

DOI: 10.32864/polymmattech-2019-5-2-67-75

УДК 547.54

НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СОСНОВОЙ ЖИВИЦЫ

А. Ю. КЛЮЕВ¹, И. А. ЛАТЫШЕВИЧ¹⁺, Н. Р. ПРОКОПЧУК², Е. И. ГАПАНЬКОВА¹, Н. Г. КОЗЛОВ¹¹Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, ул. Сурганова, 13, 220072, г. Минск, Беларусь²Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

Для Республики Беларусь сосновая живица является основным видом возобновляемого терпеноидного сырья. Наличие в компонентах сосновой живицы карбоксильных групп и систем сопряженных двойных связей делает ее альтернативным сырьем для создания новых функциональных продуктов с комплексом полезных свойств и высокоэффективных, практически важных композиционных составов целевого назначения – модельных составов для точного литья металлических изделий сложной конфигурации и термоотверждаемых лаковых композиций для защиты металлических поверхностей. В Республике Беларусь перспективным направлением переработки сосновой живицы является использование в рецептурах модельных составов модифицированной канифоли. Впервые для повышения их пластичности использовали диспропорционированную канифоль, модифицированную триэтанололамином. Как показали проведенные исследования, это позволило получить продукт с повышенной теплоустойчивостью (46 °С) и с эксплуатационными характеристиками, соответствующими лучшим мировым аналогам. Вторым перспективным направлением переработки сосновой живицы является получение модифицированных канифолетерпеномалеиновых аддуктов, которые можно использовать в рецептурах термоотверждаемых композиций для защиты металлических изделий на основе эпоксидных смол. Применение их в качестве отвердителя приводит к снижению температуры (на 40,0 °С) и времени отверждения лакового покрытия (в два раза). С увеличением глубины модифицирования улучшаются физико-механические характеристики: прочность при ударе увеличивается в 5 раз, твердость — в 2 раза, адгезия — до 1 балла. Полученные термоотверждаемые композиции могут составить конкуренцию импортным лакам, поставляемым в Республику Беларусь. Проведенные исследования показывают, что сосновая живица, при ее рациональном использовании, является незаменимым природным источником для разработки и производства новых продуктов.

Ключевые слова: канифоль, скипидар, алканоламиновые соли, канифолетерпеномалеиновые аддукты, модельные составы, термоотверждаемые композиции.

NEW DIRECTIONS FOR PROCESSING AND USE OF PINE ROSIN

A. YU. KLYUEV¹, I. A. LATYSHEVICH¹⁺, N. R. PROKOPCHUK², E. I. HAPANKOVA¹, N. G. KOZLOV¹¹Institute of Physical and Organic Chemistry of National Academy of sciences of Belarus, Surganov St., 13, 220072, Minsk, Belarus²Belarusian State Technological University, Sverdlov St., 13a, 220006, Minsk, Belarus

Pine rosin is the main type of renewable terpenoid raw materials in the Republic of Belarus. Pine rosin is an alternative raw material for production of novel functional products with benefits and highly effective and practically important composite earmarked system, model compositions for precision castings of metal products of complex configuration using modified disproportionate rosin and thermosetting laked systems for metal surface protection, due to the presence of carboxylic groups and conjugated double bonds systems in the pine rosin components. The use of modified rosin in the model

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

composition formulas is a promising area for the recycling of pine rosin in the Republic of Belarus. For the first time the disproportionate rosin modified by triethanoamine was used to increase the plasticity of modeling compositions. It allowed us to obtain a new product with increased heat resistance (46 °C) and with operational properties at the level of world analogues. Production of modified rosinterpenemaleic adducts is another one promising area for processing pine rosin. They can be used for protection of metal products, based on epoxy resins, in thermosetting composition formulas. When used as a hardener, modified rosinterpenemaleic adducts reduce the curing temperature (by 40,0 °C) and time (by 2 times) of the lacquer coating. The increase in the depth of modification leads to increase of physico-mechanical characteristics: impact strength increases by 5 times, hardness increases by 2 times and adhesion increases up to 1. Thus, the received thermosetting compositions can compete with imported varnishes supplied to the Republic of Belarus. Studies show that with its rational use pine rosin is an indispensable natural source for the development and production of new products.

Keywords: rosin, turpentine, alkanolamine salts, rosinterpenemaleic adducts, modelling compositions, thermosetting compositions.

Введение

По данным государственного лесного кадастра Республики Беларусь в 2017 г. (на 01.01.2018 г.) покрытые лесом земли (леса и кустарники) занимали площадь около 40% от общей площади территории. В республике доминируют хвойные леса, в которых преобладает сосна обыкновенная *Pinus Sylvestris L.* Она не требовательна к почвенному плодородию, поэтому занимает довольно широкий ареал — от сухих песчаных бугров до верховых болот [1].

Лес является возобновляемым сырьем, а живица, получаемая при подсочке сосны, практически неисчерпаема. В настоящее время в странах ЕАЭС вся заготавливаемая сосновая живица используется в основном для получения канифоли, скипидара и частично их вторичных продуктов. Они находят ограниченное применение в различных отраслях народного хозяйства из-за невысоких потребительских свойств. Скипидар же применяется в основном как растворитель. Ранее предпринимаемые попытки замены канифоли и ее продуктов синтетическими смолами не привели к практически значимым результатам [2].

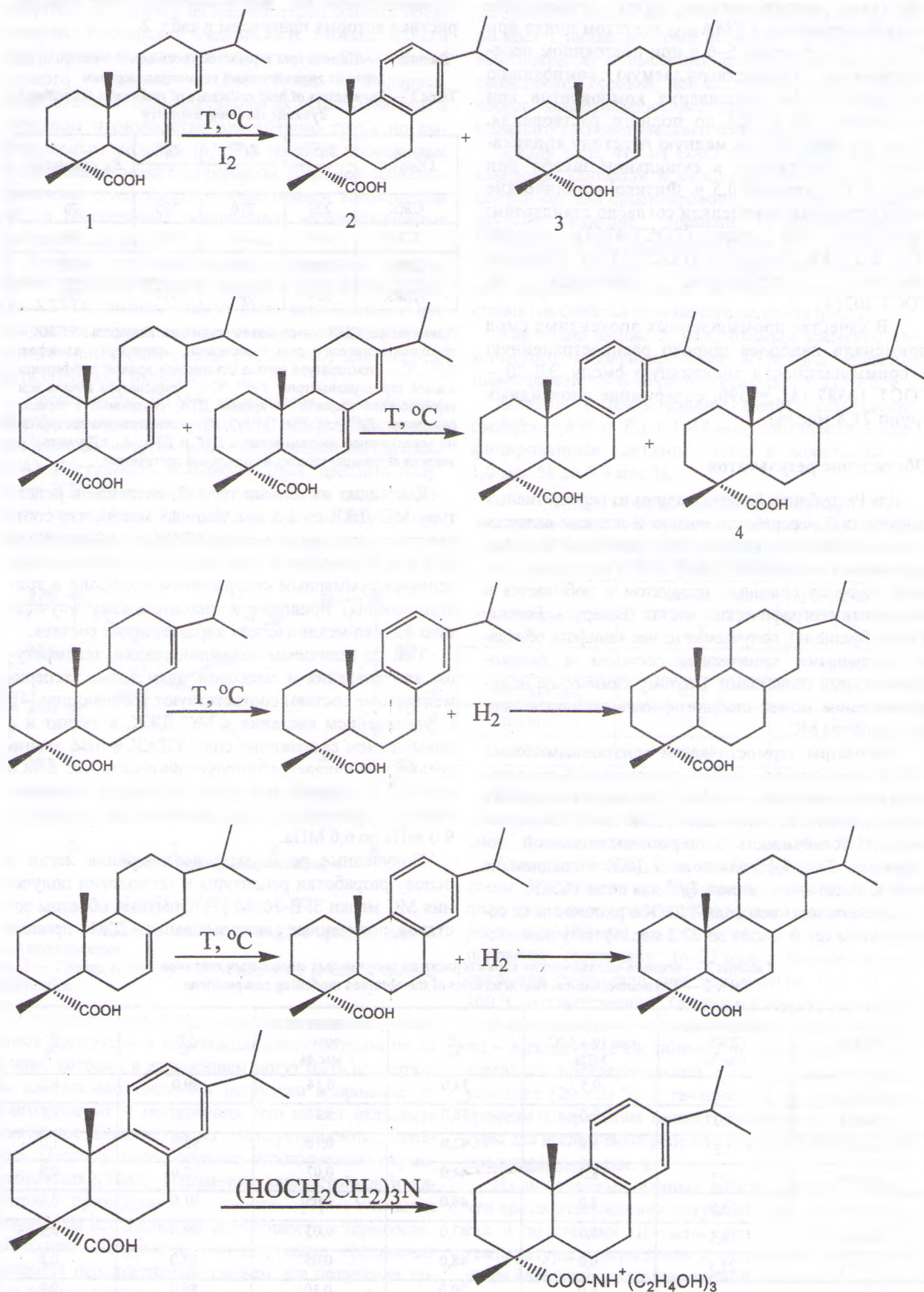
Интенсивное развитие промышленности Республики Беларусь и стран ЕАЭС требует разработок новых высокоэффективных и практически важных продуктов на основе терпеноидного сырья. Для Республики Беларусь сосновая живица является основным видом возобновляемого терпеноидного сырья.

Цель работы — разработка новых функциональных продуктов с комплексом полезных свойств и высокоэффективных, практически важных композиционных составов целевого назначения, востребованных машиностроением, электро- и радиотехнической промышленностью — модельных составов (МС) для точного литья металлических изделий сложной конфигурации с использованием модифицированной диспропорционированной канифоли и термоотверждаемых лаковых композиций на основе канифолетерпеномалеиновых аддуктов (КТМА) для защиты поверхности металлических изделий.

Материалы и методы исследования

Для получения МС для точного литья использовали диспропорционированную живичную канифоль (ДЖК) (ТУ ВУ 6000122430.053-2010), триэтаноламин (ТУ 2423-005-78722668-2010), парафин нефтяной твердый марки Т-1 (ТУ ВУ 600125053.049-2008), церезин нефтяной марки 75 (ГОСТ 2488), воск полиэтиленовый ПВ-200 (ТУ РБ 300041455.024-2002), воск буроугольный «Romonta» (DIN 55350-18-4.2.2). Для повышения теплостойкости и пластичности ДЖК смешивали с триэтаноламином в интервале температур 100–140 °C в течение 0,5–1,0 ч с целью получения триэтаноламиновой соли со свойствами: кислотное число (КЧ) — 4 мг КОН/г, температура размягчения (T_p) < 30,0 °C. Схема данного химического процесса представлена на рис. 1. Затем вводили, нагретые до температуры плавления, церезин, полиэтиленовый и буроугольный воски, парафин, и выдерживали компоненты до получения МС. Конечный продукт выливали в картонные формы, где он окончательно застывал. Для определения величины параметров термоокислительной деструкции ДЖК и ее триэтаноламиновой соли использовали методы динамической термогравиметрии, реализованные на приборе «ОД 103» («МОМ», Венгрия). Определение физико-механических характеристик: предела прочности, теплостойкости, массовой доли золы, температуры каплепадения и линейной усадки проводили по методикам, приведенным в ТУ РБ 00203358.003-98 [4]. Разработанный модельный состав для точного литья получил название «Состав модельный ЗГВ-103М».

Для получения термоотверждаемых лаковых композиций для защиты металлических изделий использовали эпоксидную смолу Э-40 (ТУ 2225-154-05011907-97), этиловый эфир уксусной кислоты (ГОСТ 22300), отвердитель. Для синтеза последнего использовали модифицированный канифолетерпеномалеиновый аддукт с соотношением канифоль : скипидар — 50 : 50 мас.% (КТМА_{50/50}) — сосновая живичная канифоль (ГОСТ 19113), живичный скипидар (ГОСТ 1571), малеиновый ангидрид (ТУ 6095396-88), ацетат цинка (ГОСТ 5823). Отвердитель получали в реакторе, снабженном механической мешалкой, термометром и



обратным холодильником, путем химического модифицирования КТМА_{50/50} ацетатом цинка при 225 ± 5 °С в течение 5–6 ч при постоянном перемешивании. Термоотверждаемую композицию получали путем смешивания компонентов при нагревании (60 ± 5 °С) до полного растворения. Далее ее наносили на медную пластину аппликатором и отверждали в сушильном шкафу при 160 ± 5 °С в течение 0,5 ч. Физико-механические характеристики определяли согласно стандартам: прочности при ударе (ГОСТ 4765), адгезия (ГОСТ 31149), твердость (ГОСТ 5233). Удельное объемное сопротивление определяли по ГОСТ 20214.

В качестве промышленных эпоксидных смол применяли наиболее широко распространенную в промышленности эпоксидную смолу ЭД-20 – ГОСТ 10587 ($M_n = 390$, содержание эпоксидных групп 21,8 мас.%).

Обсуждение результатов

Для Республики Беларусь одним из перспективных направлений переработки сосновой живицы является использование в рецептурах МС различных модифицированных канифолей. Ввиду того, что сосновая живица, является сезонным продуктом и добывается в различных географических местах (Беларусь, Россия, Китай, Бразилия), получаемая из нее канифоль обладает различными химическим составом и физико-химическими свойствами. Поэтому химическое модифицирование может стабилизировать эксплуатационные свойства МС.

Параметры термостойкости триэтаноламиновых солей канифоли по данным динамической термогравиметрии приведены в табл. 1. Как видно из данных табл. 1, использование солей ДЖК значительно, повышает устойчивость к термоокислительной деструкции. Так, T_d^{CP} для соли ТДЖК в среднем на $45,0$ °С выше аналогичной T_d^{CP} для соли ТСЖК.

С использованием соли ТДЖК с различным ее содержанием (от 0 мас.% до 22,5 мас.%) получили экс-

периментальные МС, физико-механические характеристики которых приведены в табл. 2.

Таблица 1 — Параметры термостойкости солей канифоли по данным динамической термогравиметрии
Table 1 — Parameters of heat resistance of rosin salts according to dynamic thermogravimetry

Образец	$T_d^{ДТТ}$	$T_d^{ДТА}$	T_d^{CP}	E_d , кДж·моль ⁻¹
	°С			
СЖК	230	210	220	70
ТСЖК	314	310	312	90
ДЖК	272	290	281	100
ТДЖК	324	389	357	120

Примечание: СЖК — сосновая живичная канифоль; ТСЖК — триэтаноламиновая соль сосновой живичной канифоли; $T_d^{ДТТ}$, °С — температура начала отклонения кривой дифференциальной термогравиметрии; $T_d^{ДТА}$, °С — температура начала экзотермического эффекта на кривой ДТА, связанного с началом окисления; $T_d^{CP} = (T_d^{ДТТ} + T_d^{ДТА})/2$, °С — температура деструкции по усредненным данным кривых ДТГ и ДТА; E_d , кДж·моль⁻¹ — энергия активации термоокислительной деструкции

Как видно из данных табл. 2, введение в рецептуру МС ДЖК от 2,5 мас.% до 15 мас.%, что соответствует содержанию соли ТДЖК от 4,0 мас.% до 22,5 мас.% (массовый процент соли канифоли определяется суммарным содержанием канифоли и триэтанолamina) приводит к значительному улучшению физико-механических характеристик состава.

Так, по величинам линейной усадки, температуры каплепадения и массовой доли золы, экспериментальные составы соответствуют требованиям [4]. С увеличением введения в МС ДЖК, а значит и с повышением содержания соли ТДЖК в нем, значительно увеличивается теплоустойчивость МС с 38,0 до 48,0 °С. Однако при этом наблюдали снижение предела прочности при статическом изгибе с 9,0 МПа до 6,0 МПа.

Полученные результаты исследования легли в основу разработки рецептуры и технологии получения МС марки ЗГВ-103М [5]. Опытные образцы составов, полученные с использованием ДЖК, прошли

Таблица 2 — Физико-механические характеристики полученных модельных составов
Table 2 — Physicomechanical characteristics of the obtained modelling compositions

Образец	Содержание ТДЖК, мас.%	σ_y при 19 ± 1 °С, МПа	T_y , °С	Массовая доля золы, мас.%	T_x , °С	У, %
МС-1	—	9,5	34,0	0,14	99,0	1,2
МС-2	4,0	9,0	38,0	0,12	97,0	1,1
МС-3	7,5	8,8	42,0	0,10	93,0	1,0
МС-4	10,5	8,5	44,0	0,07	92,0	0,9
МС-5	15,0	8,0	46,0	0,05	91,0	0,8
МС-6	18,5	6,5	47,0	0,05	89,0	0,9
МС-7	22,5	6,0	48,0	0,05	87,0	0,8
ЗГВ-103*	—	6,0	39,0	0,10	88,0	0,9

Примечание: * — содержит 15,0 мас. % ТСЖК; σ_y — предел прочности при статическом изгибе; T_y — теплоустойчивость; У — линейная усадка; T_x — температура каплепадения

успешные лабораторные и расширенные производственные испытания на машиностроительных предприятиях Российской Федерации (г. Москва) и были рекомендованы для производства на ОАО «Завод горного воска» (Республика Беларусь, г. п. Свислочь) с последующим их использованием в литейном производстве для точного литья по выплавляемым моделям [6]. Как показали проведенные исследования, модифицированная ДЖК (ее триэтаноламиновая соль) является эффективным компонентом МС и обеспечивает повышенные эксплуатационные свойства последних.

Вторым перспективным направлением переработки сосновой живицы является получение аддуктов КТМА, которые могут быть использованы для получения термоотверждаемых композиций (ТК) на основе эпоксидной смолы (ЭС) (Э-40) для защиты металлических изделий.

Производство КТМА заключается в химическом модифицировании полупродукта переработки сосновой живицы – терпентина – малеиновым ангидридом (МА). Доступность исходного сырья, простота получения КТМА, их высокие реакционные свойства делают эти аддукты ценным химическим источником для получения новых продуктов.

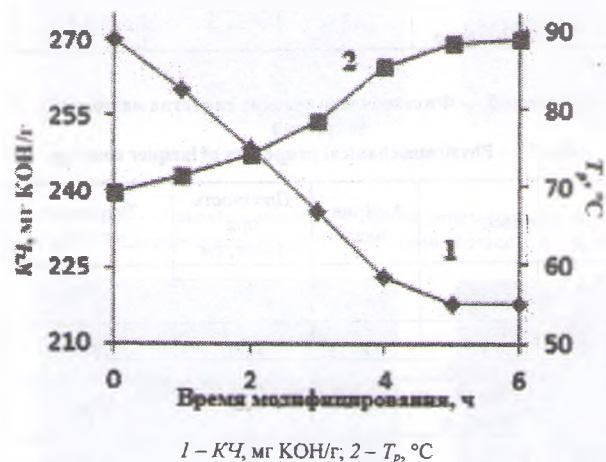


Рисунок 2 — Изменение свойств КТМА_{50/50} в процессе химической модификации
Fig. 2 — Change of properties RTMA_{50/50} in the process of chemical modification

Синтезируемые КТМА предполагают получение новых продуктов и композиционных составов на их основе, которые в дальнейшем могут быть подвержены длительным тепловым нагрузкам в процессе их приготовления и применения, что может оказывать негативное влияние на их эксплуатационные свойства. Поэтому целесообразно использование термостабильных КТМА. Параметры термостойкости аддуктов приведены в работе [7]. Учитывая результаты исследования устойчивости к термоокислительной деструкции, синтезируемые соединения являются перспективным сырьем для получения новых термоотверждаемых лаковых композиций.

Для синтеза КТМА и МКТМА использовали скипидарные растворы, содержащие смоляные кислоты

и скипидар в соотношении от 30/70 мас.% до 70/30 мас.%, а в качестве модификатора использовали ацетат цинка, который позволил получить лаковые покрытия с высокими физико-механическими свойствами. Условия, при которых проходит химическое модифицирование, просты и не требуют сложного технологического оборудования.

Ввиду того, что на ОАО «Лесохимик» для производства канифоли и скипидара используют терпентин состава ориентировочно 50/50 мас. %, было изучено влияние времени модифицирования КТМА_{50/50} 3,0 мас. % ацетатом цинка (оптимальное количество модификатора, позволяющее получить лаковые покрытия с лучшими эксплуатационными свойствами) на свойства получаемого продукта (рис. 2).

Как видно из рис. 2, необходимым временем химического модифицирования КТМА_{50/50} ацетатом цинка является 5–6 ч при температуре $T = 215 \pm 5$ °C.

В табл. 3 представлены физико-химические свойства (КЧ и T_p) КТМА_{50/50}, химически модифицированные ацетатом цинка в количестве от 1,0 мас.% до 5,0 мас.%.

Таблица 3 — Физико-химические свойства модифицированных канифолетерпеномалеиновых аддуктов
Table 3 — Physicochemical properties of modified rosinterpenemaleic adducts

Аддукт	Физико-химические свойства	
	T _p , °C	КЧ, мг КОН/г
КТМА _{50/50}	69,3	270,2
МКТМА ¹ _{50/50}	84,4	252,7
МКТМА ³ _{50/50}	88,9	217,8
МКТМА ⁵ _{50/50}	101,6	185,3

Как видно из данных табл. 3, с увеличением количества модификатора, вводимого в реакцию смесь, происходит повышение T_p и снижение КЧ.

Для определения времени отверждения все составы наносили на предварительно подготовленные пластины с помощью аппликатора с толщиной мокрого слоя 100 мкм (толщина после формирования покрытия составляла 16–23 мкм). Формирование покрытия проводили при температуре 120, 140 и 160 °C соответственно. Так как в качестве растворителя использовался этиловый эфир уксусной кислоты – легколетучее соединение, то все покрытия подвергались предварительной сушке в естественных условиях (20 ± 2) °C в течение 1–2 ч. Зависимости времени отверждения лакового покрытия от температуры для исследуемых рецептур с использованием Э-40 представлены на рис. 3.

Из полученных данных можно сделать вывод, что время отверждения покрытий, как до степени I, так и до степени III уменьшается с увеличением температуры отверждения и количества отвердителя не зависимо от молекулярной массы используемой эпоксидной смолы.

На рис. 4–6 приведены изображения лаковых покрытий на основе Э-40 в натуральную величину.

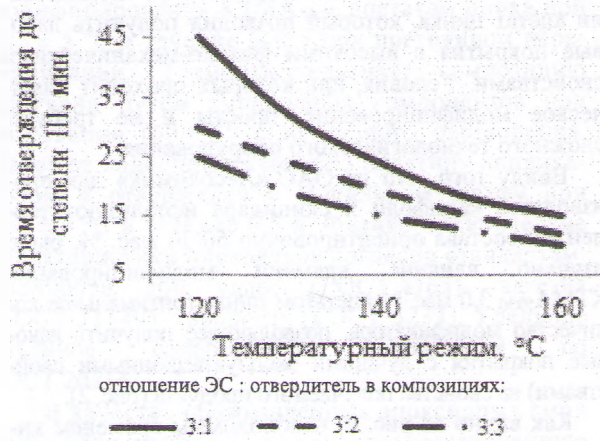


Рисунок 3 — Зависимость времени отверждения от температуры
 Fig. 3 — Dependence of curing time on temperature condition

Из представленных рисунков видно, что наиболее оптимальной температурой отверждения является 160 °С, так как лаковые покрытия, получаемые при данных условиях гладкие и ровные. Большое количество кратеров при температурах 120 °С и 140 °С может свидетельствовать о том, что летучие вещества, в частности растворитель, не успевают улетучиться до того, как начался процесс формирования сшитой полимерной сетки.

После выбора оптимального режима отверждения получили покрытия на основе эпоксидных смол Э-40 и синтезированного отвердителя КТМА_{50/50}. Все лаковые композиции наносили аппликатором на медные подложки с толщиной мокрого слоя 100 мкм (15–20 мкм после отверждения) и отверждали в сушильном шкафу при температуре 160 °С в течение 20 мин.

Рецептуры исследуемых ТК представлены в табл. 4. Физико-механические свойства ТК приведены в табл. 5 (для МКТМА_{50/50}).

Из данных табл. 5 видно, что химическое модифицирование аддукта КТМА_{50/50} ацетатом цинка приводит к росту физико-механических характеристик полученных лаковых покрытий, в сравнении с известными композициями для электротехнической промышленности российских производителей. С увеличением глубины модифицирования растет адгезия и прочность при ударе с 25 см до 100 см, а твердость при этом снижается с 0,6 отн. ед. до 0,3 отн. ед.

Для всех лаковых покрытий, полученных с использованием синтезированных МКТМА, один из эксплуатационных показателей лаковых покрытий — удельное объемное электрическое сопротивление — больше 10¹³ Ом·см.

Оптимальная температура отверждения эпоксидной смолы Э-40 аддуктом КТМА_{50/50} — 200 °С. Использование в качестве модификатора ацетата цинка приводит к снижению температуры (на 40 °С) и времени отверждения лакового покрытия (в два ра-

за), а также происходит рост физико-механических характеристик: прочность при ударе увеличивается в 5 раз, твердость — в 2 раза и адгезия — до 1 балла.

Таблица 4 — Рецептуры экспериментальных образцов термоотверждаемых композиций
 Table 4 — Formulations of experimental samples of thermosetting compositions

Образец	Количество компонентов, мас.ч.		
	Отвердитель	Эпоксидная смола	Растворитель
ТК ^I _{МКТМА₁^{50/50}}	1	3	1
ТК ^I _{МКТМА₃^{50/50}}	1	3	1
ТК ^I _{МКТМА₅^{50/50}}	1	3	1
ТК ^{II} _{МКТМА₁^{50/50}}	2	3	1,25
ТК ^{II} _{МКТМА₃^{50/50}}	2	3	1,25
ТК ^{II} _{МКТМА₅^{50/50}}	2	3	1,25
ТК ^{III} _{МКТМА₁^{50/50}}	3	3	1,5
ТК ^{III} _{МКТМА₃^{50/50}}	3	3	1,5
ТК ^{III} _{МКТМА₅^{50/50}}	3	3	1,5

Таблица 5 — Физико-механические свойства лаковых покрытий
 Table 5 — Physicomechanical properties of lacquer coatings

Образец	Адгезия, балл	Прочность при ударе, см	Твердость, отн. ед.
ТК ^I _{МКТМА₁^{50/50}}	1	50	0,780
ТК ^I _{МКТМА₃^{50/50}}	1	>100	0,700
ТК ^I _{МКТМА₅^{50/50}}	1	>100	0,694
ТК ^{II} _{МКТМА₁^{50/50}}	1	35	0,609
ТК ^{II} _{МКТМА₃^{50/50}}	1	>100	0,601
ТК ^{II} _{МКТМА₅^{50/50}}	1	>100	0,590
ТК ^{III} _{МКТМА₁^{50/50}}	3	25	0,580
ТК ^{III} _{МКТМА₃^{50/50}}	1	>100	0,470
ТК ^{III} _{МКТМА₅^{50/50}}	1	>100	0,390
KER828+ИЗО-ТГФА	3	<10	0,260
Этал245+ИЗО-ТГФА	2	15	0,333
Э-40+ИЗО-ТГФА	3	10	0,248

Примечание: ИЗО-ТГФА — отвердитель; KER828, Этал245 — марки эпоксидных смол

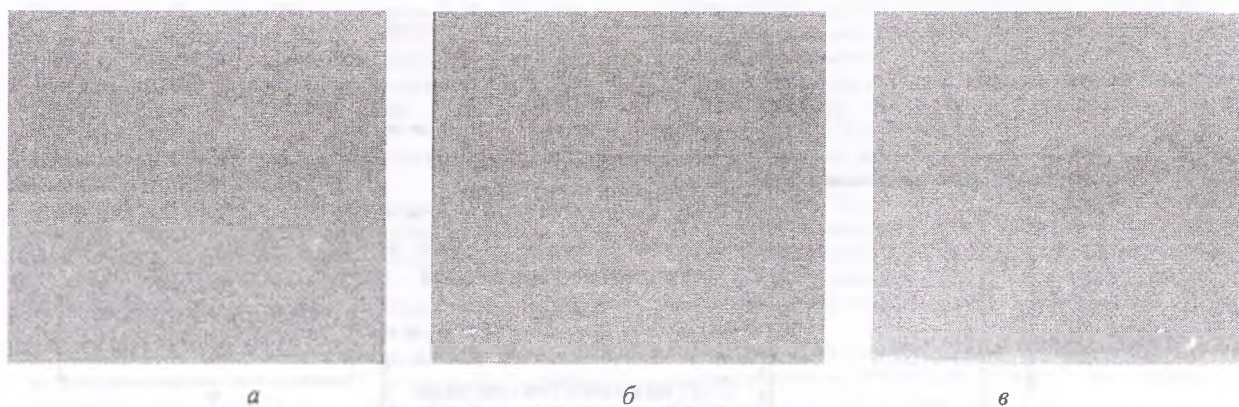


Рисунок 4 — Лаковое покрытие на основе смолы марки Э-40, полученное при 120 °С, и соотношение смола : отвердитель (мас.ч.) здесь и на рис. 5, 6: а – 3:1; б – 3:2; в – 3:3, $\times 1$

Fig. 4 — Lacquer coating based on epoxy resin of brand E-40, obtained at 120 °C: а – 3:1; б – 3:2; в – 3:3, $\times 1$



Рисунок 5 — Лаковое покрытие на основе смолы марки Э-40, полученное при 140 °С: а – 3:1; б – 3:2; в – 3:3, $\times 1$

Fig. 5 — Lacquer coating based on epoxy resin of brand E-40, obtained at 140 °C: а – 3:1; б – 3:2; в – 3:3, $\times 1$

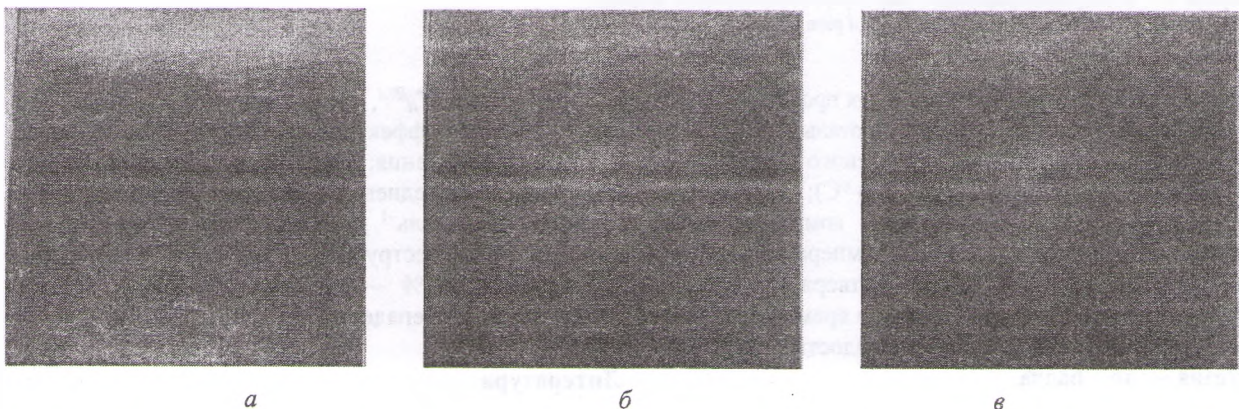


Рисунок 6 — Лаковое покрытие на основе смолы марки Э-40, полученное при 160 °С: а – 3:1; б – 3:2; в – 3:3, $\times 1$

Fig. 6 — Lacquer coating based on epoxy resin of brand E-40, obtained at 160 °C: а – 3:1; б – 3:2; в – 3:3, $\times 1$

Таким образом, КТМА и МКТМА являются эффективными отвердителями эпоксидных смол и могут составить конкуренцию импортным эпоксидным лакам для различных отраслей промышленности, поставляемым в Республику Беларусь.

Полученные данные позволили усовершенствовать традиционную схему [8] переработки сосновой живицы (рис. 7). Она дополнительно может включать два новых направления: разработку новых терпеноид-номалеиновых аддуктов на основе терпентина, их про-

изводных и производство термоотверждаемых составов на их основе; разработку новых канифольных продуктов и производство МС с повышенной теплоустойчивостью на их основе.

Выводы

Проведенные исследования показывают, что сосновая живица, при ее рациональном использовании, является незаменимым природным источником

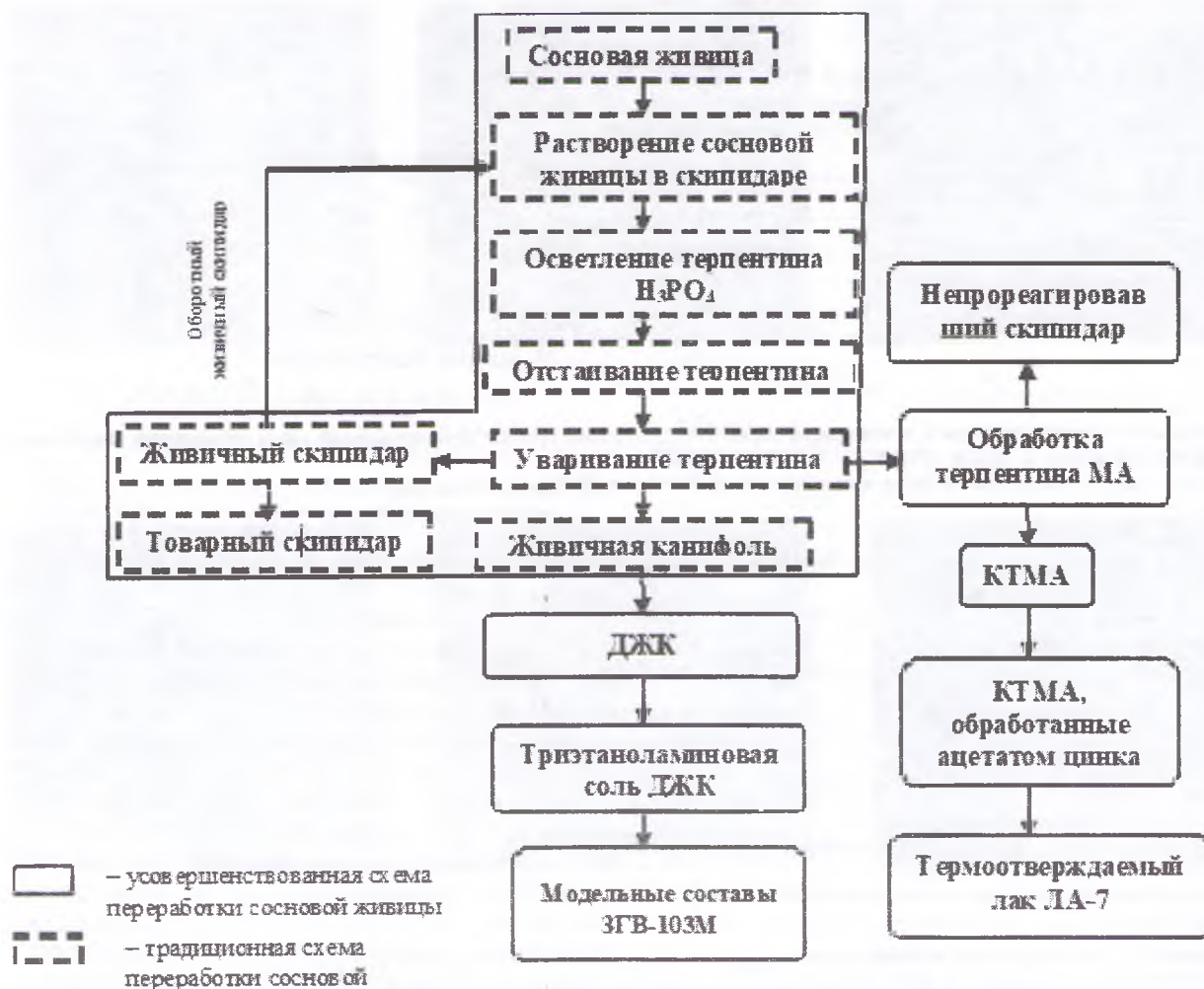


Рисунок 7 — Усовершенствованная схема переработки сосновой живицы
 Fig. 7 — The Improved scheme of processing of pine resin

для разработки и производства новых продуктов. В ходе проведенных исследований разработаны:

– модельные составы для точного литья с повышенной теплоустойчивостью (46 °С);

– термоотверждаемые лаковые композиции для защиты металлических изделий. Температура отверждения снижена на 40 °С, время отверждения лакового покрытия – в два раза. В то же время прочность при ударе увеличилась в 5 раз, твердость — в 2 раза, адгезия — до 1 балла.

Обозначения

ДЖК — диспропорционированная живичная канифоль; КЧ, мг КОН/г — кислотное число; КТМА — канифолетерпеномалеиновые аддукты; МКТМА — модифицированные канифолетерпеномалеиновые аддукты; МС — модельный состав; СЖК — сосновая живичная канифоль; ТСЖК — сосновая живичная канифоль, модифицированная триэтаноламином; ТДЖК — диспропорционированная живичная канифоль, модифицированная триэтаноламином; ТК — термоотверждаемая композиция; T_d^{DTA} , °С — температура начала отклонения кривой дифференциальной тер-

могравиметрии; T_d^{DTA} , °С — температура начала экзотермического эффекта на кривой ДТА, связанного с началом окисления; T_d^{CP} , °С — температура деструкции по усредненным данным кривых ДТГ и ДТА; E_d , кДж·моль⁻¹ — энергия активации термоокислительной деструкции; T_p , °С — температура размягчения; U , % — линейная усадка; T_k , °С — температура каплепадения.

Литература

1. Национальная система мониторинга окружающей среды Республики Беларусь: результаты наблюдений / Республиканский центр по гидрометеорологии, контролю радиоактивного загрязнения и мониторингу окружающей среды. Минск, 2018. 450 с.
2. Радбиль Б. А. Новые направления в переработке и использовании живицы: обзор. информ. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1990. 64 с.
3. Прокопчук Н. Р., Горщарик Н. Д., Клюев А. Ю., Козлов Н. Г., Рожкова Е. И., Латышев И. А. Исследование возможности использования модифицированной канифоли в модельных составах для точного литья (Обзор) // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2012. № 4 (151). С. 106–118.
4. ТУ РБ 00203358.003-98. Составы модельные. Технические условия. Введ. 1998-07-25. Минск, 1998. 13 с.
5. Пат. 22719 ЕПВ, МПК В 22 С 7/02. Модельный состав для

- точного литья и способ его получения / Титенкова Р. В., Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р., Мулярчик В. В., Данишевский В. Н., Константинов В. Г., Козлов Н. Г., Латышевич И. А.; заявители и патентообладатели ОАО «Завод горного воска», ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси». N 201200782; заявл. 20.04.12; опубл. 29.02.16, Бюл. N 3. 6 с.
6. ТУ ВУ 600125053.058-2011. Состав модельный ЗГВ-103М. Введ. 2011-07-15. Минск, 2011. 13 с.
7. Клюев А. Ю., Шляшинский Р. Г., Прокопчук Н. Р. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции канифолетерпеномалеиновых смол // Журнал прикладной химии. 1995. Т. 68, вып. 6. С. 997–1001.
8. Клюев А. Ю., Шляшинский Р. Г., Израилев А. Е., Бельский Д. И., Прокопчук Н. Р., Латышевич И. А., Гапанькова Е. И., Козлов Н. Г. Термоотверждаемые композиции на основе модифицированного терпеноидного сырья // Полимерные материалы и технологии. 2018. Т. 4. №2. С. 91–96.
- el'nykh sostavakh dlya tochnogo lit'ya (Obzor) [Study of the possibility of using modified rosin in model compositions for precision casting (Review)]. *Trudy BGTU. Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv i biotekhnologiya* [Works BSTU. Chemistry, technology of organic substances and biotechnology], 2012, no. 4 (151), pp. 106–118.
4. ТУ RB 00203358.003-98. Sostavy model'nye. Tekhnicheskie usloviya [Technical conditions BY 00203358.003-98. Model compositions. Technical conditions]. Минск, 1998. 13 p.
5. Titenkova R. V., Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Mulyarchik V. V., Danishevskiy V. N., Konstantinov V. G., Kozlov N. G., Latyshevich I. A. Model'nyy sostav dlya tochnogo lit'ya i sposob ego polucheniya [Modelling composition for precision casting and method for producing it]. Patent EPV, no. 22719, 2016.
6. ТУ ВУ 600125053.058-2011. Состав модельный ЗГВ-103М [Technical conditions BY600125053.058-2011. The composition of the model ZGV-103M]. Минск, 2011. 13 p.
7. Klyuev A.Yu., Shlyashinskiy R.G., Prokopchuk N.R. Issledovanie ustoychivosti k termookislitel'noy destruktzii kanifoleterpenomaleinovykh smol [Investigation of resistance to thermal-oxidative degradation of rosin endosomal-maleic resins]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], 1995, vol. 68, is. 6, pp. 997–1001.
8. Klyuev A. Yu., Shlyashinskiy R. G., Izrailev A. E., Belyiy D. I., Prokopchuk N. R., Latyshevich I. A., Gapankova E. I., Kozlov N. G. Termootverzhdaemye kompozitsii na osnove modifitsirovannogo terpenoidnogo syr'ya [Thermohardening coating based on modified terpenoid raw material]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2018, vol. 4, no. 2, pp. 91–96.

References

1. Natsional'naya sistema monitoringa okruzhayushchey sredy Respubliki Belarus': rezul'taty nablyudeniya [National Environmental Monitoring System of the Republic of Belarus: Observations Results]. Минск, 2018. 450 p.
2. Radbil', B. A. *Novye napravleniya v pererabotke i ispol'zovanii zhivitsy* [New directions in the processing and use of resin]. Moscow: VNIPIEllesprom Publ., 1990. 64 p.
3. Prokopchuk N.R., Gorshcharik N.D., Klyuev A.Yu., Kozlov N.G., Rozhkova E.I., Latyshevich I.A. Issledovanie vozmozhnosti ispol'zovaniya modifitsirovannoy kanifoli v mod-

Поступила в редакцию 22.04.2019

© А. Ю. Клюев, И. А. Латышевич, Н. Р. Прокопчук, Е. И. Гапанькова, Н. Г. Козлов, 2019