

Техническая информация

УДК 676.085.4

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ МАЛЕИНОВЫХ АДДУКТОВ НА ОСНОВЕ ТЕРПЕНТИНА

А. Ю. КЛЮЕВ¹, Н. Р. ПРОКОПЧУК², И. А. ЛАТЫШЕВИЧ^{1*}, Е. И. ГАПАНЬКОВА¹, Н. Г. КОЗЛОВ¹

¹ Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Беларусь

² Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Беларусь

Лесохимическими компаниями Финляндии, США, Канады, Китая и других стран выполняется большой объем работ по переработке канифоли и скипидара во вторичные продукты. Наличие эффективных вторичных терпеноидных продуктов создает предпосылки для разработки на их основе новых композиционных составов целенаправленного назначения.

Цель работы — обоснование технологий получения канифолетерпеномалеинового аддукта (КТМА) и канифолетерпеностирольномалеинового аддукта (КТСМА) из терпентина различного состава и выбор возможных путей их практического использования.

Представлены технические решения получения КТМА и КТСМА из терпентина путём подбора условий для связывания всех смоляных кислот и терпеновых углеводов с сопряженными двойными связями малеиновым ангидридом. Разработанные способы дают возможность исключить стадию канифолеварения для получения канифоли и скипидара как необходимого сырья при синтезе малеиновых аддуктов и получить новые терпеноидные продукты КТМА и КТСМА (непосредственно из терпентина), которые по ряду свойств значительно превосходят сосновую живичную канифоль.

Изучены физико-химические свойства (температура размягчения, кислотное число) полученных продуктов, благодаря которым КТМА и КТСМА могут служить ценным химическим сырьем для получения новых вторичных продуктов. Показана возможность их использования при создании различных композиционных материалов: укрепленных клеев, водорастворимых флюсующих составов, водорастворимых смазочно-охлаждающих жидкостей, электроизоляционных лаковых композиций и антисептических составов.

Ключевые слова: терпентин, малеиновый ангидрид, канифолетерпеномалеиновый аддукт, канифолетерпеностирольномалеиновый аддукт, температура размягчения, кислотное число, клеи, лаковые композиции, технологические средства.

PRODUCTION AND APPLICATION OF MALEIN ADDUTS ON THE BASIS OF TURPENTINE

A.YU. KLYUEV¹, N.R. PROKOPCHUK², I.A. LATYSHEVICH^{1*}, E.I. HAPANKOVA¹, N.G. KOZLOV¹

¹Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Surganov str., 13, 220072, Minsk, Belarus.

²Belarusian State Technological University, Sverdlova str., 13a, 220006, Minsk, Belarus.

Wood chemistry companies in Finland, USA, France, Germany, China, Japan and Canada focus on the processing of resina and terebenthene into secondary products. The presence of effective secondary terpenoid products creates the prerequisites for the development of new blend compositions of purpose-oriented designation on their basis.

The purpose of the work is the justification of technologies for the production of resina-terpenemalein adduct (KTMA) and resina-terpenestyrenmalein adduct (KTSMA) from turpentine of various composition and selection possible ways of their practical use.

* Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: irinalatyshevitch@gmail.com

Technical solutions for the preparation of KTMA and KTSMA from terpentine by the selection of conditions for binding of all resin acids and terpene hydrocarbons with conjugated double bonds with maleic anhydride are provided. The developed methods make it possible to exclude the stage of resina-making for the production of resina and terebentene as a necessary raw material in the synthesis of maleic adducts and to obtain new terpenoid products of KTMA and KTSMA (directly from terpentine), which significantly exceed pine oleoresin for a number of properties.

Physicochemical properties (softening point, acid number) of the products obtained were studied.

Due to their high physical and chemical properties, KTMA and KTSMA can serve as valuable chemical raw materials for the production of new secondary products on their basis. The possibility of their use in various composite materials: reinforced adhesives, water-soluble fluxing compounds, water-soluble lubricating-cooling liquids, insulating varnish compositions and antiseptic compositions is shown.

Keywords: terpentine, maleic anhydride, rosin-terpenemalein adduct, rosin-terpenestyrenmalein adduct, softening point, acid number, adhesives, varnish compositions, processing aids.

Введение

Развитие лесохимической промышленности стран ЕАЭС и, в частности, Республики Беларусь должно включать не только увеличение объёмов переработки древесины, но и интенсификацию процессов более глубокого её использования. Одним из перспективных направлений является производство канифоли и скипидара, расширение областей их применения, а также глубокая переработка живицы, получение новых продуктов с комплексом полезных свойств и создание на их основе широкого спектра высокоэффективных и практически важных композиционных составов для машиностроения, кабельной, электро- и радиотехнической, химической, резинотехнической, бумажной и других отраслей промышленности.

Одной из главных причин неэффективного использования сосновой живицы является отсутствие современной научно обоснованной концепции ее глубокой переработки. Создание и практическая реализация такой концепции путем разработки научных и прикладных основ переработки живицы, а также применение ее новых продуктов в композиционных составах позволит предложить на отечественный и зарубежный потребительские рынки конкурентоспособную продукцию.

Согласно материальному балансу канифольно-терпентинного производства [1] в неочищенную живицу вводится значительное количество скипидара. Это необходимо для понижения вязкости живицы (стадия фильтрации), ее осветления, приготовления терпентина и нагревания его до температуры 93–100 °С. Далее полученный и очищенный терпентин нагревается до 160–165 °С и подается на ректификационную колонну для разделения на канифоль и скипидар. Скипидар охлаждается и часть его снова нагревается и возвращается в производство. При этом для приготовления терпентина и его разгонки требуется значительное количество воды (в виде острого пара). Как видно, канифольно-терпентинное производство является достаточно энергоёмким, т.к. связано с дополнительным нагревом скипидара, использованием острого пара, требующего после-

дующей конденсации и утилизации.

Поэтому актуальны разработки новых наукоемких технологий глубокой переработки сосновой живицы с последующим получением на ее основе эффективных терпеноидномалеиновых продуктов, обладающих комплексом полезных свойств: высокими термостабильными, антисептическими, смазочно-охлаждающими, антикоррозионными, диэлектрическими, адгезивными, флюсующими и другими свойствами; создание на их основе практически важных композиционных составов, экономически эффективных, конкурентоспособных, импортозамещающих, экспортноориентированных и востребованных в различных отраслях промышленности.

Наличие в Республике Беларусь достаточной сырьевой базы (отечественного возобновляемого терпеноидного сырья) для производства канифоли и скипидара, а также возможности их переработки во вторичные продукты на предприятиях химического профиля делают актуальными исследования по созданию новых эффективных терпеноидных продуктов и практически важных композиционных составов на их основе.

Нами было предложено получение нового типа малеиновых аддуктов — КТМА и КТСМА [2–8], из полупродукта канифольно-терпентинного производства — терпентина, с максимальным связыванием всех его компонентов. Многокомпонентность его химического состава (наличие смоляных кислот и терпеновых углеводов, имеющих системы сопряженных двойных связей), а также вероятности протекания процессов изомеризации в смоляных кислотах и терпеновых углеводородах в ходе реакции открывают перспективы получения нового лесохимического продукта. Преимущество получения аддукта из терпентина на лесохимических заводах состоит также в том, что терпентин, поступая в канифольварочную колонну с отстойника-декантатора, уже предварительно нагрет до температуры 93–100 °С. Этот факт дает определенные экономические преимущества. Высокая химическая реакционная способность КТМА, широкий диапазон физико-химических свойств, достаточно простая техноло-

гия и большие потенциальные возможности для синтеза новых продуктов с комплексом полезных свойств открывают перспективы для ее производства на лесохимических предприятиях.

Цель работы — обоснование технологий получения КТМА и КТСМА и выбор возможных путей их практического использования.

Материалы и методы исследований

Для получения КТМА из терпентина разработан способ, основанный на подборе условий для связывания смоляных кислот и терпеновых углеводов с сопряженными двойными связями малеиновым ангидридом (МА) [2–5, 7–8].

Для получения экспериментальных образцов КТМА использовали терпентин ОАО «Лесохимик» (г. Борисов, Республика Беларусь). Состав терпентина: 60 мас.% смоляных кислот (из них 44% смоляных кислот с сопряженными двойными связями) и 40 мас.% скипидара. Методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ-анализа) [9–10] определяли качественный и количественный составы кислотной и углеводородной части терпентина.

Количество МА, вводимого в реакционную смесь, рассчитывали исходя из химического состава терпентина.

Расчетные количества терпентина и МА внесли в трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и включали электрообогрев. При достижении температуры реакционной смеси 100 °С,

приводили в действие мешалку. В течение 30–40 мин температуру смеси повышали до $T_{реакц.} = 190 \pm 5$ °С и поддерживали ее на этом уровне до конца процесса. Реакцию считали законченной, когда в реакционной смеси содержалось не более 2 мас. % свободного несвязанного МА. Содержание МА определяли по методике [11]. По окончании реакции обратный холодильник заменяли на прямой и отгоняли непрореагировавший скипидар и малеиновый ангидрид ($T_{реакц.} = 190 \pm 2$ °С, $P = 0,0026$ МПа). КТМА — твердое стекловидное вещество светло-желтого цвета, растворим в спиртах, эфирах и ацетоне.

По аналогичной технологии предложено получение нового малеинового аддукта — КТСМА [6] путем обработки смеси терпентина состава (смоляные кислоты — 60 мас.% и скипидар — 40 мас.%) и стирола МА с последующей отгонкой непрореагировавших остатков скипидара, стирола и МА. Смесь терпентина и стирола использовали при соотношении соответственно, мас. %: 95/5–30/70, а малеинового ангидрида — в количестве 46–83 мас. %.

Определение температуры размягчения T_p , кислотного числа (КЧ) и внешнего вида продуктов проводили по методике, представленной в источнике [12].

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 приведены физико-химические свойства КТМА, полученных при обработке терпентина различным количеством МА.

Таблица 1 — Влияние количества вводимого малеинового ангидрида на физико-химические свойства аддуктов КТМА
Table 1 — Effect of the amount of maleic anhydride administered on physico-chemical properties of adducts КТМА

Сырье	Условия реакции			Физико-химические свойства		
	массовая доля вводимого МА, мас. %	$T_{реакц.}$, °С	t , ч	T_p , °С	КЧ, мг КОН/г	выход продукта, %
Терпентин*	—	160	—	67,2	165,1	—
Терпентин	14,3	190 ± 2	5,0	80,0	228,0	66,3
Терпентин	21,5	190 ± 2	6,0	78,1	236,4	74,5
Терпентин	28,7	190 ± 2	7,0	75,1	250,8	80,1
Терпентин	35,9	190 ± 2	8,0	73,7	254,1	83,9
Терпентин	40,1	190 ± 2	9,0	73,0	267,1	90,1
Терпентин	43,1	190 ± 2	10,0	72,8	272,0	91,8
Терпентин	45,1	190 ± 2	10,5	70,5	273,3	92,0
Терпентин	50,3	190 ± 2	11,0	68,0	274,0	95,0
Терпентин	57,5	190 ± 2	12,0	67,0	275,0	95,9
Сосновая живичная канифоль**	25,0	190 ± 2	6,0	135,0	265,0	—
Сосновый живичный скипидар***	72,0	170 ± 2	12,0	60,0	320,0	85,0

Примечание:

* методом вакуумирования разделили терпентин на канифоль и скипидар;

** получили КМА;

*** получили ТМА.

Как видно, с увеличением вводимой массовой доли МА в реакционную смесь наблюдается увеличение выхода готового продукта и его КЧ. При этом происходит снижение T_p КТМА. Это можно объяснить увеличением содержания в последнем терпено-малеинового аддукта (ТМА), который обладает более низкой T_p ($T_p = 60^\circ\text{C}$) по сравнению с канифоле-малеиновым аддуктом (КМА) ($T_p = 135^\circ\text{C}$). Количество МА, необходимое для связывания всех компонентов

терпентина (имеющих систему сопряженных двойных связей), составляет 40,1–45,1 мас.% (при теоретически рассчитанном – 43,1 мас.%). При дальнейшем увеличении количества вводимого в реакционную смесь МА от 45,1 до 57,5 мас.% наблюдается незначительное увеличение КЧ.

Согласно литературным данным [2] можно предложить следующую схему синтеза КТМА, приведенную на рис. 1.

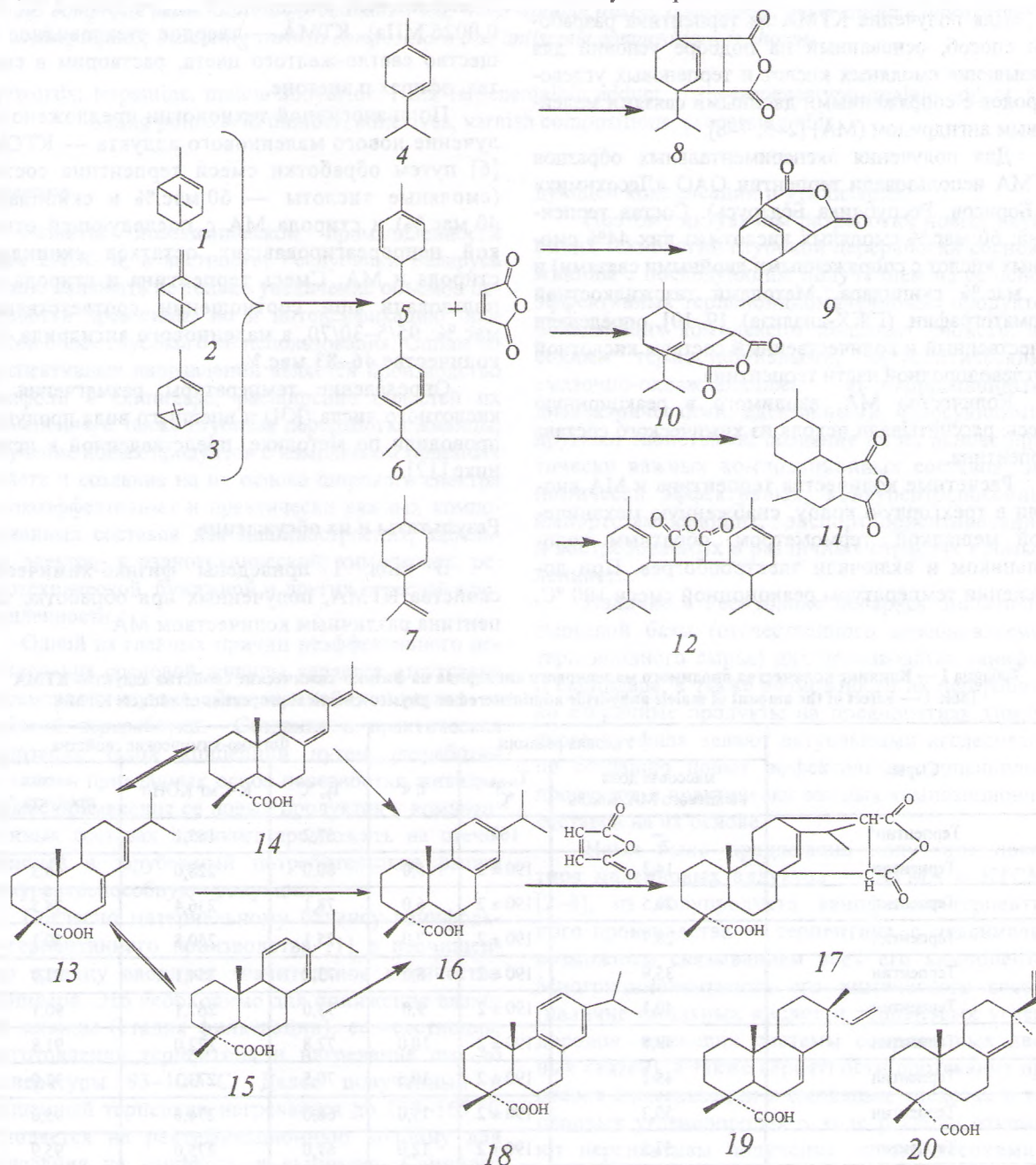


Рисунок 1 — Схема получения канифоле-терпено-малеинового аддукта: 1 — α -пинен; 2 — β -пинен; 3 — 3-карен; 4 — α -терпинен; 5 — α -фелландрен; 6 — 2,4-*n*-ментадиеп; 7 — 3,8(9)-*n*-ментадиеп; 8 — моноаддукт α -терпинена; 9 — моноаддукт α -фелландрена; 10 — моноаддукт 2,4-*n*-ментадиепа; 11 — моноаддукт 3,8(9)-*n*-ментадиепа; 12 — диаддукт; 13 — абиетиновая кислота; 14 — неоабиетиновая кислота; 15 — палюстровая кислота; 16 — левопимаровая кислота; 17 — малеопимаровая кислота; 18 — дегидроабиетиновая кислота; 19 — изоимаровая кислота; 20 — пимаровая кислота

Fig. 1 — Scheme for the preparation of the rosin-terpenemalein adduct: 1 — α -pinene; 2 — β -pinene; 3 — 3-carene; 4 — α -terpinene; 5 — α -felandrene; 6 — 2,4-*n*-mentadiene; 7 — 3,8(9)-*n*-mentadiene; 8 — mono-adduct of α -terpinene; 9 — mono-adduct of α -felandrene; 10 — mono-adduct of 2,4-*n*-mentadiene; 11 — mono-adduct of 3,8(9)-*n*-mentadiene; 12 — di-adduct; 13 — abietic acid; 14 — neoabietic acid; 15 — palustric acid; 16 — levopimaric acid; 17 — maleopimaric acid; 18 — dehydroabietic acid; 19 — isopimaric acid; 20 — pimaric acid

Предположительно, КТМА представляет собой многокомпонентную систему, в состав которой входят малеопимаровая кислота, смесь терпеномалеиновых аддуктов и смоляных кислот, не вступивших в реакцию с МА.

Таким образом, на основе выполненных экспериментов разработан способ, который дает возможность исключить стадию канифолеварения для получения канифоли и скипидара как необходимого сырья при синтезе малеиновых аддуктов и получить новый продукт КТМА (непосредственно из терпентина), который по свойствам значительно превосходит сосново-живичную канифоль. Благодаря своим физико-химическим свойствам (T_p , КЧ) КТМА может служить ценным химическим сырьем для получения новых вторичных продуктов на его основе.

В работах [3, 13] для ускорения реакции диенового синтеза и увеличения выхода КТМА в качестве катализаторов были предложены йодистые алкилы: CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$ (в количестве 0,05–0,35 мас.%) и NH_4I . Применение данных катализаторов приводит к увеличению выхода продукта до 98% и сокращению продолжительности процесса с 10 до 5 ч. Однако их применение вызывало снижение у КТМА T_p с 73,8 до 62 °С и КЧ с 273 до 262 мг КОН/г. Предложен способ получения КТМА [2, 4] в присутствии катализаторов – йодидов металлов, позволяющий получить высокоплавкую смолу из терпентина, минуя стадию его переработки в канифоль и скипидар. Использование катализатора LiI , NaI , KI , CaI_2 в количестве 0,3 мас.% позволяет снизить продолжительность процесса до 4 ч и увеличить выход продукта до 98%.

С целью повышения термических и диэлектрических свойств КТМА предложен способ его модификации [5]. В качестве модификаторов использовали алкилфенолдисульфоформальдегидную смолу — октофор S₁₀ [14] и алкилфеноламиную смолу — октофор N [15]. Оптимальное количество модификатора составляет 8,0 мас.%. Из двух предложенных модификаторов более предпочтителен октофор N. Ввиду того, что предлагаемые способы модификации КТМА отличаются простотой технологического процесса, отсутствием отходов производства, и загрязненных сточных вод, продукты целесообразно использовать как базовые для разра-

ботки на их основе композиционных составов различного назначения.

Следующим этапом работы стало получение продукта КТСМА, свойства которого представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, уменьшение в реакционной смеси терпентина с 95 до 30 мас.% и увеличение количества вводимого стирола от 5 до 70 мас.% и малеинового ангидрида от 46 до 83 мас.% (по отношению к реакционной смеси) приводит к росту T_p от 84,0 до 115,0 °С, КЧ от 276,0 до 328,0 мг КОН/г, T_d^{50} от 208,0 до 274,0 °С и увеличению выхода продукта с 93,6 до 99,0%.

Состав аддуктов КТСМА не изучали, однако предположительно он может представлять собой многокомпонентные сплавы из малеопимаровой кислоты, аддуктов терпеновых углеводородов с МА, стирольномалеинового аддукта и смоляных кислот (не реагирующих с МА).

Следует отметить, что в терпентине, поступающем на дальнейшую переработку, содержание смоляных кислот и скипидара может колебаться в широком интервале от 30/70 до 70/30 мас.%, тогда как способ [3] рассчитан только на получение КТМА из терпентина состава 60/40 мас.%. Поэтому согласно [7] были проведены дополнительные исследования.

В табл. 3 приведены физико-химические свойства полученных КТМА.

Изучена возможность использования экстракционного и сульфатного скипидаров при синтезе КТМА [8]. Установлено, что значения физико-химических характеристик смол, полученных из растворов сосновой живицы в экстракционном скипидаре, находятся на уровне КТМА, полученных из растворов сосновой живицы в живичном или сульфатном скипидаре. Использование экстракционного или сульфатного скипидара в растворах живицы не оказывает существенного влияния на изменения свойств КТМА. Предлагаемый способ получения КТМА открывает пути для более широкого их использования.

Алколаминоновые соли КТМА могут быть использованы в смазочно-охлаждающих жидкостях ЛХ, ЛХ-1, ЛХ-2 [13, 16], в рецептуре лака-флюса ЛФМ-1 [17], в водорастворимом флюсе ВФС-1 [18] и в клее-расплаве [19].

Таблица 2 — Получение и свойства аддукта КТСМА ($T_{\text{реакт}} = 190 \pm 2$ °С, $t = 9$ ч)
Table 2 — Preparation and properties of the adduct KTSMA ($T_{\text{react}} = 190 \pm 2$ °С, $t = 9$ h)

Состав реакционной смеси, мас.%		Характеристика аддукта			
терпентин/стирол	МА	T_p , °С	КЧ, мг КОН/г	T_d^{50}	выход, %
100 (терпентин)	43,1	72,8	269,3	198	91,8
95/5	46,0	84,0	276,0	208	93,6
90/10	50,0	88,0	280,0	215	94,0
80/20	55,0	93,0	288,0	220	95,0
70/30	60,0	97,0	296,0	230	96,0
60/40	65,0	100,0	304,0	240	97,0
50/50	71,0	105,0	312,0	252	98,0
40/60	77,0	108,0	320,0	269	98,0
30/70	83,0	115,0	328,0	274	99,0

Таблица 3 — Физико-химические свойства КТМА
Table 3 — Physico-chemical properties of КТМА

Условия реакции		Характеристика КТМА				
групповой состав терпентина, мас. %	количество введенного МА, мас. %	наименование смолы	T_p , °C	КЧ, мг КОН/г	v^{20} , сСт	выход смолы, %
30/70	57,7	КТМА _{30/70}	67,3	277,4	77,8	85,0
40/60	52,8	КТМА _{40/60}	69,0	273,6	103,8	86,0
50/50	48,0	КТМА _{50/50}	70,3	271,8	123,0	87,9
60/40	43,1	КТМА _{60/40}	72,8	269,3	142,2	89,1
70/30	38,3	КТМА _{70/30}	78,1	267,1	158,6	91,8

Для выпуска опытной партии КТМА (техническое название смолы КТМС) на ПО «Оргсинтез» (г. Урень, Нижегородская обл., Российская Федерация) была разработана техническая документация и выпущена опытная партия.

Получена опытно-промышленная партия КТМА, которую использовали для наработки экспериментальных партий композиционных материалов различного функционального назначения: укреплённых клеев, водорастворимых флюсующих составов, водорастворимых смазочно-охлаждающих жидкостей, электроизоляционных лаковых композиций и антисептических составов. Проведённые производственные испытания показали, что КТМА является, в ряде случаев, более перспективным сырьём для синтеза новых продуктов и композиционных материалов на его основе, чем традиционная канифоль.

Выводы

Проанализированы экспериментальные данные, обоснован выбор технологий получения новых малеиновых аддуктов на основе терпентина (КТМА и КТСМА) и предложены практические рекомендации по их применению.

Обозначения

КМА — канифолемалеиновый аддукт; КТМА — канифолетерпеномалеиновый аддукт; КТСМА — канифолетерпеностирольномалеиновый аддукт; КЧ — кислотное число; МА — малеиновый ангидрид; ТМА — терпеномалеиновый аддукт; $T_{д}^{ср}$, °C — усреднённая температура деструкции; T_p , °C — температура размягчения; $T_{реакц.}$, °C — температура реакции; t , ч — время реакции.

Литература

1. Гордон Л. В., Фефилов В. В., Скворцов С. О., Атаманчук Г. Д. Технология и оборудование лесохимических производств. М.: Лесная промышленность, 1969. 368 с.
2. Клюев А. Ю., Скаковский Е. Д., Козлов Н. Г., Прокопчук Н. Р., Горшарик Н. Д., Бей М. П., Рожкова Е. И., Огородникова М. М. Исследование состава терпеноидномалеиновых аддуктов // Труды БГУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2015. № 4. С. 154–164.
3. Пат. 672 РБ, МКИ С 09 F 1/04. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы / Клюев Ю. П., Шляшинский Р. Г., Клюев А. Ю., Пуят С. С., Эрдман А. А., Стром-

ский А. С., Ламоткин А. И., Страх А. К., Новиков О. А., Проневич А. Н.; заявитель Институт физико-органической химии АН БССР. № 100-4799504; заявл. 05.08.93; опубл. 30.06.95 // Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 1995. № 2. С. 70.

4. Пат. 2105781 РФ, МКИ С 09 F 1/04. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы / Шляшинский Р. Г., Клюев А. Ю., Титов А. И., Зеленина Р. И., Клюев Ю. П., Пуят С. С., Турчанинова И. В., Антонович И. В.; заявитель Институт физико-органической химии АН БССР, Уренский завод «Оргхим». № 94008155/04; заявл. 09.03.94; опубл. 27.02.98 // Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 1998. № 6. С. 232.
5. Получение и исследование свойств модифицированной канифолетерпеномалеиновой смолы / А. Ю. Клюев [и др.] // Журнал прикладной химии. 1999. Т. 72. Вып. 3. С. 505–509.
6. Пат. 10641 РБ, МПК С 09 F 1/00. Канифолетерпеностирольномалеиновая смола и способ ее получения / Клюев А. Ю. [и др.]; заявитель Институт химии новых материалов. № а 20050647; заявл. 29.06.05; опубл. 30.04.07 // Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2008. № 3. С. 106.
7. Клюев А. Ю., Шляшинский Р. Г. Получение канифолетерпено-малеиновых смол из скипидарных растворов сосновой живицы // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1995. № 5. С. 98–103.
8. А. с. 1810368 СССР, МКИ С 09 F 1/04. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы / Ю. П. Клюев, А. Ю. Клюев, И. В. Антонович, А. К. Страх, О. А. Новиков; Институт физико-органической химии АН БССР. № 4854507/05; заявл. 26.07.90; опубл. 23.04.93 // Открытия. Изобрет. 1993. № 15. С. 54.
9. Вершук, В. И., Гурич Н. А. Методы анализа сырья и продуктов канифольного производства. Л.: Гослесбумиздат, 1960. 190 с.
10. Бардышев И. И., Булгаков А. Н., Ударов Б. Г. Газожидкостная хроматография метиловых эфиров смоляных кислот на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1970. Т. 6. С. 102–104.
11. Химико-технический контроль лесохимических производств / Л. В. Гордон [и др.]; под ред. Н. Р. Казариной. М.: Лесная промышленность, 1978. 352 с.
12. Методы анализа лакокрасочных материалов / С. Т. Бабаева [и др.]. М.: Химия, 1983. 468 с.
13. Пат. 4211 РБ, МПК С 10 М 173/02, (С 10 М 173/02Б 125:20, 125:24, 133:04), С 10 N 40:20. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов и способ ее получения / Клюев А. Ю., Шляшинский Р. Г., Эрдман А. А., Стромский А. С., Петухов А. А., Жданович О. Е., Раковский В. В.; заявитель Институт химии новых материалов НАН Беларуси. № 970677; заявл. 04.12.97; опубл. 30.12.01 // Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2001. № 4. С. 150.
14. А. с. 617469 СССР, МКИ С 09 F 1/02. Способ осветления канифоли и ее производных: / Падерин В. Я. [и др.]; Центральный научно-исследовательский и проектный институт лесохимической промышленности, Нижне-Волжский филиал Грозненского нефтяного научно-исследовательского института и центральный научно-исследовательский институт бумаги. № 2196704/23-05; заявл. 04.12.75; опубл. 30.07.1978 //

- Открытия. Изобрет. 1978. № 28. С. 31.
15. А. с. 1039943 СССР, МКИ С 09 F 1/04. Способ получения модифицированной канифоли / Костюченко В. М., Фатеева Г. В., Падерин В. Я. и др. № 2823845/23-05; заявл. 05.10.79; опубл. 07.09.1983 // Открытия. Изобрет. 1983. № 33. С. 14.
 16. Пат. 1715 Респ. Беларусь, МКИ С 10 М 173/02, (С 10 М 173/02, 125:20, 125:24, 133:08, 133:04), С 10 N 40:20. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов / Шляшинский Р. Г., Клюев А. Ю., Эрдман А. А., Стромский А. С., Пуят С. С., Можейко Ф. Ф.; заявитель Химико-технологический центр АН Беларуси. № 950742; заявл. 26.06.95; опубл. 30.09.97 // Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 1997. № 3. С. 94.
 17. А. с. 1745478 СССР, МКИ В 23 К 35/363. Флюс для низкотемпературной пайки / Шляшинский Р. Г., Клюев А. Ю., Валендо А. Я., Белый Д. И., Израилев А. Е., Клюев Ю. П., Новиков В. Т., Свалов Г. Г., Эрдман А. А., Стромский А. С., Пуят С. С., Краскина Е. Р., Никуленок Т. В., Антонович И. В.; Институт физико-органической химии АН БССР, Научно-производственное объединение Всесоюзного научно-исследовательского, проектно-конструкторского и технологического института кабельной промышленности. № 4808010/08; заявл. 13.02.90; опубл. 07.07.92 // Открытия. Изобрет. 1992. № 25. С. 50–51.
 18. Пат. 2089367 РФ, МКИ В 23 К 35/363. Флюс для низкотемпературной пайки / Шляшинский Р. Г., Клюев А. Ю., Кулевская И. В., Солдатов В. С., Титов А. И., Израилев А. Е., Пуят С. С., Новицкая Л. В., Стромский А. С., Зеленина Р. И., Антонович И. В.; заявитель Институт физико-органической химии АН БССР, Уренский завод «Оргхим». № 93013412/08; заявл. 16.03.93; опубл. 10.09.97 // Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 1997. № 25. С. 212.
 19. Пат. 1104 РБ, МКИ С 09 J 167/02. Клей-расплав / Шляшинский Р. Г., Израилев А. Е., Титов А. И., Клюев А. Ю., Пуят С. С., Эрдман А. А., Стромский А. С., Антонович И. В., Зеленина Р. И., Белый Д. И.; Химико-технологический центр АН Беларуси. № 1883 А; заявл. 13.04.94; опубл. 14.03.96 // Афіцыйны бюл. Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 1996. № 1. С. 124–125.

References

1. Gordon L. V., Fefilov V. V., Skvortsov S. O., Atamanchukov G. D. *Tehnologiya i oborudovanie lesohimicheskikh proizvodstv* [Technology and equipment for wood chemical plants]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ. 1969. 368 p.
2. Klyuev A. Yu., Skakovskiy E. D., Kozlov N. G., Prokopchuk N. R., Gorscharik N. D., Bey M. P., Ogorodnikova M. M., Rozhkova E. I. *Issledovanie sostava terpenoidmaleinovykh adduktov*. [Study of the composition of terpenoid-maleic adducts]. *Trudy BGTU. Himiya, tehnologiya organicheskikh veshchestv i biotehnologiya* [Proc. of BSTU. Chemistry, technology of organic substances and biotechnology], 2015, no. 4, pp. 154–164.
3. Klyuev Yu. P., Shlyashinskiy R. G., Klyuev A. Yu., Puyat S. S., Erdman A. A., Stromskiy A. S., Lamotkin A. I., Strah A. K., Novikov O. A., Pronevich A. N. *Sposob polucheniya kanifoleterpenomaleinovy smolyi* [Method for the production of rosin-lep-phenomalein resin]. Patent RB, no. 672, 1997.
4. Shlyashinskiy R. G., Klyuev A. Yu., Titov A. I., Zelenina R. I., Klyuev Yu. P., Puyat S. S., Turchaninova I. V., Antonovich I. V. *Sposob polucheniya kanifoleterpenomaleinovy smolyi* [Method for the production of rosin-lep-phenomalein resin]. Patent RF, no. 2105781, 1998.
5. Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R. *Poluchenie i issledovanie svoystv modifitsirovannoy kanifoleterpenomaleinovy smolyi* [Obtaining and investigating the properties of modified rosin-lep-phenomalein resin]. *Zhurnal prikladnoy himii* [Journal of Applied Chemistry], 1999, vol. 72, no. 3, pp. 505–509.
6. Klyuev A. Yu., Agabekov A. E., Puchkova N. V., Prokopchuk N. R., Mulyarchik V. V., Danishevskiy V. N. *Kanifoleterpenostirolnomaleinovaya smola i sposob ee polucheniya* [A rosin-resist-foam styrene-maleic resin and a process for its preparation]. Patent RB, no. 10641, 2007.
7. Klyuev A. Yu., Shlyashinskiy R. G. *Poluchenie kanifoleterpenomaleinovykh smol iz skipidarnykh rastvorov osnovoy zhivitsyi* [The preparation of rosin-terpenemalein resins from turpentine solutions of pine resin]. *Vestsi Nats. akad. navuk Belarusi. Ser. him. navuk* [Proceed. of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of Chemical Sciences], 1995, no. 5, pp. 98–103.
8. Klyuev Yu. P., Klyuev A. Yu., Antonovich I. V., Strah A. K., Novikov O. A. *Sposob polucheniya kanifoleterpenomaleinovy smolyi* [Method for the production of rosin-lep-phenomalein resin]. Author's certificate USSR, no. 1810368, 1993.
9. Bardyishev I. I., Bulgakov A. N., Udarov B. G. *Gazozhidkostnaya hromatografiya metilovykh efirov smolyanykh kislot na hromatografe s plamenno-ionizatsionnym detektorom*. [Gas-liquid chromatography of methyl esters of resin acids on a chromatograph with a flame ionization detector]. *Ves. Nats. akad. navuk Belarusi. Ser. him. Navuk* [Proceed. of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of Chemical Sciences], 1970, no. 6, pp. 102–104.
10. Gordon L. V. *Himiko-tehnicheskii kontrol lesohimicheskikh proizvodstv* [Chemical and technical control of wood chemical plants]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ. 1978. 352 p.
11. Babaeva S. T. *Metody analiza lakokrasochnykh materialov* [Methods of analysis of paintwork materials]. Moscow: Himiya Publ, 1983. 468 p.
12. Vershuk V. I., Gurich N. A. *Metody analiza syryya i produktov kanifolnogo proizvodstva* [Methods of analysis of raw materials and rosin]. L.: Goslesbumizdat. 1960. 190 p.
13. Klyuev A. Yu., Shlyashinskiy R. G., Erdman A. A., Stromskiy A. S., Petuhov A. A., Zhdanovich O. E., Rakovskiy V. V. *Smazочно-ohlazhdayushaya zhidkost dlya mekhanicheskoy obrabotki metallicheskikh splavov i sposob ee polucheniya* [Lubricating-cooling liquid for machining of metal alloys and the method of its production]. Patent RB, no. 4211, 2001.
14. Paderin V. Ya., Fedina T. B., Manyushin N. R. *Sposob osvetleniya kanifoli i ee proizvodnykh*. [Method of clarification of rosin and its derivatives]. Author's certificate USSR, no. 617469, 1978.
15. Kostyuchenko V. M., Fateeva G. V., Paderin V. Ya. *Sposob polucheniya modifitsirovannoy kanifoli* [Method for the production of modified rosin]. Author's certificate USSR, no. 039943, 1983.
16. Shlyashinskiy R. G., Klyuev A. Yu., Erdman A. A., Stromskiy A. S., Puyat S. S., Mozheyko F. F. *Smazочно-ohlazhdayushaya zhidkost dlya mekhanicheskoy obrabotki metallov* [Lubricating-cooling liquid for machining metals]. Patent RB, no. 1715, 1997.
17. Shlyashinskiy R. G., Klyuev A. Yu., Valendo A. Ya., Belyiy D. I., Izrailev A. E., Klyuev Yu. P., Novikov V. T., Svalov G. G., Erdman A. A., Stromskiy A. S., Puyat S. S., Kraskina E. R., Nikulenok T. V., Antonovich I. V. *Flyux dlya nizkotemperaturnoy payki* [Flux for low-temperature soldering]. Author's certificate USSR, no. 1745478, 1992.
18. Shlyashinskiy R. G., Klyuev A. Yu., Kulevskaya I. V., Soldatov V. S., Titov A. I., Izrailev A. E., Puyat S. S., Novitskaya L. V., Stromskiy A. S., Zelenina R. I., Antonovich I. V. *Flyux dlya nizkotemperaturnoy payki* [Flux for low-temperature soldering]. Patent RF, no. 2089367, 1997.
19. Shlyashinskiy R. G., Izrailev A. E., Titov A. I., Klyuev A. Yu., Puyat S. S., Erdman A. A., Stromskiy A. S., Antonovich I. V., Zelenina R. I., Belyiy D. I. *Kley-rasplav* [Hot melt]. Patent RB, no. 1104, 1996.

Поступила в редакцию 16.02.2018