

## ЛГЛЯДЫ

## REVIEWS

УДК 676.085.4

Поступила в редакцию 05.04.2016

Received 05.04.2016

**А. Ю. Ключев<sup>1</sup>, Н. Г. Козлов<sup>1</sup>, Н. Р. Прокопчук<sup>2</sup>, А. И. Ламоткин<sup>1</sup>,  
А. Н. Проневич<sup>2</sup>, Е. Д. Скаковский<sup>1</sup>, И. А. Латышевич<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь  
<sup>2</sup>Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь*

### ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРПЕНОИДНОМАЛЕИНОВЫХ АДДУКТОВ\*

Обзор посвящен терпеноидномалеиновым аддуктам и их производным. Терпеноидномалеиновые аддукты находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Приводятся способы получения аддуктов, их свойства, вторичные продукты на их основе и применение в различных композиционных составах. В качестве сырья для получения аддуктов были использованы левопимаровая, абетиновая кислоты канифоли, компоненты терпентина, терпеновые углеводороды и твердые полимеры скипидара, а также канифольные масла, которые образуются в процессе получения канифоли и ее глицеринового эфира.

*Ключевые слова:* терпентин, канифоль, малеиновый ангидрид, терпеноидномалеиновые аддукты, малеопимаровая кислота, композиционные составы.

**A. Yu. Kliuyeu<sup>1</sup>, N. G. Kozlov<sup>1</sup>, N. R. Prokopchuk, A. I. Lamotkij<sup>2</sup>, A. N. Pronevich<sup>2</sup>,  
E. D. Skakovskiy<sup>1</sup>, I. A. Latyshevich<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup> Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus  
<sup>2</sup> Belarusian State Technological University, Minsk, Republic of Belarus*

### PREPARATION, PROPERTIES AND APPLICATION OF TERPENOID-MALEIC ADDUCTS

The review is devoted to terpenoid-maleic adducts and their derivatives. Terpenoid-maleic adducts find wide application in various industries. In this review, the ways of adducts' preparation, their properties, afterproducts on their basis and application in various compositions are discussed. Levopimaric and abietic rosin acids, turpentine components, terpene hydrocarbons, solid turpentine polymers and rosin oils formed in production of rosin and its glycerol ester, have been used as raw materials for production of adducts.

*Keywords:* turpentine, rosin, maleic anhydride, terpenoid-maleic adducts, maleopimaric acid, composite preparations.

*Канифольномалеиновый аддукт (КМА).* Этерифицированные продукты конденсации МА с канифолью, растворимые в этаноле [61], получали конденсацией МА с канифолью, триметилпропаном и пентаэритритом. Известен способ получения МЭС [62], состоящий в том, что вначале МА нагревали с глицерином в течение 2 ч при 150 °С, добавляли канифоль и нагревали еще 2 ч при 250 °С, а затем 1 ч при 290 °С.

МЭС - это ценные лаковые смолы, устойчивые к действию света и окислению, у них высокая точка размягчения (80-150 °С), которая зависит от природы смолы, количества введенного МА и от типа применяемого полиспирта [1, 59]. МЭС совместимы с большей частью видов лакового сырья, например с высыхающими маслами, алкидными смолами, хлоркаучуком, бензилцеллюлозой, фенольными смолами [1, 59]. При совмещении с нитроцеллюлозой в них должно **ВВoaiv**ся достаточное количество эффективных мягчителей. Особенно ценятся МЭС в соелине:---

с высыхающими маслами для быстро высыхающих белых лаков, обладающих большим блеском и светостойчивостью.

В ЦНИЛХИ был разработан способ получения смолы ПЭМАК [50, 63, 64], которая представляла собой пентаэритритовый эфир малеинизированной канифоли (10,0 мас.% МА в канифоли). В работе [63] описана технология и требования к смоле. ПЭМАК используется в полиграфической промышленности.

В работах [50, 65] описывается опыт Киевского химического комбината, где получали «смола-КМ» - продукт этерификации КМА глицерином. Приведена технологическая схема получения «смолы-КМ» и описание ее технологии получения. Кроме лакокрасочной промышленности, КМА в виде солей или сложных эфиров имеет разнообразное применение, например для типографских красок, как текстильное вспомогательное средство, водостойчивое покрытие для бумаги, добавление к канифоли при изготовлении клеев для проклейки бумаги, паяльные средства и т. д. [66, 67].

Разработан способ модификации аддуктов Дильса-Альдера [68], полученных с применением малеиновой кислоты, с последующим введением в аддукты азотсодержащих синтетических смол.

Обзор [69] рассматривает источники и методы выделения канифольных смол, а также их строение. Приведены методы модификации канифольных смол гидрогенизацией, диспропорционированием, полимеризацией, путем получения металлических солей и эфиров, а также путем конденсации с МА и фенолформальдегидными смолами (ФФС). Описано применение КС и их производных для получения красок, лаков, в бумажной, мыловаренной, кожевенной промышленности, при производстве каучуков, инсектицидов и дезинфектантов.

Канифоль можно еще до обменной реакции модифицировать различными способами. Так, в аддукты соединить продукты реакции канифоли и формальдегида [1], канифоли и полиаминов (как меламин) [70], а также канифоль и полиалкиленаминоформальдегидных смол [1] с МА. Можно применять также смеси из канифоли и алкидных смол [1].

Запатентован способ хлорирования аддуктов МА со смоляными кислотами канифоли (АМК) [71] действием хлорпроизводных серы (лучше  $S_2O_2Cl_2$ ) на 5-12%-ный раствор АМК в устойчивом к хлору растворителе. Хлорированные АМК используются как компоненты эпоксидных и других смол, улучшающих их термические свойства.

В обзоре [72] описаны фундаментальные и прикладные работы по отвердителям для эпоксидных смол и, в частности, на основе продуктов присоединения МА к смоляным кислотам.

Разработан способ для проклейки бумаги в массе [73], который заключается в том, что канифоль смешивают с 48 % МА, затем добавляют 50 % стирола, нагревают и нейтрализуют NaOH при 150-250 °С. При гомогенизации КМА с NaOH можно получить стабильную водную суспензию вещества типа канифоли [74]. Известен водорастворимый клей для полипропиленовой пленки [75], который состоит из нейтрализованного эпоксиэфира (от 40 до 97 мас.%), а остальное нейтрализованный КМА.

В работе [76] приводится способ получения клея-расплава, в состав которого входят (%): сополимеры - 30-95, пластификаторы - 1-10, канифольная смесь - 3 (канифоль - 25, ФФС - 37,5, КМА - 37,5, модифицированный пентаэритритом).

Лоуренс и сотрудники предложили [77] превращать КМА в этиловый эфир, омылять последний и применять его как эмульгатор для холодной полимеризации смесей бутадие-стирола в каучук.

КМА в виде этанол-, диэтанол-, триэтаноламиновых и натриевых солей может быть использован в рецептурах смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ) для механической обработки деталей из черных и цветных сплавов [78]. Для улучшения качества СОЖ впервые предложен аддукт ОКМА, который получается дополнительным модифицированием аддукта КМА олеиновой кислотой (ОК) ( $T_{реакц} = 195 \pm 5$  °С,  $x = 3$  ч). Способ исключает применение дорогостоящей технологии (с помощью перегретого острого пара при температуре 160-170 °С или вакуумирования  $p = 26$  МПа). Образующиеся аддукты ОК обеспечивают полное удаление из КМА остаточного МА. По разработанной технологии на ОАО «Завод горного воска» выпускались опытные

партии аддукта ОКМА. В настоящее время производство аддукта налажено в ИХНМ НАН Беларуси.

В работе [79] приводится липкий состав для уничтожения бытовых насекомых, включающий (%):КМА - 55-70,0, петролатум - 5-10,0, синтетический или натуральный каучук - 2-5,0, растворитель остальное.

Предложена краска для флексографической печати на полиуретане [80], представляющая собой смесь из (%):КМА - 8-22, водной дисперсии полиуретана - 10-40, триэтанолamina - 4-20, пигмента - 8-11, растворителя - 8-15, азотистого основания - 2-4. Авторами [81] разработана краска для глубокой и флексографической печати, содержащая пентаэритритовый эфир КМА, частично нейтрализованный аммиаком.

Для получения бесцветного растворителя [82], который применяется в билетопечатающих автоматах и лентах пишущих машинок, КМА растворяют в гексиловом, октиловом и лауриловом спиртах. КМА может входить в состав для крашения натуральной замши [83], в состав термомплавких композиций для разметки дорожного полотна [84], а также в состав композиции для звукопоглощающих покрытий [85, 86]. Чтобы приготовить водорастворимую печатную краску для бумаги [87], КМА растворяют в диэтиленгликоле при 120-150 °С, охлаждают до 80 °С, вводят желтый пигмент, льняное масло и водный раствор аммиака.

Таким образом, аддукт КМА - превосходное сырье для получения химически чистой МПК, а также является основой для синтеза практически полезных продуктов. Высокие пленкообразующие свойства КМА и его эфиров делают их незаменимыми компонентами в различных пленкообразующих композициях. Технология КМА проста, не требует сложного технологического оборудования и может быть использована на любом лесохимическом заводе.

*Терпеномалеиновые аддукты (ТМА).* Пионером в области получения ТМА (или ТМС), несомненно, является фирма Hercules Powder, благодаря которой были проведены большие исследования в сороковых годах прошлого века, посвященные синтезу этого продукта из скипидара [1].

Из литературных данных [88] известен способ получения ТМА путем взаимодействия терпеновых углеводородов с МА в присутствии салициловой кислоты при температуре 150-180 °С. Автор работ [89-91] предложил способ получения смолы ТМС, образующейся при взаимодействии МА с терпеновыми углеводородами в присутствии катализатора ( $\text{H}^3\text{P}04$ ). Известен способ получения аддуктов ТМА [92], содержащего менее 15% диаддукта. Реакция взаимодействия терпенов с МА проводилась при 140-200 °С в среде толуола и в присутствии йода. Предложен способ получения ТМА в присутствии катализатора  $\text{NH}_4\text{I}$  с целью снижения содержания диаддуктов в смоле [48] и сокращения длительности процесса.

Более глубокие и всесторонние исследования проводились в 1980-2000 гг. в Белорусском государственном технологическом университете. Проведены исследования [93-95] по получению ТМС из различных видов скипидара, индивидуальных терпеновых углеводородов, подобраны оптимальные условия их получения, синтезированы вторичные продукты, исследованы свойства и их применение в различных отраслях промышленности. Полученные данные легли в основу разработки технологии смолы ТМС (ТУ 13-028108-175-90), которая была внедрена на ОАО «Лесохимик». Производство смолы ТМС осуществлялось в 1985-1995 гг. Результаты исследований физико-химических свойств моно- и диаддуктов ТМС представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, моно- и диаддукты ТМС, полученные из различных скипидаров, имеют близкие физико-химические свойства и содержание их в ТМС колеблется в среднем на одном уровне за исключением ТМС, полученной из обеспиленного скипидара. Методом ГЖХ анализа был изучен состав моноаддуктов. Результаты исследований приведены в табл. 2. Как видно из данных табл. 2, моноаддукты ТМС в основном состоят из терпеномалеиновых аддуктов  $\alpha$ -фелландрена и  $\alpha$ -терпинена, массовая доля которых составляет 78,9-85,0 %. На основании проведенных исследований и литературных данных автором [95] была предложена возможная схема взаимодействия терпеновых углеводородов скипидара с МА (рис. 2), а для сокращения длительности процесса получения ТМС - катализаторы  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{P}20^5$ .

В работе [96] приводится синтез и свойства солей тяжелых металлов ТМС. Кобальтовые, никелевые и марганцевые соли ТМС испытаны в качестве модификаторов резиновых смесей.

**Физико-химические свойства моно- и диаддуктов терпеномалеиновых смол, полученных из различных видов скипидара [95]**

Вид скипидара	Вид аддукта	Содержание в ТМС, %	М, у.е.	d420, г/см <sup>3</sup>	КЧ, мг КОН/г	v20 при 100 °С, МПа·с	Тр, °С
Кивичный	Моноаддукт	41	234	1,1385	364	39,1	85
	Диаддукт	59	460	1,2318	390		
Экстракционный	Моноаддукт	42	236	1,1386	460	39,2	87
	Диаддукт	58	470	1,2392	400		
Сульфатный	Моноаддукт	43	233	1,1384	465	39,0	86
	Диаддукт	57	465	1,2320	398		
Обеспиененный	Моноаддукт	58	235	1,1318	462	39,1	78
	Диаддукт	42	420	1,2315	395		

Таблица 2. Качественный и количественный состав моноаддуктов ТМС [95]

Вид моноаддукта ТМС	Массовая доля аддукта, %				
	аддукт а-фелландрена	аддукт а-терпинена	аддукт 2,4-и-ментадие-на	аддукт 3,8(9)-и-ментадие-на	аддукты неустановленного строения
Из живичного скипидара	43,0	42,0	1,5	7,0	6,5
Из экстракционного скипидара	45,0	39,0	1,5	6,1	8,4
Из сульфатного скипидара	45,5	38,5	1,2	6,5	8,3
Из обеспиененного скипидара	34,0	44,9	4,4	7,5	9,2

позволяющих повысить прочность связи резины с металлокордом в сравнении с традиционными модификаторами. С целью повышения эксплуатационных свойств ТМС предложено [97] ее модифицирование фенолформальдегидной смолой (ФФС).

Авторами [98] описываются смолистые малеимиды терпенового ряда и способ их получения. Рядом авторов [99-101] разработаны способы получения малеимидов терпенового ряда. Смолообразные терпеномалеимиды исходного строения терпен - имид - имид - терпен, имеющие  $M = 500-700$  и  $T = 70-115$  °С, получали взаимодействием при 140-240 °С диамина в смеси аддуктов несопряженного терпена и МА.

Доказано, что при каталитической изомеризации низкосортных скипидаров (обеспиененного живичного и др.) образуется до 50% соединений, способных вступать в реакции диенового синтеза [102]. В лабораторных условиях разработана технология терпеномалеинофумаровых аддуктов.

Аддукты ТМА могут быть этерифицированы с образованием светопрочных, очень светлых смол, модифицируемых маслами или природными смолами. Этерификация ТМА одноатомными спиртами приводит к образованию жидкостей с высокой  $\Gamma$ , которые могут служить пластификаторами или высококипящими растворителями [59]. Этерификацией ТМА двухатомными спиртами или простыми эфирами, имеющими два свободных гидроксильных, можно получать более или менее твердые смолы. В частности, при этерификации этиленгликолем получают твердые светлые смолы с КЧ 40 мг КОН/г и  $T_g = 100$  °С [59]. При этерификации глицерином получают твердые и хрупкие смолы, растворимые в спирте и применяемые в качестве заменителей шеллака [59]. Синтезированы терпеномалеиновые и терпенофумаровые аддукты, модифицированные одноатомными спиртами [102].

В работах [103, 104] описываются способы получения различных эфиров на основе ТМА. Показана возможность их использования в качестве пленкообразующих компонентов и пластификаторов лакокрасочных композиций. Разработан способ получения олигоэфиров глицерина и аддуктов малеиновой и фумаровой кислот с изомеризатами живичного и экстракционного скипидара. Проводили взаимодействие изомеризата с МА и 5%-ным водным раствором HCl в течение 1,5 ч при 170 °С, а после 10 ч выдержки добавляли глицерин в токе N<sub>2</sub> при 240 °С.

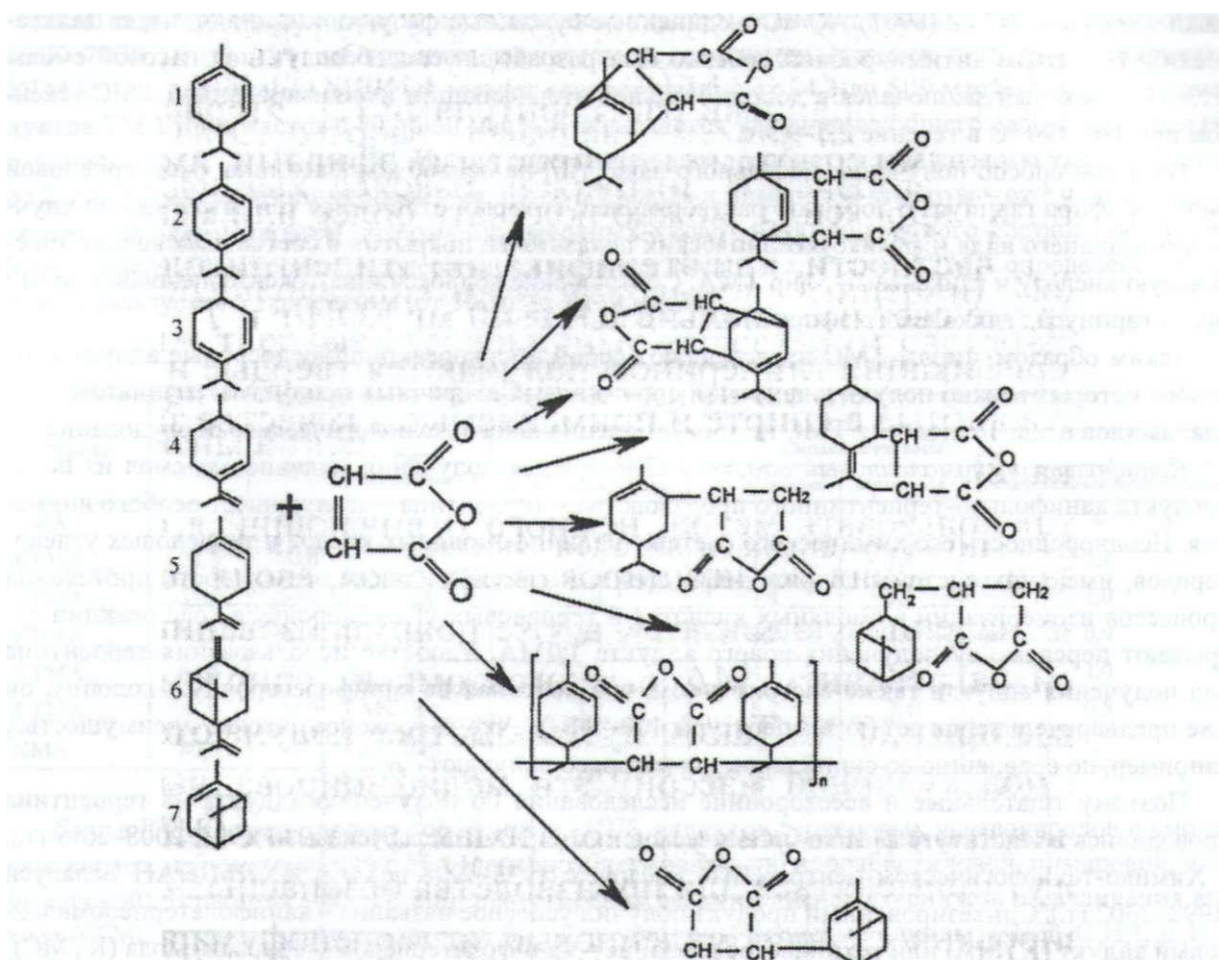


Рис. 2. Схема взаимодействия терпеновых углеводородов скипидара с малеиновым ангидридом:  
 1 - α-фелландрен; 2 - α-терпинен; 3 - 2,4-и-ментадиен; 4 - 3,8(9)-и-ментадиен; 5 - дипентен; 6 - (3-пинен; 7 - α-пинен  
 Fig. 2. Schemes of turpentine terpenes' reactions with maleic anhydride: 1 - α-phellandrene; 2 - α-terpinene;  
 3 - 2,4-n-mentadiene; 4 - 3,8(9)-n-mentadiene; 5 - dipentene; 6 - (3-pinene; 7 - α-pinene

Проведены исследования [90, 91] по получению термоотверждаемых композиций на основе ЭС, где в качестве отвердителя использовались ТМС. Композиции при термоотверждении образовывали лаковые покрытия, которые обладали пониженными твердостью, диэлектрикой и адгезией к металлам. В связи с этим авторами [106-108] были предложены способы модификации ТМС, которые повышают физико-механические свойства термоотвержденных лаковых покрытий. В качестве модификаторов ТМС применялись окись цинка, формалин, многоатомные спирты (этиленгликоль, диэтиленгликоль или глицерин). Получаемые продукты - твердые стекловидные вещества от светло-желтого до светло-коричневого цвета. На основе модифицированных смол ТМС (МТМС) с использованием ЭС Э-40 были разработаны рецептуры термоотверждаемых композиций ЛА-6 и ЛА-6Г и изучены их физико-механические свойства. Как показали испытания, по основным показателям лаки ЛА-6 и ЛА-6Г значительно превосходят требования ГОСТа 21428-75 и рекомендованы к опытно-промышленному производству.

В работе [109] приводятся данные по синтезу монопентахлорфенилового эфира ТМА, который был использован в качестве антисептика для волокнистых материалов. Нами [110-112] была разработана антикоррозионная и антимикробная добавка на основе ТМС, модифицированной этаноламином (состав АС-1), для крепированной бумаги силовых кабелей, заменяющая традиционно используемый в кабельной промышленности нафтенат меди. По разработанной технологии выпущена опытно-промышленная партия АС-1, которая успешно прошла испытания на кабельных заводах Финляндии и России и была рекомендована ВНИИ К П для внедрения (в рамках про-

дажы ліцэнзіі № 708 (8907) АО «Объединенные бумажные фабрики» (Финляндия, г. Валкеакоски)). На основе антимикробной добавки был разработан способ получения лаковой смолы [113-115], который заключался в дополнительной этерификации имидизированной ТМС гексиксом при 180-190 °С в течение 2,5-3,5 ч.

Известен способ получения мебельного лака [116] на основе коллоксилина, окситерпеновой смолы и эфира гарпиуса с добавкой растворителей, который отличается тем, что с целью улучшения внешнего вида и физико-механических показателей покрытия в состав лака вводят абиеиновую кислоту и гликолевый эфир ТМА. Соотношение коллоксилина : окситерпеновой смолы : эфира гарпиуса : гликолевого эфира ТМА - 4,3 : 2,7 : 2 : 1.

Таким образом, смолы ТМС представляют собой высокореакционноспособные аддукты, на основе которых можно получить широкий спектр новых вторичных продуктов: резинатов, эфиров, имидов и т.д. Технология ТМС не требует специального технологического оборудования.

*Канифолетерпеномалеиновый аддукт (КТМА).* Идея получения малеиновых смол из полупродукта канифольно-терпентинного производства - терпентина - заслуживает особого внимания. Неоднородность его химического состава (наличие смоляных кислот и терпеновых углеводов, имеющих системы сопряженных двойных связей), а также возможность протекания процессов изомеризации в смоляных кислотах и терпеновых углеводородах в ходе реакции открывают перспективу получения нового аддукта ТДМА. Удобство использования терпентина для получения аддукта также состоит в том, что поступающий на канифолеварочную колонну, он уже предварительно нагрет до температуры 100-140 °С, что дает экономические преимущества, например, по сравнению со скипидаром, из которого получают ТМС.

Поэтому тщательные и всесторонние исследования по получению аддукта из терпентина проводились в Институте физико-органической химии НАН Беларуси (1986-1993, 2008-2015 гг.), в Химико-технологическом центре НАН Беларуси (1993-1998 гг.) и в ИХНМ НАН Беларуси (1998-2002 гг.). Синтезированный продукт получил условное название - канифолетерпеномалеиновый аддукт (КТМА) или техническое название - канифолетерпеномалеиновая смола (КТМС).

Нами [117-119] было исследовано получение КТМС из полупродукта канифольно-терпентинного производства - терпентина, содержащего 60% смоляных кислот и 40% скипидара, путем его обработки МА (40,1-45,1 мас.%) при 190 + 2 °С. Основным источником получения КТМС служили смоляные кислоты и терпеновые углеводороды скипидара, имеющие системы сопряженных двойных связей. Количество МА, вводимого в реакционную смесь, рассчитывали исходя из группового и химического состава терпентина. Полученная КТМС обладала высокими физико-химическими характеристиками (КЧ 273,3-267,1 мг КОН/г,  $T = 73,0-70,5$  °С). Выход КТМС составлял 90,1-92,0%.

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 [117] рассчитан только на получение КТМС из терпентина состава 60/40 мас.%. Поэтому авторами [120] были проведены дополнительные исследования. В табл. 3 приведены физико-химические свойства полученных КТМС. Методом ЯМР-спектроскопии изучен состав смол КТМС [121].

Таблица 3. Физико-химические свойства КТМС [120]

Условия реакции		Физико-химические свойства				
групповой состав терпентина, мас.%	количество введенного МА, мас.%	наименование смолы	$T_f$ , °С	КЧ, мг КОН/г	$v^{20}$ , сСт	Выход смолы, %
30/70	57,7	КТМС <sup>30/70</sup>	67,3	277,4	77,8	85,0
40/60	52,8	ТМС <sup>40/60</sup>	69,0	273,6	103,8	86,0
50/50	48,0	КТМС <sup>50/50</sup>	70,3	271,8	123,0	87,9
60/40	43,1	КТМС <sup>60/40</sup>	72,8	269,3	142,2	89,1
70/30	38,3	КТМС <sup>70/30</sup>	78,1	267,1	158,6	91,8

Как видно из данных табл. 4, с увеличением глубины модифицирования терпентина состава: 30/70-70/30 мас.% МА наблюдаются значительные изменения составов полученных аддуктов КТМА. Так, содержание МПК возрастает соответственно от 24,3 до 51,9 мас.%. Содержание аддуктов ТМА понижается с 70 до 30 мас.%. Наблюдается увеличение общего содержания смоляных кислот от 5,7 до 18,1 мас.%. Из них содержание дегидроабетиновой кислоты увеличивается от 2,0 до 3,7 мас.%, изопимаровой - от 1,2 до 6,2 мас.% и пимаровой кислоты - от 1,4 до 7,4 мас.% соответственно. При этом содержание смоляных кислот не установленного состава составляет 0,8-1,1 мас.%. Варьирование содержания смоляных кислот в аддуктах КТМА определено составом используемого терпентина (от 30/70 до 70/30 мас.%).

Таблица 4. Состав аддуктов КТМА, определенный методом ЯМР

Образец	Состав, мас.%						
	МПК	ТМА	общее содержание СК	Смоляные кислоты			
				дегидроабетиновая	изопимаровая	пимаровая	СК не установленного состава
ТМА	—	97,0	—	—	—	—	—
КТМА <sub>30,70</sub>	24,3	70,0	5,7	2,0	1,2	1,4	1,1
КТМА <sub>40/60</sub>	33,6	60,0	6,4	2,4	1,4	1,6	1,0
КТМА <sub>50/50</sub>	40,4	50,0	9,6	3,5	2,2	3,0	0,9
КТМА <sub>60/40</sub>	45,6	40,0	14,4	2,9	4,7	5,8	1,0
КТМА <sup>^</sup>	51,9	30,0	18,1	3,7	6,2	7,4	0,8
КМА	80,0	—	20,0	—	—	—	—

Смола КТМС представляет собой сплав МПК, аддуктов терпеновых углеводов и смоляных кислот, не реагирующих с МА (дегидроабетиновой, дигидроабетиновой, пимаровой, изопимаровой). В работах [48, 117, 118] для ускорения реакции диенового синтеза и увеличения выхода КТМС в качестве катализаторов были предложены йодистые алкилы: СН<sub>3</sub>И, С<sup>2</sup>НТ, С<sup>3</sup>НЛ, С<sup>4</sup>Н<sup>01</sup> (в количестве 0,05-0,35 мас.%) и NHJ. Применение данных катализаторов приводило к увеличению выхода продукта до 98% и сокращению продолжительности процесса с 10 до 5 ч. Однако их применение вызывало снижение у КТМС *T* с 73,8 до 62 °С и КЧ с 273 до 262 мг КОН/г.

Предложен способ получения КТМС [122, 123] в присутствии катализаторов - йодистых металлов, позволяющий получить высокоплавкую смолу из терпентина, минуя стадию его переработки в канифоль и скипидар. Использование катализаторов LiI, NaI, KI, CaI<sub>2</sub> в количестве 0,3 мас.% позволяет снизить продолжительность процесса до 4 ч и увеличить выход продукта до 98%. По разработанной технологии на имеющемся оборудовании ЗАО «ОРГХИМ» (г. Урень, Российская Федерация) была выпущена экспериментальная партия КТМС, которая успешно прошла испытания в композиционных составах различного назначения и была рекомендована для внедрения на предприятиях ЕАЭС.

Изучена возможность использования экстракционного и сульфатного скипидаров при синтезе КТМС [124, 125]. Установлено, что физико-химические свойства смол, полученных из растворов сосновой живицы в экстракционном скипидаре, находились на уровне свойств КТМС, полученных из растворов сосновой живицы в живичном или сульфатном скипидаре. Использование экстракционного или сульфатного скипидара в растворах живицы не оказывает какого-либо существенного влияния на изменения в свойствах КТМС. Предлагаемый способ получения КТМС открывает пути для более широкого их применения.

Химическое протекание реакции диенового синтеза смоляных кислот и терпеновых углеводов с МА приведен на рис. 1 и 2. Реакция диенового синтеза начинает протекать уже при низких температурах, начиная с 50-60 °С. В этих условиях с МА реагирует наиболее реакционноспособная из кислот - левопимаровая до полного ее превращения в МПК. Эта реакция практически завершается при 100 °С. В интервале 100-150 °С содержание абетиновой, палюстровой и неоабетиновой кислот в реакционной смеси практически не изменяется. При температурах 150 °С и выше до 200 °С в присутствии МА наблюдается реверсия двойных связей в этих кисло-

тах с образованием левопимаровой кислоты, которая и реагирует с МА. Таким образом, в реакцию вступают все кислоты абиеинового типа. Смоляные кислоты - дегидроабиеиновая, дигидроабиеиновая, пимаровая, изопимаровая, сандаракпимаровая вследствие особенностей своего химического строения не участвуют в реакции диенового синтеза.

Бициклические терпеновые углеводороды типа  $\alpha$ -, (3-пинена при высоких температурах изомеризуются в моноциклические терпены (реакция идет с образованием  $\alpha$ -терпинена и  $\alpha$ -фелландрена, имеющих систему сопряженных двойных связей), которые далее реагируют с МА.

Вследствие особенностей своего химического состава КТМС должна обладать широким спектром эксплуатационных свойств. Поэтому дальнейшие исследования были посвящены этому вопросу. В работе [126] исследовали устойчивость к термоокислительной деструкции малеиновых смол, полученных на основе скипидара, канифоли и терпентина. Для проведения исследований использовали ТМС, КМА, КТМС и живичную канифоль. Для определения параметров термоокислительной деструкции полученных смол применяли методы динамической и изотермической термогравиметрии (ТГ) [127]. Установлено, что устойчивость к термоокислительной деструкции смол КТМС находится в прямой зависимости от их состава. В связи с различной устойчивостью КТМС к нагреванию, смолы КТМС<sup>30/70</sup> и КТМС<sup>40/60</sup> целесообразно использовать в реакциях, протекающих при 160-190 °С, а смолы КТМС<sup>50/50</sup>, КТМС<sup>60/40</sup> и КТМС<sup>70/30</sup> - при 200-210 °С.

При обработке аддуктов этанол-, диэтанол-, триэтанолaminaми или NaOH получаемые соли более термостойки, чем их аналоги на основе живичной канифоли. Наиболее термостойкими являются натриевые соли КМА, КТМА и ТМА [128, 129]. Полученные экспериментальные данные легли в основу рецептур смазочно-охлаждающих жидкостей: СОЖ-ЛХ, СОЖ-ЛХ-1, СОЖ-ЛХ-2 [48, 78, 130] (производимых в ИХНМ НАН Беларуси) с использованием термостабильных солей терпеноидномалеиновых смол.

Достаточно высокая термостабильность смолы КТМС позволяет использовать ее в рецептурах термопластичных композиций и, в частности, клее-расплаве [131] для склейки радиодеталей в отклоняющих системах телевизионных приемников. Одним из путей, повышающих эксплуатационные свойства клея-расплава и расширяющий диапазон его применения, является дополнительная модификация КТМС. Поэтому нами [132-135] была исследована устойчивость к термоокислительной деструкции этилен-, диэтилен-, пропилен- и бутиленгликолевых эфиров КТМС. Установлены линейные корреляции между температурой начала процесса термоокислительной деструкции в эфирах, их  $v^{20}$  и  $T$ . Устойчивость к термоокислительной деструкции эфиров КТМС находится в прямой зависимости от их состава и различается на десятки градусов от исходной смолы КТМС. Благодаря высокой термостабильности полученные эфиры могут быть использованы в клеях-расплавах.

С целью повышения термических и диэлектрических свойств КТМС был предложен способ ее модификации [136]. В качестве модификаторов использовали алкилфенолдисульфоформальдегидную смолу - октофор S<sup>0</sup> [137] и алкилфеноламиную смолу - октофор N [138]. Оптимальным количеством модификатора является 8 мас.%. Из двух предложенных модификаторов более предпочтителен октофор N. Ввиду того что предлагаемые способы модификации КТМС отличаются простотой технологического процесса, отсутствием отходов производства и сточных вод, получаемые на их основе продукты целесообразно использовать как базовые для разработки на их основе композиционных составов различного назначения.

На основе КТМС была разработана и испытана рецептура защитного флюсующего покрытия [139] для защиты выводных элементов радиодеталей от окисления в процессе пайки и выступающая одновременно в роли флюса. Водорастворимая композиция [140] на основе аммониевых солей КТМС может быть использована для лужения медной проволоки монтажных проводов вместо традиционных кислотных флюсов.

Предложено получение нового малеинового аддукта [141, 142] путем обработки смеси терпентина (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 МА - в количестве 46,0 - 83,0. Продукт получил условное название канифолетерпеностирольно-малеиновый аддукт - КТСМА (КТСМС). Как видно из данных табл. 5, уменьшение в реакционной смеси массы терпентина с 95,0 до 30,0 мас. % и увеличение количества вводимого стирола от 5,0 до 70,0 мас. % и МА от 46,0 до 83,0 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,  $T_{ср}$  от 208,0 до 274,0 °С и увеличению выхода<sup>Р</sup> продукта от 93,6 до 99,0%.

Таблица 5. Получение и свойства аддукта КТСМА ( $T_{ср} = 190 \pm 2$  °С,  $t = 9$  ч)

Состав реакционной смеси, мас. %		Свойства продукта			
Терпентин/стирол	МА	$T_p$ , °С	КЧ, мг КОН/г	$T_{ср}$	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

Состав аддуктов КТСМА не изучался, однако он может представлять собой многокомпонентные сплавы из МПК, аддуктов терпеновых углеводородов с МА, стирольно-малеинового аддукта и смоляных кислот (не реагирующих с МА).

Таким образом, доступность исходного сырья, простота получения КТМС, высокие ее реакционные свойства делают эту смолу ценным химическим источником для получения новых продуктов. Использование предложенных способов получения КТМС на лесохимических заводах позволяет исключить стадию переработки сосновой живицы на канифоль и скипидар, как необходимого сырья для производства малеиновых смол, и получать продукт высокого качества непосредственно из терпентина.

*Малеиновый аддукт из политерпенов (МАП).* При производстве димеров терпенов на основе скипидара в качестве отходов образуются твердые полимеры терпенов со степенью полимеризации 3-6, которые не нашли применения. Однако было установлено, что по своим физико-химическим свойствам они могут быть использованы в рецептурах некоторых лакокрасочных материалов в качестве пленкообразователя и пластификатора лаковой основы [143]. В Лесотехнической академии (Санкт-Петербург, Российская Федерация) разработан ряд модификаций твердых полимеров, наиболее удачной из которых оказалась малеинотерпеновая смола (продукт взаимодействия полимера с МА).

Химическое присоединение МА к полимеру не изучалось, однако авторы [144] предположили, что реакция (на примере полимера р-мирцена) протекает по схеме, приведенной на рис. 3.

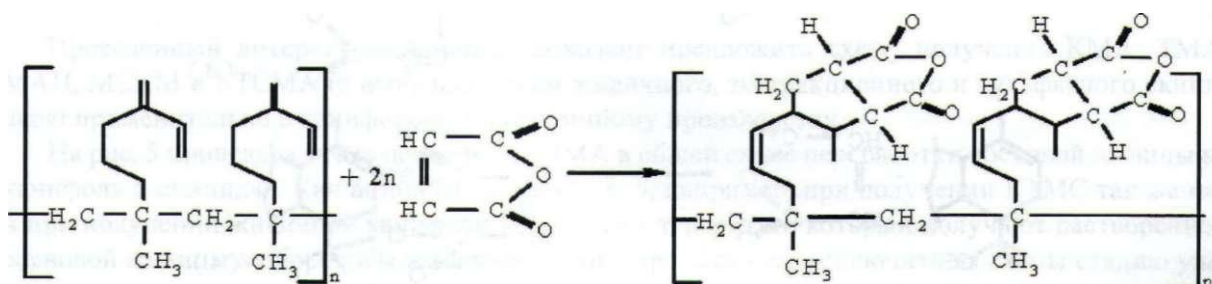


Рис. 3. Схема присоединения малеинового ангидрида к полимеру (на примере полимера р-мирцена)

Fig. 3. Scheme of maleic anhydride addition to a polymer (on the example of (3-myrcene polymer)

На основании результатов лабораторных исследований и опытно-промышленных выработок на опытном заводе ЦНИЛХИ в ЛТА была разработана технология получения малеинотерпеновой смолы [144] на основе твердых полимеров терпенов. Установлено, что малеинотерпеновая смола может быть использована в рецептурах алкидных лаков и для частичной замены пищевых растительных масел и канифоли.

*Малеиновый аддукт из канифольных масел (МАКМ).* Канифольное масло представляет собой смесь продуктов термического разложения канифоли и ее глицеринового эфира. Канифольные масла являются отходом производства и не нашли практического применения.

В связи с этим в ИФОХ НАН Беларуси (1990-1995 гг.) были проведены исследования по получению и исследованию свойств аддуктов из канифольных масел. Предложен способ получения МАКМ или малеиновой смолы из канифольных масел (МСКМ - техническое название) [145, 146], заключающийся в обработке канифольных масел МА, у которых предварительно в течение 0,5 ч при 190-200 °С была отогнана вода, а также последующей выдержки полученной смеси в течение 2-3,5 ч и отгонке летучей части.

Предложенный способ получения МСКМ позволяет получить продукт с выходом 95-96%,  $T$  62-72 °С и КЧ 184-210 мг КОН/г, снизить стоимость МСКМ за счет использования в качестве терпеносодержащего продукта отхода лесохимической промышленности (канифольное масло); получить высококачественный продукт для замены дорогостоящей и дефицитной канифоли в рецептурах композиционных составов (флюс, СОЖ, сургуч) [147-149].

Схема взаимодействия МА с компонентами канифольного масла приведена в работе [145] и протекает предположительно по реакции, приведенной на рис. 4. При образовании МСКМ наиболее вероятны три типа взаимодействия МА с компонентами канифольного масла с получением аддукта Дильса-Альдера (1), ангидридов 2-алкилантарной кислоты (2), продуктов присоединения

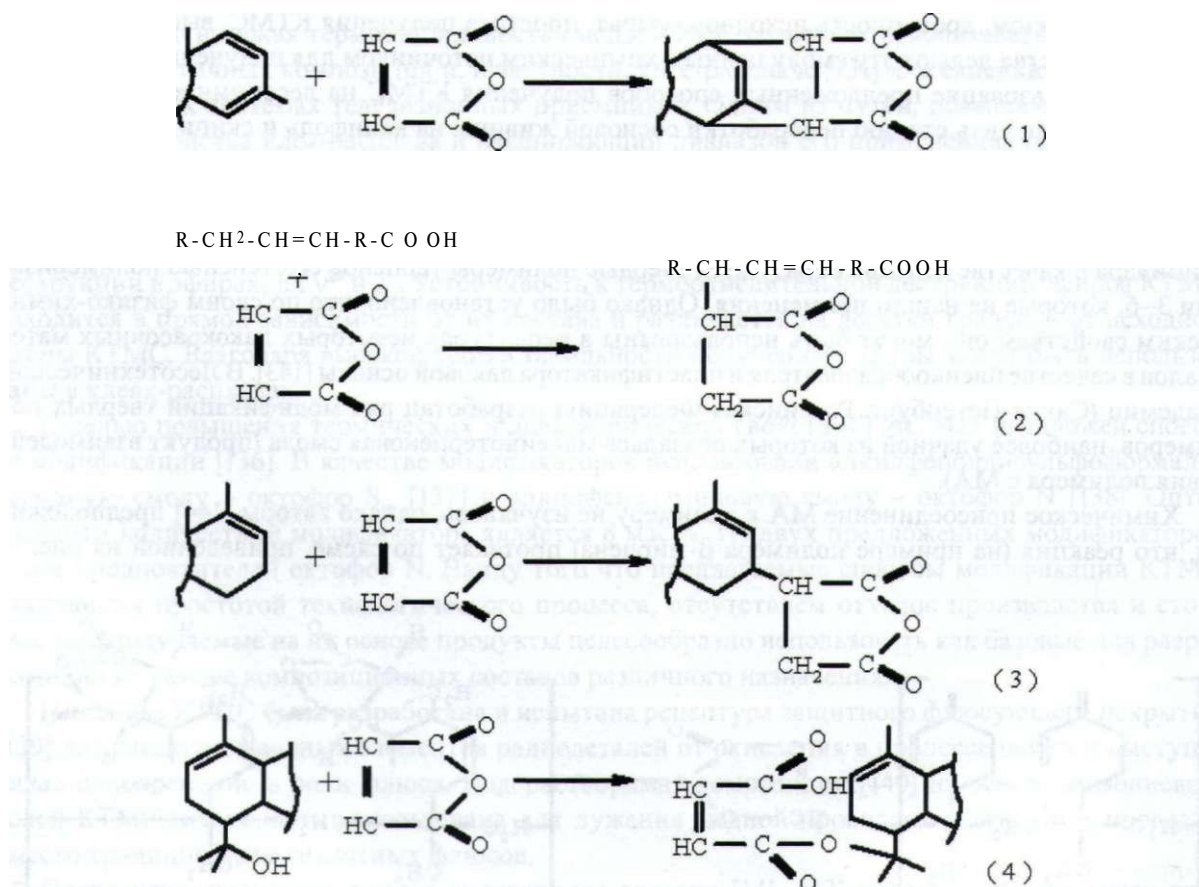


Рис. 4. Схема взаимодействия малеинового ангидрида с компонентами канифольного масла

Fig. 4. Scheme of the maleic anhydride reaction with components of rosin oil

нения МА путем замещения атома водорода метиленовой группы терпена, который мигрирует к углеродному атому малеинового ангидрида (3) и эфиров (4).

Терпеновые углеводороды канифольного масла и их кислородопроизводные с сопряженными двойными связями, а также смоляные кислоты абиетинового типа и жирные кислоты канифольного масла, имеющие сопряженные двойные связи, реагируют с МА с образованием аддуктов Дильса-Альдера. Жирные кислоты, не имеющие сопряженных двойных связей, реагируют с МА с образованием ангидридов 2-алкилантарной кислоты.

Терпеноиды, неспособные образовывать сопряженные двойные связи в результате изомеризации или диспропорционирования, образуют МСКМ путем присоединения МА при замещении атома водорода метиленовой группы терпена [145].

С целью повышения консервирующих свойств флюса и исключения процесса расконсервации печатных плат перед пайкой, авторами [149] была разработана рецептура флюса на основе канифольного масла от производства эфиров канифоли, модифицированного МА и бромформом. Смола МСКМ может быть использована для получения основы СОЖ для обработки металлов [149]. Для опечатавания пакетов, бандеролей, посылок, помещений с целью снижения стоимости сургуча и улучшения его эксплуатационных свойств была разработана рецептура сургуча [149], содержащая вместо канифоли МСКМ. Сургуч на основе МСКМ из канифольных масел обладает большей прочностью, чем сургуч на основе канифоли.

В табл. 6 приведены физико-химические свойства рассмотренных аддуктов ТДМА в сравнении с аналогичными характеристиками традиционной живичной канифоли. Как видно из данных табл. 6, предложенные ТДМА по своим физико-химическим свойствам значительно превосходят канифоль. Использование ТДМА в рецептурах композиционных составов вместо канифоли в силу своих высоких физико-химических свойств может дать значительный эффект в усилении эксплуатационных свойств последних и позволяет экономить канифоль. Данные табл. 6 показывают, что из всех рассматриваемых аддуктов по своим физико-химическим свойствам наиболее предпочтительны: КМА, КТМА и ТМА. Наиболее термостойкими, обладающими высокими  $T_{up}^m$ , являются КМА и КТСМА.

Таблица 6. Физико-химические свойства терпеноидномалеиновых аддуктов

Продукт	$T, ^\circ C$	КЧ, мг КОН/г	$v^{20}, cCt$	$\rho^{20} \cdot 10^{-12}, Omxcm$	$\Gamma^D, ^\circ C$
Живичная канифоль	65,0	165,0	14,6	1-1,5	200
МПК	$T_{пл} \ 223-228$	265-290	-	-	-
КМА	$T_{пл} \ > 135$	263,0	190,8	10-12	285
ТМА	$T_{пл} \ 60-80$	320,0	19,6	0,1	-
КТМА	65-90	268-272	142,2	0,2-0,4	198
КТСМА	100	304,0	-	-	240
МАП	72,0	47,0	-	-	-
МАКМ	67-72	185-210	-	-	210

Примечание:  $\rho^{110}$  - удельное объемное электрическое сопротивление;  $\Gamma^{CD}$  - температура деструкции по усредненным данным ДТГ и ДТА.

Проведенный литературный поиск позволяет предложить схему получения КМА, ТМА, МАП, МСКМ и КТСМА (с использованием живичного, экстракционного и сульфатного скипидара) применительно к канифольно-терпентинному производству.

На рис. 5 приведена схема получения ТДМА в общей схеме переработки сосновой живицы на канифоль и скипидар. Как видно из данных рис. 5, например, при получении КТМС так же как и при получении живичной канифоли используют терпентин, который получают растворением сосновой живицы в оборотном живичном скипидаре. Если же исключить из схемы стадию уваривания терпентина на канифоль и скипидар, то использование способов [117, 123] станет невозможным из-за отсутствия оборотного скипидара. Поэтому получение КТМА по способам [117, 123] возможно только при функционировании всей технологической схемы производства. Для

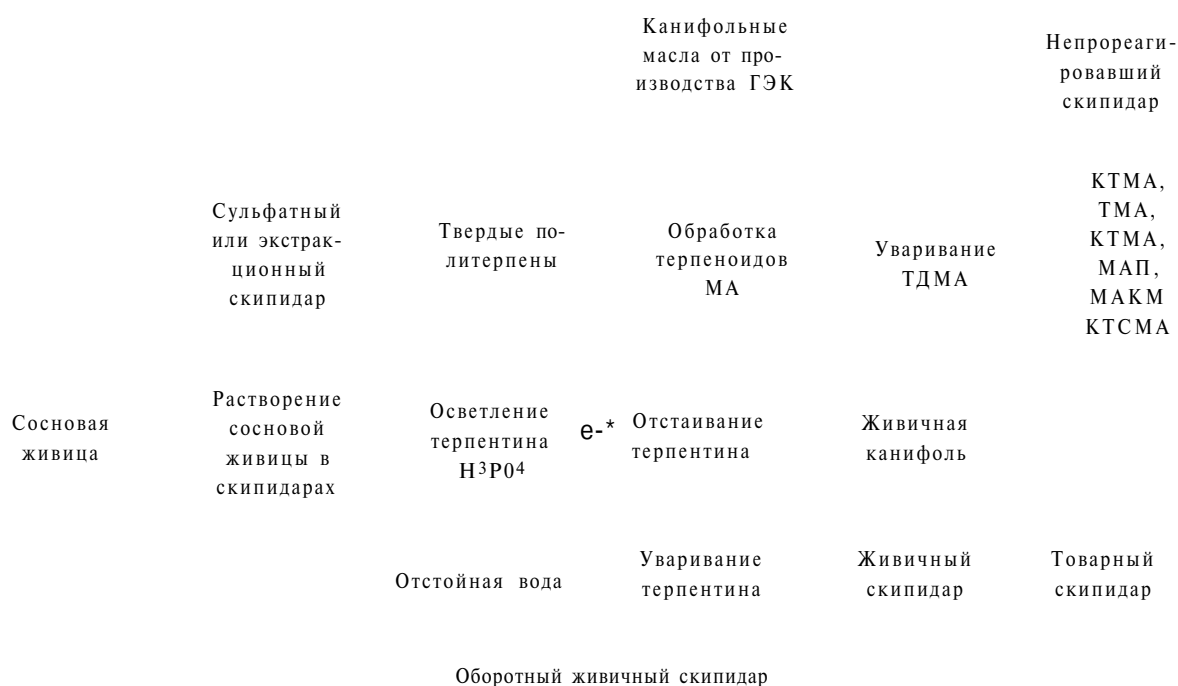


Рис. 5. Схема получения ТДМА в общей схеме переработки сосновой живицы на канифоль и скипидар (→ - получение КТМС с использованием живичного скипидара; -e\* - получение КТМС с использованием экстракционного или сульфатного скипидара)

Fig. 5. Scheme of terpenoid maleic adducts' production within the general scheme of pine sap conversion into rosin and turpentine —•- preparation of rosin-terpenomaleic resins using sap turpentine; -e\* - preparation of rosin-terpenomaleic resins using extraction or sulfate turpentine

того чтобы наладить производство КТМА, не нарушив технологического процесса переработки терпентина на канифоль и скипидар (см. рис. 5), целесообразно для растворения сосновой живицы использовать также экстракционный и сульфатный скипидары [124].

При получении КМА расплавленная канифоль с ректификационной колонны (после уваривания терпентина) направляется в реактор для модификации. При получении ТМА можно использовать товарный живичный скипидар (сульфатный или экстракционный скипидары). Для получения МАП и МАКМ достаточно загрузить имеющиеся в наличии твердые политерпены или канифольные масла в реактор для модификации.

Таким образом, как показали проведенные исследования, за последнее десятилетие нарабатаны бесценные знания по получению, исследованию свойств и применению ТДМА и их производных. Однако до сих пор эти знания остаются мало востребованными отечественной промышленностью. В настоящий момент на лесохимических заводах России, Беларуси и Украины из всех разработанных технологий используются только те, которые связаны с производством укрепленных клеев. Поэтому приведенные литературные данные могли бы представить определенный интерес для таких лесохимических компаний, как ОАО «Лесохимик» (Республика Беларусь), ТД «ПО ОРГХИМ», ЗАО «Оргсинтез» и ОАО «Вологодский ЛХЗ» (Российская Федерация).

Как видно из приведенного литературного обзора, терпеноидномалеиновые аддукты являются более перспективным лесохимическим сырьем для синтеза новых продуктов, чем традиционная канифоль. Высокая химическая реакционная способность ТДМА, широкий диапазон физико-химических свойств, достаточно простая технология получения и большие потенциальные возможности для синтеза на их основе высокоэффективных продуктов открывают перспективы для производства аддуктов.

К сожалению, в XX веке терпеноидномалеиновые аддукты не нашли своего достойного применения. В странах ЕАЭС исследования по созданию новых высокоэффективных терпеноидных

продуктов и по разработке на их основе композиционные составы со специальными свойствами в настоящее время практически не проводятся. В связи с этим актуально проведение научных исследований и практических работ по трем основным взаимосвязанным направлениям: освоение уже имеющихся технологий терпеноидномалеиновых аддуктов и их производных; разработка новых высокоэффективных продуктов на основе терпеноидномалеиновых аддуктов, обладающих комплексом полезных свойств (диэлектрическими и антисептическими свойствами, термостабильностью и т. д.); разработка технологий и расширение областей применения композиционных составов на их основе.

**Заключение и выводы.** На основании литературного обзора можно утверждать, что разработан широкий ассортимент терпеноидномалеиновых аддуктов и их производных для различных отраслей промышленности. В зависимости от применяемого сырья и условий получения можно синтезировать аддукты с широким диапазоном физико-механических, электрофизических и других свойств. Наиболее распространенными аддуктами являются: малеопимаровая кислота, канифольномалеиновый и терпеномалеиновый аддукты. Высокие физико-химические свойства и возможность производства терпеноидномалеиновых продуктов на лесохимических предприятиях ЕАЭС открывают широкие перспективы для разработки и производства на их основе новых композиционных составов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

#### Список использованных источников

61. Kalinowska-Kawalik, A. Condensation products esterified with rosin maleic anhydride, soluble in ethanol / A. Kalinowska-Kawalik, M. Taniewski // *Polimery, tworzywa wielko-czasteczkowe*. - 1965. - Vol. 10, N 2. - P. 60-61.
62. High softening point maleic modified tall oil rosin glycerol esters : pat. US3106550, USA : IPC C09F 1/04 / Biting Russel D., Berry David A.; publ. date: 08.10.1963.
63. Соломенко, Н. А. Способ получения смолы ПЭМАК / Н. А. Соломенко, А. Б. Бараккер, В. П. Горин // *Гидролизная и лесохим. пром-сть*. № 1971. - N 4. - С. 22- 23.
64. Бардышев, И. И. Изучение свойств пентаэритриновых эфиров малеинизированной канифоли / И. И. Бардышев, Г. В. Бронникова // *Гидролизная и лесохим. пром-сть*. - 1965. - № 8. - С. 11-13.
65. Ефименко, В. И. Совершенствование производства «Смолы КМ» / В. И. Ефименко // *Гидролизная и лесохим. пром-сть*. - 1966. - № 6. - С. 19-20.
66. Novel sizing agents for paper : pat. US2771464, USA : IPC D21H 17/62 / Randall Hastings, Drechsel Erhart K., Edward Strazdins ; publ. date: 20.11.1956.
67. Boyer, J. L. Novel sizing agents for paper J. L. Boyer // *Naval Stores Rev. Intern. Yearbook*. - 1957. - P. 18.
68. Verfahren zur Modifizierung von unter Verwendung von Maleinsäure erhaltenden Diels-Alder-Addukten : pat. DE1770657, Germany : IPC C08G 18/46, C08G 18 67, C08G 63/685, C08G 64/00, C08L 69/00, C09D 155/04, C09D 167/00 / Kasper Eberhard Dipl-Chem DR.; publ. date: 04.11.1971.
69. Sethia, G. K. Methods for the preparation and composition kanifolemaleinic resins / G. K. Sethia // *Paintindia*. - 1972. - Vol. 22, N 7. - P. 30-32.
70. Polyamine resinous composition and an ink made therefrom : pat. US2461918, USA : IPC C09D 11/02 / Edward Petke Frederick ; publ. date: 15.02.1949.
71. Sposob wytwarzania nowych 6<sup>a</sup>, 16"-dwumetylosteroid6w : pat. PL74335, Poland : IPC C07C 169/26 / Schering A. G.; publ. date: 30.10.1974.
72. Penczek, P. Utwardzanie zywic epoksydowych addytywne kalafonii / P. Penczek // *Polimery - tworzywa wielko-czasteczkowe*. - 1975. - Vol. 20, № 8. - P. 371-376.
73. Procedeu pentru otynere unor rasini alchidice solubile in apa, utilizate ca agen^i pentru incleirea in masa a hirtiei : pat. R059213, Romania : IPC D21H 3/32, C08G 27/00 / Domide Teodor Constantin, Sburian Emilia, Niculescu Stefan, Popescu Ana ; publ. date: 30.10.1975.
74. A process for preparing an aqueous suspension of rosin : application JP55-18744, Japan : IPC C09J 3/16 / Sugasava Noboru, Tasiro Fumio, Isobe Asaro, Tanaka SigeYosi; publ. date: 21.07.1980.
75. The water-soluble adhesive polypropylene film : pat. JP51-160696, Japan : IPC C09J 3/16 7Sugasava Noboru, Tasiro Fumio, Isobe Asaro, Tanaka SigeYosi; publ. date: 21.07.1978.
76. Composition polymericque thermoadhesive et precede d'obtention : pat. R063639, Romania: IPC C09J3/141 Ciobanu Nikolae, Coldenberg Serbon, Opris Maria, Mateescu Mihaela;publ. date: 15.11.1978.
77. Feldon, M. Ethyl maleopimaric soap as emulsifier for GR-S polymerizations / M. Feldon, F. L. McKennon, R. V. Lawrence // *Ind. Eng. Chem.* - 1952. - Vol. 44. - P. 1662-1664.
78. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов и способ ее получения: пат. 13218 Респ. Беларусь : МПК С10М 173/02, С10М 177/00 / А. Ю. Ключев, В. Е. Агабеков, Е. В. Карпинчик, А. А. Петухов, Ю. Н. Жидков, Н. Р. Прокопчук, А. П. Ювченко, Тянь Янь ; дата публ.: 30.12.2008.

- "9. Липкий состав для уничтожения бытовых насекомых : а. с. 733596 СССР : МПК5 А01N 23/00 / К. И. Тюленев, И. П. Стрелец, В. А. Самкин, Т. А. Ожерельева, Л. Ф. Нефедова, И. К. Литвинцов, Е. В. Захаров, З. З. Голубева, И. В. Гвоздева, Т. С. Беляева ; дата публ. 15.05.1980.
80. Краска для флексографической печати на полиуретане : а. с. 711074 СССР : МПК5 С09D 11/10 / С. А. Сатушев, Н. М. Дзюба, В. Т. Левченко, А. П. Греков, А. К. Чайко, В. В. Ярошенко, Т. С. Иванова ; дата публ.: 25.01.1980.
81. Краска для глубокой и флексографской печати : а. с. 709655 СССР : МПК5 С09D 11/10 / А. Л. Кравченко, Н. П. Дорошенко, А. А. Туркин, Н. И. Орел, Г. А. Соснин, В. А. Гапов ; дата публ. 15.01.1980.
82. Colorless solvent for printing ink compositions : pat. JP53-27962, Japan : IPC C09D 11/00 / Takidzava Fumio, Simidzu Tosimiti, Arisaka TsuYosi; publ. date: 11.08.1978.
83. Состав для крашения изделий из натуральной замши и велюра : а. с. 907115 СССР : МПК5 D06P 3/32 / Э. Ц. Лупьян, Л. П. Шульман, А. А. Дерябина, П. И. Белькевич, Г. М. Прохоров ; дата публ. 23.02.1982.
84. Hot melt compositions for roadway marking : pat. JP53-12261, Japan : IPC C09J 3/14 / Takidzava Fumio, Simidzu Tosimiti, Arisaka TsuYosi; publ. date: 12.09.1980.
85. Soundproofing coating : pat. JP54-68839, Japan : IPC C09D 121/00, C09D 163/00, C09D 193/00, C09D 5/00 / Nishino Sakaе, Wada Isao, Shinohara Tashio ; publ. date: 02.06.1979.
86. Soundproofing coating : pat. JP54-56634, Japan : IPC C09D 121/00, C09D 163/00, C09D 93/00, C09D 5/00 / Nishino Sakaе, Wada Isao, Shinohara Tashio ; publ. date: 07.05.1979.
87. Водорастворимая печатная краска для бумаги : а. с. 660997 СССР : МПК5 С09D 11/10 / В. П. Захарычев, А. А. Туркин, Н. И. Орел, Г. А. Соснин, Л. А. Поликанова, Ю. Ф. Барболин, С. Р. Гаевская ; дата публ.: 05.05.1979.
88. Способ получения аддукта Дильса-Альдера : pat. PL125622, Poland : IPC C09F 1/04 / Matynia T. ; publ. date: 31.03.1984.
89. Method of obtaining a hardener for epoxy resins : pat. PL129726, Poland : IPC C08K 5/10 / M. Tadeusz ; publ. date: 30.06.1984.
90. Аддукты Дильса-Альдера в качестве отвердителей эпоксидных смол / Т. Matynia // J. Appl. Polym. Sci. - 1980. - V. 25. - № 1. - P. 1-13.
91. Аддукты Дильса-Альдера терпеновых углеводов в качестве продуктов для синтеза отверждающих агентов и эпоксидных смол / Т. Matynia // Polimery. - 1980. - V. 25. - № 6-7. - P. 227-230
92. Process for the preparation of terpenomaleic anhydrides containing less 15% di-adduct : pat. US4055576, USA : IPC C07D 307/89 / Robert William Schluenz, Curry Beach Davis ; publ. date: 25.10.1977.
93. Препрег : а. с. 1068447 СССР : МПК5 С08L 27/24, С08J 5/24 / Р. Г. Шляшинский, В. М. Хоружий, Ю. П. Клюев, Э. Н. Мануков, А. А. Шагинов, Л. П. Метешкина, Г. Ф. Савиных, А. А. Вахрамеева ; дата публ.: 23.01.1984.
94. Препрег : а. с. 1062230 СССР : МПК5 С08L 27/24 / Р. Г. Шляшинский, В. М. Хоружий, Э. Н. Мануков, Ю. П. Клюев, Г. И. Войтеховская, В. Г. Казушич, Л. И. Михайловская ; дата публ.: 23.12.1983.
95. Проневич, А. Н. Получение, свойства и применение терпеномалеиновых смол : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.21.03 / А. Н. Проневич ; Бел. гос. техн. ун-т. - Минск, 1999. - 22 с.
96. Васильев, И. А. Синтез и свойства солей тяжелых металлов терпеномалеиновых смол / И. А. Васильев, А. И. Ламоткин, А. Н. Проневич // Молодые лесохимики - ускорению научно-технического прогресса : тезисы докл. наотрасл. конф. молодых специалистов, Горький, 20-21 окт. 1988 г. / Горьковская обл. правд. ВХО им. Д.И. Менделеева. ЦНИЛХИ. - Горький, 1988. - С. 11-12.
97. Способ получения терпенофенолформальдегидной смолы : а. с. 1851942 СССР : МПК7 С08G 8/30 / А. И. Ламоткин, А. Н. Проневич, Б. А. Гурьян ; дата публ.: 15.11.1987.
98. Maleimides terpeniques et leur precede de preparation : pat. FR2400015, France : IPC C07F 207/44, C08K 5/34 / Albert Peter Gysegem ; publ. date: 11.04.1979.
99. Polymers of terpenomaleic anhydride adducts with aliphatic diamines : pat. US4046748, USA : IPC C08G 73/10 / Robert William Schluenz, Curry Beach Davis ; publ. date: 06.09.1977.
100. Resinous terpene maleimide and process for preparing the same : pat. US4080320, USA : IPC C07D 209/84 / Robert William Schluenz, Curry Beach Davis ; publ. date: 21.03.1978.
101. Resinous terpene maleimide and processfor preparing same : pat. GB1577448, England : IPC C08G 73/10, C08G 73/10, C08L 23/08, C09J 3/16 / Robert William Schluenz, Curry Beach Davis ; publ. date: 28.09.1980.
102. Романина, Т. А. Синтез терпеномалеиновых и терпенофумаровых аддуктов, модифицированных одноатомными спиртами / Т. А. Романина, К. В. Панкова, В. С. Шавырин // Гидролизная и лесохим. пром-сть. - 1969. - № 5. - С. 12.
103. Способ получения непредельных олигоэфиров многоатомных спиртов : а. с. 507558 СССР : МПК5 С08С 69/60, С07С 67/00 / В. В. Базыльчик, Н. П. Полякова, В. С. Шавырин, В. Н. Гусаков, Л. И. Шварцбургд, В. Ю. Эрман ; дата публ.: 25.03.1976.
104. Способ получения непредельных олигоэфиров : а. с. 596575 СССР : МПК5 С08С 67/08, С07С 69/60 / В. В. Базыльчик, П. И. Федоров, В. С. Шавырин, А. Г. Лепейко, Н. П. Полякова, Л. И. Шварцбургд, И. А. Масленников, В. Ю. Эрман, А. С. Фатина, Л. И. Неймарк, В. А. Грачева ; дата публ.: 14.02.1978.
105. Способ получения олигоэфиров глицерина и аддуктов малеиновой и фумаровой кислот с изомеризатами живичного и экстракционного скипидара : а. с. 891635 СССР : МПК5 С07С 69/60, С07С 67/00 / В. В. Базыльчик, В. С. Шавырин, П. И. Федоров ; дата публ.: 23.12.1981.
106. Клюев, А. Ю. Получение и исследование свойств термоотверждаемых лаков / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский // Вес. Нац. акад. навук Беларусь Сер. хіМ. навук. - 1996. - № 2. - С. 100-104.

107. Композиция для антикоррозионного покрытия : пат. 2017771 Рос. Федерация : МПК7 C09D 5 08. C09D 163/02, C09D 155:04 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Ключев, А. Е. Израилев, Д. И. Белый, А. Я. Валендо, В. С. Солдатов, А. И. Титов, А. А. Эрдман, С. С. Пуят, Р. И. Зеленина, Ю. П. Ключев, А. В. Андрианов, И. В. Антоневиц ; дата публ.: 15.08.1994.
108. Композиция для антикоррозионного покрытия : пат. 1103 Респ. Беларусь : МПК C09D 163/02, C09D 5 08. C09D 163/02 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Ключев, И. В. Турчанинова, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, А. И. Титов, А. Е. Израилев, С. С. Пуят, Д. И. Белый, Р. И. Зеленина ; дата публ.: 14.03.1996.
109. Монопентахлорфениловый эфир терпеномалеинового аддукта в качестве антисептика для волокнистых материалов : а. с. 677271 СССР : МПК5 C07C 69/657 / В. Я. Падерин, Т. А. Романина, Н. Р. Матюнин, В. А. Можухина, Т. А. Федина, Б. П. Осанов, Б. В. Зубковский, Л. М. Дубровина ; дата публ.: 23.07.1979.
- ПО. Способ получения антимикробной и антикоррозионной добавки для пропитки кабелей : а. с. 1807051 СССР : МПК5 C07D 209/48, C23F 11/14 / Р. Г. Шляшинский, А. Е. Израилев, И. Б. Пешков, Д. И. Белый, А. С. Дегтяренко, А. Д. Чередниченко, С. С. Пуят, А. Ю. Ключев, А. И. Ламоткин, А. К. Страх, О. А. Новиков, А. К. Рудакова, Л. В. Саранин, А. Н. Проневич ; дата публ.: 07.04.1993.
111. Шляшинский, Р. Г. Получение и свойства имидизированной терпеномалеиновой смолы / Р. Г. Шляшинский // Вес. Нац. акад. наук Беларусь Сер. хіМ. навук. - 1998. - № 1. - С. 76-82.
112. Shlyashinsky, R. G. Preparation and investigation of modified terpenomaleic resins / R. G. Shlyashinsky, A. Y. Klyuev, N. R. Prokorchuk // Russian polymer news. - 2002. - Vol. 7, N 3. - P. 47-56.
113. Способ получения лаковой смолы : пат. 2028356 Рос. Федерация : МПК6 C09F 1/04 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Ключев, А. Я. Валендо, В. С. Солдатов, А. Е. Израилев, Д. И. Белый, А. И. Ламоткин, С. С. Пуят, И. В. Антонович, А. К. Страх, Е. Р. Краскина, А. Н. Проневич, А. А. Эрдман, А. С. Стромский ; дата публ.: 09.02.1995.
114. Получение и исследование свойств модифицированной терпеномалеиновой смолы / А. Ю. Ключев [и др.] // Журн. прикл. химии. - 1997. - Т. 70, вып. 4. - С. 656-660.
115. Shlyashinsky, R. G. Obtainment and investigation of properties of modified terpenomaleic resins / R. G. Shlyashinsky, A. Y. Klyuev, N. R. Prokorchuk // Journal of Balkan Tribological. - 2002. - Vol. 8, N 4. - P. 269-282.
116. Мебельный лак : а. с. 187194 СССР : МПК5 C09D 101/18 / В. И. Куприна, В. С. Шавырин, Л. А. Лабусов, Е. Б. Смирнова, В. Я. Падерин, Л. Л. Коршун, Э. С. Каменева, М. М. Ноткин ; дата публ.: 10.11.1966.
117. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы : пат. 672 Респ. Беларусь : МПК C09F 1/04 / Ю. П. Ключев, Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Ключев, С. С. Пуят, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, А. И. Ламоткин, А. К. Страх, О. А. Новиков, А. Н. Проневич ; дата публ.: 30.06.1995.
118. Ключев, А. Ю. Синтез и изучение свойств канифолетерпеномалеиновой смолы (КТМС) / А. Ю. Ключев, Р. Г. Шляшинский, А. С. Стромский // Вес. Нац. акад. наук Беларусь Сер. хіМ. навук. - 1995. - № 3. - С. 101-106.
119. Ключев, А. Ю. Технология получения канифолетерпеномалеиновой смолы / А. Ю. Ключев, Р. Г. Шляшинский // XV Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тез. докл. науч. конф., Минск, 24-29 мая 1993 г. : в 4 т. / НАН Беларуси ; редкол.: В.Н. Макагун, И.П. Мардилович. - Минск, 1993. - Т. 3. - С. 415.
120. Ключев, А. Ю. Получение канифолетерпеномалеиновых смол из скипидарных растворов сосновой живицы / А. Ю. Ключев, Р. Г. Шляшинский // Весч. Нац. акад. наук Беларусь Сер. хіМ. навук. - 1995. - № 5. - С. 98-103.
121. Исследование состава терпеноидномалеиновых аддуктов / А. Ю. Ключев [и др.] // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. - 2015. - № 4. - С. 154-164.
122. Получение канифолетерпеномалеиновых смол из терпентина / А. Ю. Ключев [и др.] // Журн. прикл. химии. - 1997. - Т. 71, вып. 12. - С. 2056-2060.
123. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы : пат. 2105781 Рос. Федерация : МПК6 C09F 1/04 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Ключев, А. И. Титов, Р. И. Зеленина, Ю. П. Ключев, С. С. Пуят, И. В. Турчанинова, И. В. Антонович ; дата публ.: 27.02.1998.
124. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы : а. с. 1810368 СССР : МПК5 C09F 1/04 / Ю. П. Ключев, А. Ю. Ключев, И. В. Антонович, А. К. Страх, О. А. Новиков ; дата публ.: 23.04.1993.
125. Получение канифолетерпеномалеиновых смол из растворов сосновой живицы в экстракционном и сульфатном скипидарах / Ю. П. Ключев [и др.] // Изв. высш. учеб. заведений. Лесной журн. - 1998. - № 5. - С. 107-116.
126. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции канифолетерпеномалеиновых смол / А. Ю. Ключев [и др.] // Журн. прикл. химии. - 1995. - Т. 68, вып. 6. - С. 997-1001.
127. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. - М.: Мир, 1978. - 526 с.
128. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции аддуктов канифоли и их солей / А. Ю. Ключев [и др.] // Журн. прикл. химии. - 2000. - Т. 73. - Вып. 2. - С. 313-318.
129. Термоокислительная деструкция терпеноидномалеиновых аддуктов и их солей / А. Ю. Ключев [и др.] // Вес. Нац. акад. наук Беларусь Сер. хіМ. навук. - 2001. - № 1. - С. 84-88.
130. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов : пат. 1715 Респ. Беларусь : МПК C10M 173/02 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Ключев, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, С. С. Пуят, Ф. Ф. Можейко ; дата публ.: 30.09.1997.
131. Клей-расплав : пат. 1104 Респ. Беларусь : МПК C09J 167/02 / Р. Г. Шляшинский, А. Е. Израилев, А. И. Титов, А. Ю. Ключев, С. С. Пуят, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, И. В. Антонович, Р. И. Зеленина, Д. И. Белый ; лага публ.: 14.03.1996.
132. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции этиленгликолиевых и фениловых канифолетерпеномалеиновых смол / А. Ю. Ключев [и др.] // Изв. высш. учеб. заведений. Лесной журн. - 1998. - № 5. - С. 116-123.

133. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции диэтиленгликолевых эфиров канифолетерпеномалеиновых смол / А. Ю. Ключев [и др.] // Журн. прикл. химии. - 1998. - Т. 68. - Вып. 6. - С. 984-988.
134. Ключев, А. Ю. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции канифолетерпеномалеиновых смол и их сложных эфиров / А. Ю. Ключев, Н. Р. Прокопчук, О. А. Новиков // Материалы, технологии, инструменты. - 1998. - № 4. - С. 60-64.
135. Особенности термоокислительной деструкции сложных эфиров канифолетерпеномалеиновых смол / А. Ю. Ключев [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі Сер. хіміч. навук. - 2000. - № 4. - С. 103-107.
136. Получение и исследование свойств модифицированной канифолетерпеномалеиновой смолы / А. Ю. Ключев [и др.] // Журн. прикл. химии. - 1999. - Т. 72, вып. 3. - С. 505-509.
137. Способ осветления канифоли и ее производных: а. с. 617469 СССР : МПК6 C09F 1/02 / В. Я. Падерин, Т. Б. Федина, Н. Р. Манюшин ; дата публ.: 30.07.1978.
138. Способ получения модифицированной канифоли: а. с. 1039943 СССР : МПК6 C09F 1/04 / В. М. Костюченко, Г. В. Фатеева, В. Я. Падерин ; да публ.: 07.09.1983.
139. Флюс для низкотемпературной пайки: а. с. 1745478 СССР : МПК5 B23K 35/363 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Ключев, А. Я. Валендо, Д. И. Белый, А. Е. Израилев, Ю. П. Ключев, В. Т. Новиков, Г. Г. Свалов, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, С. С. Пуят, Е. Р. Краскина, Т. В. Никуленок, И. В. Антонович ; дата публ.: 07.07.1992.
140. Флюс для низкотемпературной пайки: пат. 2089367 Рос. Федерации : МПК6 B23K 35/363 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Ключев, И. В. Кулевская, В. С. Солдатов, А. И. Титов, А. Е. Израилев, С. С. Пуят, Л. В. Новицкая, А. С. Стромский, Р. И. Зеленина, И. В. Антонович ; дата публ.: 10.09.1997.
141. Ключев, А. Ю. Получение и исследование свойств канифолетерпеностирольномалеиновых аддуктов / А. Ю. Ключев, В. Е. Агабеков, Н. В. Пучкова, Н. Р. Прокопчук // Хим. реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии : тез. докл. XVIII Междунар. науч.-техн. конф. «Реактив-2005», Минск, 18-21 октября 2005 г. / Институт химии новых материалов НАН Беларуси ; редкол. В.Е. Агабеков [и др.]. - Минск, 2005. - С. 75.
142. Канифолетерпеностирольномалеиновая смола и способ ее получения: пат. 10641 Респ. Беларусь : МПК C09F 1/00 / А. Ю. Ключев, А. Е. Агабеков, Н. В. Пучкова, Н. Р. Прокопчук, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский ; дата публ.: 30.04.2007.
143. Киповский, А. Я. Малениотерпеновая смола на основе твердых полимеров терпенов / А. Я. Киповский, В. А. Выродов, Е. Г. Большакова // Химическая технология древесины : Межвуз. сб. науч. тр. - Л.: ЛТА, 1986. - С. 128.
144. Киповский, А. Я. Малениотерпеновая смола на основе твердых полимеров терпенов / А. Я. Киповский, Г. А. Степанова, В. А. Выродов // Гидролизная и лесохим. пром-сть. - 1990. - № 5. - С. 16-18.
145. Получение терпеномалеиновой смолы из канифольного масла / Б. Г. Ударов [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі Сер. хіміч. навук. - 1995. - № 4. - С. 92-96.
146. Способ получения модифицированных терпеноидов - флюсов для низкотемпературной пайки : а. с. 1726477 СССР : МПК5 C07D 307/89, C09F 1/04, B23K 35/362 / Б. Г. Ударов, Э. Н. Мануков, Л. В. Изотова, В. А. Чуйко, А. И. Ламоткин, В. И. Талапин, А. П. Сергиенко ; дата публ.: 15.04.1992.
147. Консервирующий флюс для низкотемпературной пайки: а. с. 1776525 СССР : МПК5 B23K 35/363 / Б. Г. Ударов, Э. Н. Мануков, Г. И. Войтеховская, Н. Г. Яремченко, Л. В. Изотова ; дата публ.: 23.11.1992.
148. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов : а. с. 1641870 СССР : МПК5 C10N 40/22, C10N 30/06, C10M 133/08, C10M 129/62, C10M 129/116 / Б. Г. Ударов, Г. И. Войтеховская, О. Г. Выглазов, В. А. Чуйка, Э. Н. Мануков, Л. С. Змушко, Т. Р. Урбанович, О. П. Собошук ; дата публ.: 15.04.1991.
149. Почтовый сургуч: а. с. 1796643 СССР : МПК5 C09K 3/10, C08L 93/04 / Б. Г. Ударов, Э. Н. Мануков, Л. В. Изотова, В. И. Талапин, А. И. Ламоткин, Г. И. Войтеховская, М. В. Макушинский ; дата публ.: 23.02.1993.

## References

61. Kalinowska-Kawalik, A. and Taniewski, M. (1965) Condensation products esterified with rosin maleic anhydride, soluble in ethanol», *Polimery, tworzywa wielko-czasteczkowe*, vol. 10, no. 2, pp. 60-61.
62. Bitting, R. D. and Berry, D. A., Union Bag-Camp Paper Corporation (1963) *High softening point maleic modified tall oil rosin glycerol esters*, USA, Pat. № US83634559A
63. Solomenko, N. A., Barakker, A. B. and Gorin, V. P. (1971) «Method of PEMAК resin preparations *Gidroliznaya i lesokhimicheskayapromyshlennost'* [Hydrolysis and Resin Industry], no. 4, pp. 22-23.
64. Bardyshev, I. I. and Bronnikova, G. V. (1965) «Study of properties of maleated rosin pentaerythritol esters», *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and Resin Industry], no. 8, pp. 11-13.
65. Efimenko, V. I. (1966) «Refining the "KM Resin" production», *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and Resin Industry], no. 6, pp. 19-20.
66. Randall, H., Drechsel, E. K. and Strazdins, E., American Cyanamid CO (1956) *Novel sizing agents for paper*, USA, Pat. № US35944553A
67. Boyer, J. L. (1957) «Novel sizing agents for paper», *Naval Stores Rev. Intern. Yearbook*, p. 18.
68. Kasper Eberhard Dipl-Chem DR (1971) *Verfahren zur Modifizierung von unter Verwendung von Maleinsaure erhaltenden Diels-Alder-Addukten*, DE, Pat. № 1770657
69. Sethia, G. K. (1972) «Methods for the preparation and composition kanifolemaleic resins», *Paintindia*, vol. 22, no. 7, pp. 30-32.