и размягчения, т.е. при α – переходе, который является главным релаксационным переходом, ряд макроскопических параметров меняется скачкообразно, что объясняет появление эндотермического пика при $T_p = 73,2$ °С с энтальпией перехода $\Delta H = 7,83 \pm 0,01$ Дж/г, который обусловлен конформационными изменениями, ростом числа дырок (свободного) объема и изменением параметров колебательного движения [9]. В литературе приводятся различные температуры размягчения живичной канифоли – 60 °С [3]; 66 – 70 °С [1]; 66, 68, 73 °С [10].

Природа α -перехода может быть связана с характерной для смоляных кислот термической изомеризацией, приводящей к изменению химического состава смоляных кислот с увеличением доли абиетиновой кислоты. Термическая изомеризация смоляных кислот представлена на рис.2 [11].

Рис.2. Схема термической изомеризации смоляных кислот

В этой схеме формулы соответствуют кислотам: (I) - левопимаровой, (II) - неоабиетиновой, (III) - палюстровой, (IV) - абиетиновой, (V), (VI), (VII) - соответственно тетрагидро-, дигидро- и дегидроабиетиновым смоляным кислотам. Следует отметить, что все эти кислоты (за исключением тетрагидроабиетиновой) найдены в составе живицы сосны обыкновенной [11].

Установлено, что во время термической обработки при 150 – 170 °С они подвергаются диспропорционированию с образованием смеси дегидро- и дигидроабиетиновой кислот [10]. В результате образуется равновесная смесь, содержащая, главным образом, абиетиновую кислоту.

Кроме процесса изомеризации в этой же температурной области 120 – 174 °С, согласно литературным данным, происходит плавление канифоли. Так как на температуру плавления канифоли большое влияние оказывает исходный состав смоляных кислот, способ получения канифоли, то литературные данные по плавлению канифоли существенно различаются: в [3] указывается температура 120 °С, в [10] приводится общий диапазон плавления смоляных кислот: 151,5 – 174 °С.

Таким образом, эндотермический эффект с максимумом при 149,3 °С на кривой ДСК образца канифоли может отвечать как процессу перестройки структуры смоляных кислот канифоли, так и процессу их плавления, приводящему к появлению еще одного важного перехода в неупорядоченной структуре, которым считается переход «жидкость 1 – жидкость 2» или T_{II} – переход, проявляющийся выше T_p . Это название дано Бойером и оно указывает на превращение «жидкости с фиксированной структурой» в истинно жидкое состояние [12].

T_{II} – переход предопределяет физическую границу между высокоэластичным и вязко текучим состояниями. Существует соотношение между температурами T_{II} и T_c :

$$T_{II} \sim (1,2 \pm 0,05) T_p. \quad (1)$$

Для канифоли расчет по формуле (1) величины T_{II} – перехода составил 88 °С, которая совпадает с температурой появления T_{II} – перехода на кривой ДСК канифоли [4]. Появление T_{II} – перехода на кривой ДСК имеет свою специфику и зависит от ряда факторов – состояния образца, наличия летучих примесей и др. При нагревании образца канифоли с постоянной скоростью на кривой ДСК наблюдается эндотермический пик при $T > T_p$, $T = 149,3$ °С, энтальпия перехода $\Delta H = 4,35 \pm 0,01$ Дж/г, ширина интервала $\Delta T = 120 - 200$ °С [8].

1. Журавлев П.И. Канифоль, скипидар и продукты их переработки.- М.: Лесная промышленность, 1988.- 72 с.
2. Бедрин А.К., Неустроев Г.А., Сластников И.И. Пособие аппаратчикам канифольно-скипидарного производства.- М.: Лесная промышленность, 1991.- 72 с.
3. Комшилов Н.Ф. Канифоль, её состав и строение смоляных кислот.- М.: Лесная промышленность, 1965.- 162 с.
4. Wu Zon-hua, Chen Shao-ping Исследование механизма окисления канифоли при нагревании // Linchan huaxue yu gongye / Chem. and Ind. forest Prod.-2000.- V.20, N3.- С.13-16.
5. Song Sheng-mei, Wang Ya-ming, Xie Hui-ding Анализ причин кристаллизации канифоли // Linchan huaxue yu gongye / Chem. and Ind. forest Prod.-2001.- V.21, N3.- С.77-82.
6. Орлова О.В., Фомичева Т.Н. Технология лаков и красок.- М.: Химия, 1990.- 384 с.
7. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе.- М.-Л.: Изд-во Химия, 1966.- 758 с.
8. Полежаева Н.И., Тарасова Л.С. Термическая деструкция полиэфирной смолы, модифицированной канифолью // Химия растительного сырья. 2010. №4. С.161-166.
9. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990. 432 с.
10. Жильников В.И., Хлопотунов Г.Ф. Модифицированная канифоль.- М.: Лесная промышленность, 1968. 128 с.
11. Бардышев И.И., Ткаченко О.Т. Смоляные кислоты. III. О природе высокоплавкой абиетиновой кислоты // Журнал общей химии.- 1959. Т.29. Вып.10. С.3493-3498.
12. Бойер Р. Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968. 384 с.