

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 676.085.4

**КЛЮЕВ**  
**Андрей Юрьевич**

**НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОДУКТЫ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
ЖИВИЦЫ СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ *PINUS SILVESTRIS* L:  
ТЕХНОЛОГИЯ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

по специальности 05.21.03 – технология и оборудование химической  
переработки биомассы дерева; химия древесины

Минск 2018

Научная работа выполнена в Государственном научном учреждении «Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси»

Научный консультант

**Прокопчук Николай Романович**

член-корреспондент НАН Беларуси, профессор, доктор химических наук, заслуженный деятель науки Республики Беларусь, профессор кафедры полимерных композиционных материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Официальные оппоненты

Болтовский Валерий Станиславович, доктор технических наук, профессор кафедры химической переработки древесины учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»

Зильберглейт Марк Аронович, доктор химических наук, доцент, заведующий лабораторией технологии неорганических солей Государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»

Радбиль Аркадий Беньюминович, доктор технических наук, управляющий директор системы подразделений «Рынки. Продукты. Инновации» акционерного общества «Управляющая компания Биохимического холдинга «Оргхим»

Оппонирующая организация

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С. М. Кирова»

Защита состоится « 29 » ноября 2018 г. в 12.00 ч на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, ауд. 240, корп. 4. Тел.: +375 17 327-80-46, факс: +375 17 327-62-17. E-mail: [zholnerovich@belstu.by](mailto:zholnerovich@belstu.by)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан « 17 » октября 2018 г.

Ученый секретарь Совета  
по защите диссертаций,  
кандидат технических наук

Н. В. Жолнерович

## ВВЕДЕНИЕ

Дальнейшее развитие лесохимической промышленности стран Евразийского экономического союза и, в частности, Республики Беларусь должно включать не только наращивание объёмов производства канифоли и скипидара, расширение областей их применения, но и углубленную переработку живицы сосны обыкновенной *Pinus Silvestris* L на новые продукты с комплексом полезных свойств для дальнейшего создания на их основе широкого спектра высокоэффективных и практически важных композиционных составов для машиностроения, кабельной, электро- и радиотехнической, химической, резинотехнической и др. отраслей промышленности.

Научно-технический прогресс XXI века уже не может быть полностью удовлетворен тем ассортиментом продукции, которая вырабатывается в настоящее время отечественной лесохимической промышленностью. Отсутствие глубокого и всестороннего комплекса исследований, посвященных созданию новых терпеноидных продуктов, а также практически важных композиционных составов на их основе может негативно отразиться на развитии народного хозяйства Республики Беларусь.

Поэтому очевидна актуальность разработки в составе диссертационных исследований наукоемких технологий глубокой переработки сосновой живицы с последующим получением на ее основе новых функциональных эффективных терпеноидномалеиновых и канифольных продуктов, обладающих комплексом полезных свойств: высокими термостабильными, антисептическими, смазочно-охлаждающими, антикоррозионными, диэлектрическими, адгезивными, флюсующими и др.; создание на их основе практически важных композиционных составов, которые позволят значительно повысить экономическую эффективность, конкурентоспособность, импортозамещение, экспортоориентированность и их востребованность различными отраслями отечественной и зарубежной промышленности.

Наличие в Республике Беларусь достаточной сырьевой базы в виде возобновляемого терпеноидного сырья для производства канифоли и скипидара, а также возможности их переработки во вторичные продукты на предприятиях химического профиля усиливают актуальность и значимость таких исследований и разработок.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Связь работы с научными программами, темами.** В основу диссертации положены результаты исследований при активном участии автора, полученные в ИФОХ НАН Беларуси, УО БГТУ, ХТЦ НАН Беларуси, ИХНМ НАН

Беларуси и на предприятиях Республики Беларусь и Российской Федерации при выполнении следующих государственных программ и договорных тем: ГПОФИ «Органический синтез, структура и функции биополимеров и низкомолекулярных биорегуляторов» (Биооргсинтез) по теме «Разработка методов синтеза и технологии получения замещенных би- и полифенилов, гетеро- (кислород, азот) ароматических соединений, терпеноидов, компонентов жидкокристаллических материалов, красителей, антиоксидантов и лаковых композиций» (1996–2000 гг. № ГР 19963058); ГНТП «Малотоннажная химия» по теме «Разработать технологию получения и организовать производство смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) для механической обработки деталей из черных сплавов» (2000–2002 гг. № ГР 2001174); ГППИ. Раздел 3. «Получение и рациональное использование многофункциональных веществ и композиционных материалов на основе нефтехимического и лесохимического сырья промышленных предприятий Республики Беларусь» (Полимерные материалы и технологии) по теме «Разработка антисептических, антикоррозионных материалов и покрытий на основе продуктов переработки сосновой живицы и растительного сырья» (2006–2008 гг., № ГР 20063024); ГНТП «Малотоннажная химия» по теме «Разработать и внедрить улучшенный модельный состав для точного литья и технологию его получения» (2008–2010 гг. № ГР 20090062); ГНТП «Малотоннажная химия» по теме «Разработать и внедрить новый отечественный модельный состав с повышенной теплоустойчивостью для литья металлических изделий» (2012–2015 гг. № ГР 20123489); ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограммы «Полимерные материалы и технологии» «Разработка и исследование свойств термоотверждаемых лаковых композиций для защиты электротехнической меди с использованием эпоксидных смол и новых терпеноидных продуктов» (2016–2018 гг. № ГР 20161519), договоров по наработке концентратов СОЖ (1995–2016 гг.) для предприятий машиностроительной, радио- и электротехнической промышленности Республики Беларусь.

**Цель и задачи исследования.** Цель исследования – разработать технологию и концепцию научных и прикладных основ новых функциональных продуктов глубокой переработки живицы сосны обыкновенной *Pinus Silvestris* L химическим модифицированием ее кислород-, азот- и металлосодержащими соединениями, обеспечивающим получение новых высокоэффективных терпеноидных продуктов с комплексом полезных свойств (термостабильных, антисептических, смазочно-охлаждающих, антикоррозионных, диэлектрических, адгезивных, флюсующих и др.), и создание на их основе высокоэффективных и практически важных композиционных составов целевого назначения.

Для достижения поставленной цели сформулированы следующие основные задачи:

- исследовать процессы химического модифицирования первичных продуктов сосновой живицы кислород-, азот- и металлосодержащими соединениями, изучить состав и свойства полученных функциональных продуктов;

- разработать технологии новых терпеноидномалеиновых аддуктов (ТДМА) на основе: терпентина – канифолетерпеномалеиновых (КТМА), смеси терпентина и стирола – канифолетерпеностирольномалеиновых (КТСМА), канифольномалеинового аддукта, модифицированного олеиновой кислотой (ОКМА) и скипидара – терпеномалеиновых (ТМА);

- изучить устойчивость к термоокислительной деструкции вторичных продуктов переработки канифоли и аддуктов ТДМА (сложных эфиров, имидов, алканоламиновых и натриевых солей);

- разработать технологии новых антисептических составов на основе аддуктов ТДМА, канифоли и таллового пека, химически модифицированных азотсодержащими соединениями; концентратов СОЖ; термоотверждаемых композиций; модельных и флюсующих составов;

- провести опытно-промышленную апробацию и внедрение новых технологий функциональных терпеноидных продуктов и композиционных составов на их основе на предприятиях Республики Беларусь и Российской Федерации;

- разработать схему глубокой переработки живицы сосны обыкновенной.

**Научная новизна.** Созданы научные и прикладные основы глубокой переработки живицы сосны обыкновенной *Pinus Silvestris* L, включающие:

- разработку направлений глубокой переработки сосновой живицы, которые позволяют получать новые функциональные терпеноидные продукты и композиционные составы целевого назначения на их основе;

- исследование процессов химического модифицирования терпентина, канифоли и скипидара с получением продуктов, обладающих комплексом полезных свойств;

- установление закономерностей повышения эксплуатационных свойств модифицированных терпеноидномалеиновых и канифольных продуктов;

- разработку рецептур и технологий новых функциональных терпеноидных продуктов и эффективных композиционных составов на их основе;

- разработку принципиальной схемы глубокой переработки сосновой живицы.

**Положения, выносимые на защиту:**

1) закономерности и технологические параметры получения новых функциональных продуктов:

- терпеноидномалеиновых аддуктов на основе терпентина, канифоли и скипидара, химически модифицированных малеиновым ангидридом, которые обеспечивают получение высокоэффективных заменителей канифоли;

- антисептических составов, подавляющих рост аэробных и анаэробных бактерий, плесневых, деревоокрашивающих, дереворазрушающих грибов на

основе терпеномалеиновой смолы, таллового пека и канифоли, химически модифицированных азотсодержащими соединениями, которые обеспечивают повышение антисептической защиты целлюлозосодержащих материалов;

– водорастворимых СОЖ, предназначенных для механической обработки изделий из металлических сплавов на основе термостабильных терпеноидномалеиновых аддуктов, химически модифицированных алканоламинами, которые обеспечивают повышение их антикоррозионной защиты;

– термоотверждаемых лаковых композиций для защиты изделий из электротехнической меди на основе терпеномалеиновой смолы, химически модифицированной кислород- и металлосодержащими соединениями, которая обеспечивает повышение физико-механических свойств отвержденных лаковых покрытий;

2) закономерности и параметры устойчивости к термоокислительной деструкции канифоли, химически модифицированной многоатомными спиртами или алканоламинами, которые повышают термостабильность получаемых продуктов и позволяют их использование в композиционных составах, подвергаемых большим температурным нагрузкам по сравнению с исходной канифолью;

3) концепция глубокой переработки сосновой живицы, обеспечивающая получение новых функциональных терпеноидных продуктов и высокоэффективных и практически важных композиционных составов на их основе;

4) принципиальная схема глубокой переработки сосновой живицы, обеспечивающая получение новых терпеноидномалеиновых и канифольных продуктов, создание на их основе высокоэффективных и практически важных композиционных составов целевого назначения.

**Личный вклад соискателя ученой степени.** Соискатель являлся научным руководителем разделов тем государственных научных и научно-технических программ и различных договоров, связанных с разработкой высокоэффективных вторичных терпеноидных продуктов и композиционных составов на их основе, технологий их производства. Автор был исполнителем тем НИР, связанных с разработкой антисептических составов на основе смолы ТМС и таллового пека для защиты крепированной бумаги и пряжи силовых кабелей. Принял активное участие во внедрении антисептического состава АС-1 на ОАО «Лесохимик» Республики Беларусь. Разработал технологии антисептических составов на основе продуктов переработки канифоли для защиты канатной пряжи и древесины. С его участием разработаны рецептуры и апробированы технологии термоотверждаемых лаков для защиты электротехнической меди и флюсующих составов на ПО «Оргхим» (РФ). Им разработаны технологии и освоено производство опытно-промышленных партий концентратов СОЖ в ХТЦ НАН Беларуси и ИХНМ НАН Беларуси для предприятий Республики Беларусь. Автор непосредственно с группой соавторов разработал и принял участие во внедрении на ОАО «Завод горного воска» технологии модельных составов для

точного литья, обладающих повышенной теплоустойчивостью. Соискатель принимал непосредственное участие в разработке плана диссертационного исследования, путей достижения цели и поставленных задач, направлений выполнения экспериментальных исследований и в формировании основных выводов и рекомендаций.

**Апробация результатов диссертации и информация об использовании ее результатов.** Материалы диссертации докладывались на III Всесоюзной научно-технической конференции «Химия и использование экстрактивных веществ дерева» (г. Горький 1990 г.); XV Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Минск, 1993 г.); Международной научно-практической конференции «Лес-95» (г. Минск, 1995 г.); II республиканской научно-технической конференции «Номатех-96»: Новые материалы и технологии (г. Минск, 1996 г.); III республиканской научно-практической конференции «Номатех-98»: Новые материалы и технологии (г. Минск, 1998 г.); Международной научно-технической конференции «Ресурсосберегающие технологии в лесной и деревообрабатывающей промышленности» (г. Минск, 1999 г.); Первой республиканской конференции по органической химии «Органическая химия на рубеже XXI века» (г. Минск, 1999 г.); Международной научно-технической конференции «Ресурсосберегающие технологии в лесной и деревообрабатывающей промышленности» (г. Минск, 1999 г.); Международной научно-технической конференции «Новые технологии рециклинга вторичных ресурсов» (г. Минск, 2001 г.); Международной научно-практической конференции «Новые технологии в химической промышленности» (г. Минск, 2002 г.); Республиканской научно-практической конференции, посвящённой 50-летию практического использования газожидкостной хроматографии (г. Гродно, 2002 г.); XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Казань, 2003 г.); XVIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (г. Минск, 2005 г.); XIX Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (г. Уфа, 2006 г.); XVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (г. Яльчик, 2009 г.); XXIII Международной научно-технической конференции «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» (г. Минск, 2010 г.); XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Волгоград, 2011 г.); VIII Всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ» (г. Калининград, 2013 г.); Шестой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2014» (г. Москва, 2014 г.); Международной научно-технической конференции «Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов» (г. Минск, 2015 г.).

**Опубликованность результатов диссертации.** По теме диссертации опубликовано 100 научных работ, из них 32 – в научных журналах, входящих в перечень изданий, рекомендованных ВАК, 5 – в других научных журналах, 30 – в материалах конференций и тезисах докладов, в описаниях 9 авторских свидетельств и 24 патентов на изобретения. По теме диссертации опубликовано 14,3 авторских листа.

**Структура и объём диссертации.** Содержание работы изложено на 314 страницах. Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, 10 глав, заключения, списка использованных источников, списка публикаций соискателя ученой степени и приложений. Работа содержит 104 таблицы, 56 рисунков, 2 фотографии и приложения на 337 страницах.

Библиография включает 425 наименований литературы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Первая глава** посвящена анализу отечественных и зарубежных литературных и патентных источников по получению, исследованию свойств и применению продуктов переработки живицы: канифоли, скипидара, аддуктов ТДМА в антисептиках, СОЖ, термоотверждаемых лаках, модельных и флюсующих составах. Исследования показали, что продукты переработки сосновой живицы из-за невысоких эксплуатационных свойств не находят достаточно широкого применения в промышленности.

Сосновая живица является основным видом возобновляемого терпеноидного сырья, добываемого на территории стран Евразийского экономического союза. С целью расширения применения этого эффективного и уникального природного продукта актуально проведение широкого комплекса исследований по созданию на его основе новых функциональных терпеноидных продуктов. Наличие в компонентах сосновой живицы карбоксильных групп и систем сопряженных двойных связей делает ее альтернативным сырьем по сравнению с другими природными источниками. Целенаправленным химическим модифицированием продуктов переработки сосновой живицы, используя реакции Дильса-Альдера, имидизации, амидизации, этерификации, солеобразования, конденсации и т.д., мы можем получать широкий спектр новых функциональных продуктов с комплексом полезных свойств и высокоэффективных и практически важных композиционных составов целевого назначения на их основе.

**Вторая глава** посвящена объектам и методам исследований. Объектами исследований являлись первичные продукты переработки сосновой живицы – терпентин, канифоль, скипидар – и эффективные вторичные продукты их химической переработки – кислород-, азот- и металлосодержащие соединения, а также композиционные составы на их основе, изготовленные в лабораторных и промышленных условиях. Новые функциональные терпеноидные продукты и

составы на их основе были получены в разные годы в ИФОХ НАН Беларуси, УО БГТУ, ХТЦ НАН Беларуси, ИХНМ НАН Беларуси, на предприятиях Республики Беларусь и Российской Федерации.

Для определения состава полученных терпеноидных продуктов были использованы методы ГЖХ-анализа (хроматограф Хром-4), ЯМР- (спектрометр AVANCE-500 (Германия)) и ИК-спектроскопии (спектрофотометр FTIR «Protege 460» с Фурье-преобразованием в области частот 450–4000 см<sup>-1</sup>).

Определение устойчивости к термоокислительной деструкции проводили с использованием дериватографа фирмы MOM типа ОД-103, теплоустойчивости – термошкафа, механической прочности – разрывной машины типа РМ-30 (РМ-3-1).

Антисептические свойства образцов: бактерицидная активность определялась с использованием разрывной машины «Instron», а коррозионная активность оценивалась по убыли массы металлических образцов после выдержки их в вытяжках из антисептиков. Фунгицидная активность – по ГОСТ 9.048, ГОСТ 30028.4 и ГОСТ 16712.

Антикоррозионные свойства СОЖ были определены методом отпечатков согласно ГОСТ 6243.

Эксплуатационные свойства термоотверждаемых электроизоляционных лаков определялись: удельное объемное электрическое сопротивление согласно ГОСТ 13526, антикоррозионные и адгезивные свойства согласно ГОСТ 31149, механическая прочность и твердость согласно ГОСТ 25018.

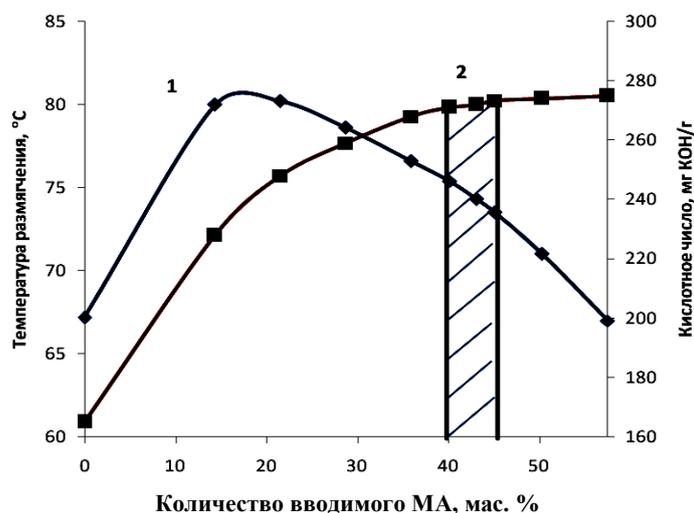
**Третья глава** посвящена разработкам технологий новых терпеноидномалеиновых аддуктов из терпентина, смеси терпентина и стирола, канифоли и скипидара.

**Канифолетерпеномалеиновые аддукты (КТМА).** Впервые в мировой практике лесохимии были разработаны новые малеиновые аддукты – КТМА из полупродукта канифольно-терпентинного производства – терпентина, химическим модифицированием его малеиновым ангидридом и их технологии. Многокомпонентность его химического состава, наличие смоляных кислот с сопряженными двойными связями и терпеновых углеводов скипидара, а также возможность протекания процессов изомеризации в них в ходе реакции открывают перспективу для получения новых продуктов.

Для проведения исследований был использован терпентин (60/40 мас. %), включающий 44 мас. % смоляных кислот с сопряженными двойными связями, 16 мас. % смоляных кислот, непрореагировавших с малеиновым ангидридом, и 40 мас. % скипидара.

Как видно из данных рисунка 1, с увеличением вводимой массовой доли малеинового ангидрида в реакционную смесь наблюдается увеличение кислотного числа (КЧ) получаемого продукта.

При этом в начале процесса происходит увеличение, а затем снижение температуры размягчения ( $T_p$ ) аддукта.

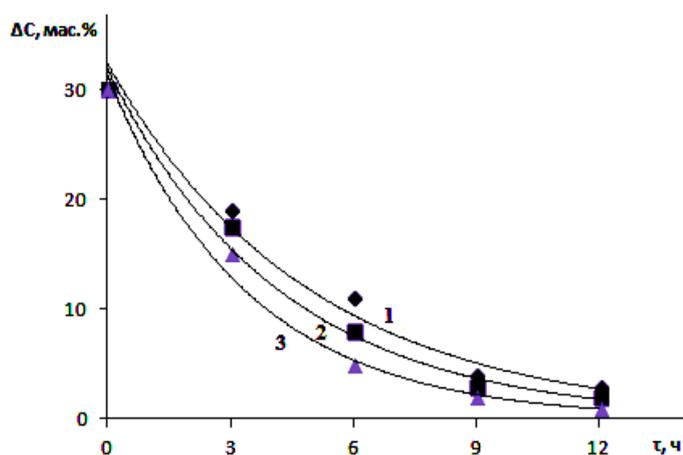


1 – температура размягчения, °С; 2 – кислотное число, мг КОН/г.

Рисунок 1. – Влияние количества вводимого малеинового ангидрида в терпентин на физико-химические свойства получаемых аддуктов КТМА ( $T_{реакц.} = 200 \pm 2^\circ\text{C}$ )

Это можно объяснить тем, что в начале процесса образуется основная масса малеопимаровой кислоты (МПК), имеющая температуру плавления  $T_{пл} = 226^\circ\text{C}$ , а затем – аддукта ТМА, который обладает более низкой  $T_{пл.} = 65^\circ\text{C}$ . Необходимое количество малеинового ангидрида для связывания всех компонентов терпентина (имеющих систему сопряжённых двойных связей) составляет 40–45 мас. % (при теоретически рассчитанном – 43 мас. %).

Изучена скорость протекания реакции взаимодействия терпентина с малеиновым ангидридом при температурах  $170, 180, 190 \pm 2^\circ\text{C}$  (рисунок 2).



Температура нагревания ( $^\circ\text{C}$ ): 1 –  $170 \pm 2$ ; 2 –  $180 \pm 2$ ; 3 –  $190 \pm 2$ .

Рисунок 2. – Зависимость содержания свободного малеинового ангидрида  $\Delta\text{C}$ , мас. % в реакционной смеси от продолжительности процесса  $\tau$ , ч

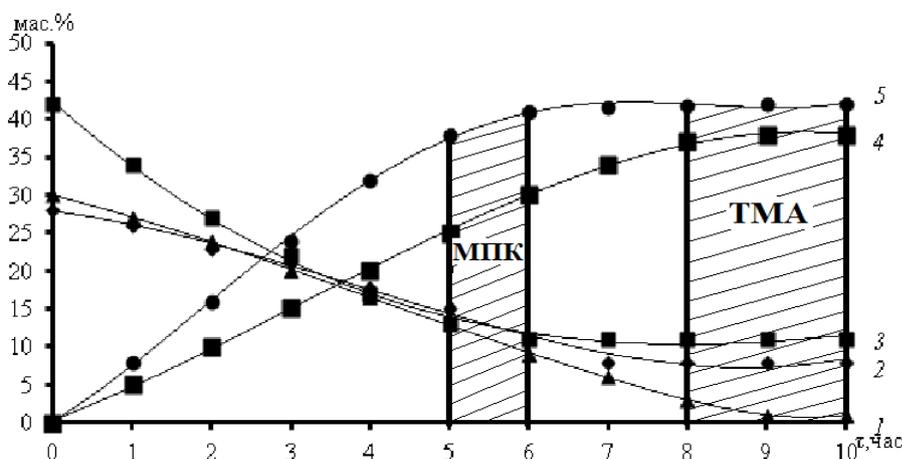
Как видно из рисунка 2, для реакции, протекающей при  $190 \pm 2^\circ\text{C}$  наибольшее количество малеинового ангидрида (до 80%) реагирует с компонентами тер-

пентина в течение первых 4 ч. Для реакций при 180 и 170±2°С это количество приходится на 8 и 9 ч. Необходимая  $T_{реакц.}$  получения аддукта КТМА – 190±2°С.

На рисунке 3 приведено изменение содержания компонентов терпентина в процессе его химического модифицирования малеиновым ангидридом (43 мас. %). Состав КТМА был определен с использованием метода ЯМР.

Как видно из данных рисунка 3, наблюдается снижение содержания малеинового ангидрида с 30,0 до 1,0 мас. % в течение 8–10 ч.

Терпеновые углеводороды скипидара реагируют с малеиновым ангидридом с образованием аддуктов, при этом содержание скипидара снижается с 28,0 до 8,0–9,0 мас. %. К концу процесса содержание аддуктов ТМА составляет 38,0 мас. % (8–10 ч). Общее содержание смоляных кислот за время химического модифицирования терпентина снижается с 42,0 до 11,0 мас. %.



1 – малеиновый ангидрид; 2 – скипидар; 3 – смоляные кислоты;

4 – аддукты терпеновых углеводородов; 5 – малеопимаровая кислота

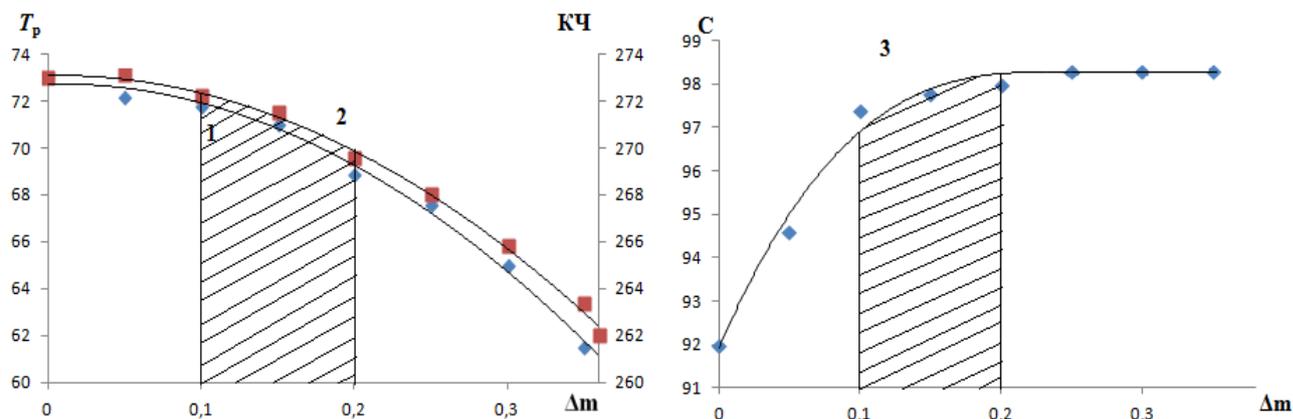
**Рисунок 3.** – Изменение содержания компонентов терпентина (состава 60/40 мас. %) в процессе его модификации малеиновым ангидридом, мас. %

Снижение содержания смоляных кислот терпентина обусловлено тем, что содержащиеся в нем кислоты с сопряженными двойными связями (левопимаровая, палюстровая, неоабиетиновая, абиетиновая) полностью реагируют с малеиновым ангидридом с образованием МПК в течение 5–6 ч. К концу процесса ее количество составляет 42,0 мас. %.

Суммарное содержание смоляных кислот – дегидроабиетиновой, изо-пимаровой, пимаровой – и кислот неустановленного строения практически остается постоянным и составляет к концу процесса 10,0–11,0 мас. %. Как видно из данных рисунка 3, необходимое время химического модифицирования терпентина малеиновым ангидридом составляет 8–10 ч.

Для ускорения реакции диенового синтеза и увеличения выхода аддукта КТМА из терпентина в качестве катализаторов предложены йодистые алкилы и йодиды щелочных металлов.

Как видно из рисунка 4, при увеличении количества вводимого катализатора йодистого бутила ( $C_4H_{10}I$ ) до 0,35 мас. % наблюдается увеличение выхода КТМА до 98,2%. Происходит резкое уменьшение  $T_p$  аддукта с 72,8 до 62,0 $^{\circ}C$  и снижение КЧ с 272,0 до 262,0 мг КОН/г (за счет образования эфиров КТМА). Необходимое количество вводимого катализатора в реакционную смесь составляет 0,1–0,2 мас. %.



1 –  $T_p$  продукта ( $^{\circ}C$ ), 2 – КЧ (мг КОН/г), 3 – C, выход продукта (%)

**Рисунок 4. – Влияние количества  $\Delta m$ , мас. % вводимого катализатора RI (R =  $CH_3$ -,  $C_2H_6$ -,  $C_3H_9$ -,  $C_4H_{10}$ -) на физико-химические свойства получаемого аддукта КТМА ( $T_p = 190 \pm 2^{\circ}C$ ,  $P = 0,0026$  МПа)**

При увеличении количества вводимого катализатора LiI до 0,50 мас. % наблюдается увеличение выхода аддукта КТМА до 98,0%. Происходит резкий рост  $T_p$  продукта до 91,0 $^{\circ}C$  и снижение КЧ до 255,0 мг КОН/г (за счет образования литиевых солей аддуктов КТМА).

Необходимое количество вводимого катализатора в реакционную смесь составляет 0,2–0,4 мас. %. Свойства аддуктов КТМА, полученные с применением RI, между собой идентичны, так же как и свойства аддуктов, полученные с использованием MeI (LiI, NaI, KI). Использование катализаторов позволяет снизить время процесса с 10 до 3 ч.

Как видно из данных таблицы 1, при получении аддуктов КТМА состав скипидарного раствора живицы варьировался в интервале от 30/70 до 70/30 мас. %, а количество ( $\Delta m$ ) вводимого малеинового ангидрида, необходимого согласно расчету для связывания всех смоляных кислот с сопряженными двойными связями и терпеновых углеводов, – 57,7 до 38,3 мас. %.

С ростом содержания в реакционной смеси смоляной и снижением содержания углеводородной частей у получаемых образцов КТМА наблюдаются увеличения  $T_p$ ,  $^{\circ}C$ : 67,3–78,1;  $v^{20}$ , сСт: 77,8–158,6; выхода, %: 88,0–93,0 и уменьшение КЧ, мг КОН/г: 277,4–267,1. Повышение  $T_p$  и  $v^{20}$  у аддуктов КТМА можно

объяснить увеличением содержания в них МПК и смоляных кислот, не реагирующих с малеиновым ангидридом, и уменьшением содержания аддуктов ТМА.

Таблица 1. – Физико-химические свойства аддуктов КТМА

Образец	Условия реакции					Физико-химические свойства				
	Групповой состав раствора, мас. %		Состав раствора, мас. %			МА, $\Delta m$ , мас. %	$T_p$ , °С	КЧ, мг КОН/г	$\nu^{20}$ , сСт	Выход аддукта, %
	СК	скипидар	СК с сопряженными двойными связями	СК, не реагирующие с МА	ТУ					
Раствор сосновой живицы в живичном скипидаре (терпентин)										
КТМА <sub>30/70</sub>	30	70	22,0	8,0	70,0	57,7	67,3	277,4	77,8	88,0
КТМА <sub>40/60</sub>	40	60	29,4	10,6	60,0	52,8	69,0	274,6	103,8	89,0
КТМА <sub>50/50</sub>	50	50	36,8	13,2	50,0	48,0	70,3	273,0	123,0	90,0
КТМА <sub>60/40</sub>	60	40	44,1	15,9	40,0	43,1	72,8	272,0	142,2	91,8
КТМА <sub>70/30</sub>	70	30	51,5	18,5	30,0	38,3	78,1	267,1	158,6	93,0
ТМС	–	100	–	–	100	72,0	60,0	320,0	45,2	85,0
КМА	100	–	76	24	–	25,0–30,0	135,0	265,0	177,8	99,0
СЖК	100	–	76	24	–	–	65,0–72,5	165–168,0	14,2–15,6	–

Примечания: условия получения:  $T_{реакц} = 190 \pm 2$  °С,  $\tau = 9$  ч,  $P = 0,0026$  МПа (КТМА).  $T_{реакц} = 170 \pm 2$  °С,  $\tau = 9–12$  ч,  $P = 0,0026$  МПа (ТМС),  $T_{реакц} = 190 \pm 2$  °С,  $\tau = 6$  ч,  $P = 0,0026$  МПа (КМА). СК – смоляные кислоты, МА – малеиновый ангидрид, ТУ – терпеновые углеводороды, СЖК – сосновая живичная канифоль,  $\nu^{20}$  – вязкость.

Аддукты КТМА обладают более высокими физико-химическими свойствами ( $T_p$ , КЧ) по сравнению с канифолью СЖК.

Как видно из данных таблицы 2, при химическом модифицировании терпентина состава 30/70–70/30 мас. % малеиновым ангидридом (соответственно 57,7–38,3 мас. %) наблюдаются изменения составов полученных аддуктов КТМА.

Таблица 2. – Составы аддуктов КТМА, определенные методом ЯМР

Образец	Состав, мас. %						
	МПК	ТМА	Общее содержание СК	Смоляные кислоты			
				Дегидро-абиетиновая кислота	Изопимаровая кислота	Пимаровая кислота	СК неустойчивого строения
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 <sub>70/30</sub>	51,9	30,0	18,1	3,7	6,2	7,4	0,8
КМА	80,0	–	20,0	–	–	–	–

Так, содержание МПК возрастает соответственно с 24,3 до 51,9 мас. %. Содержание аддуктов ТМА понижается с 70 до 30 мас. %. Наблюдается увеличение общего содержания смоляных кислот с 5,7 до 18,1 мас. %. Из них содержание дегидроабетиновой кислоты увеличивается с 2,0 до 3,7 мас. %, изопимаровой – с 1,2 до 6,2 мас. % и пимаровой кислоты – с 1,4 до 7,4 мас. % соответственно.

При этом содержание смоляных кислот неуставленного строения составляет 0,8–1,1 мас. %. Варьирование содержания смоляных кислот в аддуктах КТМА определено составом используемого терпентина (от 30/70 до 70/30 мас. %).

Результаты, полученные с использованием метода ЯМР, коррелируют с данными теоретического расчета состава аддуктов КТМА.

Как видно из данных таблицы 3, по всем критериальным параметрам:  $T_{д}^{ДТГ}$  – температура начала отклонения кривой дифференциальной термогравиметрии, °С,  $T_{д}^{ДТА}$  – температура начала экзотермического эффекта на кривой ДТА, связанного с началом окисления, °С,  $T_{д}^{ср}$  – температура деструкции по усредненным данным кривых ДТГ и ДТА, °С,  $T_{5\%}$ ,  $T_{10\%}$ ,  $T_{50\%}$  – температура 5-, 10-, 50 %-ной потери массы, устойчивость к термоокислительной деструкции возрастает в ряду аддуктов ТМА–КМА.

Таблица 3. – Параметры термостойкости аддуктов КТМА по данным динамической термогравиметрии

Образец	$T_{д}^{ДТГ}$	$T_{д}^{ДТА}$	$T_{д}^{ср}$	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{50\%}$	Ед, кДж·моль <sup>-1</sup>
	°С						
ТМА	172	174	173	200	235	318	56
КТМА <sub>30/70</sub>	170	190	180	222	245	331	57
КТМА <sub>40/60</sub>	183	198	191	228	255	335	58
КТМА <sub>50/50</sub>	190	195	193	240	270	340	60
КТМА <sub>60/40</sub>	193	202	198	240	270	340	62
КТМА <sub>70/30</sub>	220	214	217	250	280	350	65
КМА	286	284	285	294	318	366	108
СЖК	220	215	218	270	280	340	75

Это можно объяснить уменьшением содержания аддуктов терпеновых углеводов и увеличением содержания МПК в анализируемых средах (таблица 2). Канифоль СЖК по аналогичным параметрам находится на уровне аддукта КТМА<sub>70/30</sub>. Рассчитанная по данным динамической ТГ методом Бройдо энергия активации (Е<sub>д</sub>) термоокислительной деструкции аддуктов возрастает с 56 до 108 кДж·моль<sup>-1</sup>.

Все исследуемые малеиновые аддукты по степени устойчивости к нагреванию можно расположить в ряд в порядке убывания:



Данные, полученные при изучении аддуктов КТМА методом ДТГ, коррелируют с данными ИТГ (изотермическая термогравиметрия) для тех же аддуктов.

**Канифолетерпеностирольномалеиновые аддукты (КТСМА).** Впервые в мировой практике лесохимии были разработаны новые малеиновые аддукты и их технологии путем обработки смеси терпентина (состава 60/40 мас. %) и стирола малеиновым ангидридом. Смесь терпентина и стирола использовали при соотношении соответственно мас. %: 95/5–30/70, а малеинового ангидрида – 46,0–83,0 мас. % (таблица 4). Продукты получили условное название канифолетерпеностирольномалеиновые аддукты – КТСМА (КТСМС).

Варьирование состава исходных компонентов – терпентина, стирола и малеинового ангидрида – приводит к повышению физико-химических свойств конечного продукта КТСМА.

Аддукты КТСМА представляют собой многокомпонентные сплавы из малеопимаровой кислоты, аддуктов терпеновых углеводородов с малеиновым ангидридом, стиroleмалеинового аддукта и смоляных кислот, не реагирующих с малеиновым ангидридом.

Как видно из данных таблицы 4, уменьшение в реакционной смеси массы терпентина с 95,0 до 30,0 мас. %, увеличение количества вводимого стирола с 5,0 до 70,0 мас. % и малеинового ангидрида с 46,0 до 83,0 мас. % (по отношению к реакционной смеси) приводит к увеличению  $T_p$  с 84,0 до 115,0°C, КЧ с 276,0 до 328,0 мг КОН/г,  $T_d^{cp}$  с 208,0 до 274,0°C и выхода продукта с 93,6 до 99,0%.

Таблица 4. – Условия получения и свойства аддукта КТСМА ( $T_{реакц} = 190 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 9$  ч,  $P = 0,0026$  МПа)

Состав реакционной смеси, мас. %		Свойства продукта			
Терпентин/стирол	МА	$T_p$ , °C	КЧ, мг КОН/г	$T_d^{cp*}$ , °C	Выход, %
100 (терпентин)	43,0	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
20/80	88,0	Вязкие трудноплавкие полимерные смолы			
10/90	93,0				

**Канифольномалеиновый аддукт, модифицированный олеиновой кислотой (ОКМА).** В полученном аддукте КМА остаточное содержание малеинового ангидрида может составлять 1,0–5,0 мас. % и более. Производимая с использованием аддукта КМА СОЖ будет обладать низкими антикоррозионными свойствами.

Причиной недостатка СОЖ является аддукт КМА, содержащий несвязанный малеиновый ангидрид. Алканоламиновая соль, образующаяся из малеинового ангидрида, в рабочем растворе СОЖ снижает антикоррозионную защиту обрабатываемых металлов.

Впервые был разработан новый аддукт ОКМА для производства СОЖ дополнительным модифицированием аддукта КМА олеиновой кислотой (ОК) и его технология ( $T_{реакц} = 195 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 3$  ч). Технология исключает применение трудоемких способов отгонки несвязанного малеинового ангидрида из аддукта КМА с помощью перегретого острого пара при температуре  $160\text{--}170^\circ\text{C}$  или вакуумирования при  $0,0026$  МПа. Образующиеся аддукты олеиновой кислоты обеспечивают полное связывание в КМА остаточного малеинового ангидрида.

С увеличением глубины модифицирования (от  $1,0$  до  $10,0$  мас. %) олеиновой кислотой аддукта КМА (на примере аддукта КМА, содержащего  $2,0$  мас. % малеинового ангидрида) имеет место закономерное снижение содержания несвязанного малеинового ангидрида с  $2,0$  до  $0$  мас. %. При этом  $T_p$  снижается с  $135,0$  до  $120,0^\circ\text{C}$ , а КЧ увеличивается с  $265,0$  до  $275,0$  мг КОН/г. Необходимыми количествами для связывания  $2,0$  мас. % малеинового ангидрида являются  $6,0\text{--}8,0$  мас. % олеиновой кислоты. При этом  $T_p$  полученного аддукта ОКМА составляет  $128,0\text{--}125,0^\circ\text{C}$ , КЧ =  $271,0\text{--}273,0$  мг КОН/г.

**Терпеномалеиновые смолы (ТМС).** Совместно с сотрудниками УО БГТУ для сокращения длительности процесса и увеличения выхода смолы ТМС была разработана ее технология в присутствии катализатора  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Как видно из данных таблицы 5, необходимым количеством катализатора  $\text{P}_2\text{O}_5$  является  $0,05\text{--}0,15$  мас. %. При этом наблюдается снижение КЧ с  $320,0$  до  $312,0$  мг КОН/г,  $T_p$  – с  $66,0$  до  $54,0^\circ\text{C}$ , а выход продукта увеличивается с  $87,1$  до  $94,1\%$ .

Таблица 5. – Условия получения и физико-химические свойства терпеномалеиновых смол ( $T_{реакц} = 170 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $P = 0,0026$  МПа)

Вид скипидара	Массовая доля $\text{P}_2\text{O}_5$ , мас. %	Время реакции, час	$T_p$ , $^\circ\text{C}$	КЧ, мг КОН/г	Выход ТМС, %
Скипидар живичный	0,04	10	66,0	320,0	87,1
	0,05	10	67,0	320,0	90,4
	0,10	9	56,0	314,0	92,2
	0,15	8	54,0	312,0	94,1
	0,20	7	51,0	310,0	94,0

Для получения смол ТМС при более стабильных условиях предложены катализаторы  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $\text{NH}_4\text{I}$  в количестве  $0,05\text{--}0,5$  мас. %, которые способствуют повышению выхода ТМС с  $88,0$  до  $96,0\%$ . При этом наблюдается снижение КЧ с  $320,0$  до  $308,0$  мг/КОН г и  $T_p$  – с  $65,0$  до  $45,0^\circ\text{C}$ .

При модифицировании аддуктов КТМА, КТСМА, ОКМА и ТМС алканаминами, многоатомными спиртами, ацетатами металлов, диаминами, эпоксидными смолами, октофорами N и S<sub>10</sub> были получены новые ценные продукты и композиционные составы на их основе и разработаны их технологии.

**Четвертая глава** посвящена изучению влияния химического модифицирования терпеноидных смол азотсодержащими соединениями на их антисептические свойства и разработки на их основе технологий антисептических составов.

По заказу Всесоюзного научно-исследовательского института кабельной промышленности (ВНИИКП, г. Москва, РФ) и Белнефтехима (РБ) для замены нафтената меди (НФМ) были разработаны новые антисептические составы и их технологии: бактерицидные – АС-1, АС-1М, АС-2 и фунгицидные – АС-3, АС-4 на основе смолы ТМС, таллового пека (ТП) и канифоли, химически модифицированные азотсодержащими соединениями соответственно: этаноламином (ЭА), маннитом (М), полиэтиленполиамином (ПЭПА), этилендиамином (ЭДА), диэтилентриамином (ДЭТА) и гексаметилендиамином (ГМДА).

Как видно из данных таблицы 6, сила разрыва кабельной пряжи, пропитанной разработанными антисептиками АС-1, АС-1М и АС-2, выше, чем у пряжи, пропитанной НФМ. Происходит снижение гниения пряжи, что приводит к повышению ее механической прочности. При этом наблюдается значительное снижение скорости коррозии металлических пластин в водных вытяжках из разработанных антисептических составов.

Таблица 6. – Условия получения, бактерицидные и коррозионные свойства составов АС-1 ( $T_{реакц.} = 170 \pm 2^\circ\text{C}$ ), АС-1М ( $T_{реакц.} = 177,5 - 185 \pm 5^\circ\text{C}$ ) и АС-2 ( $T_{реакц.} = 190 \pm 5^\circ\text{C}$ )

Соотношение исходных компонентов, мас. %	Продукт	Содержание антисептика, % к массе сухой пряжи	Разрывная нагрузка, кГс			Скорость коррозии, г·м <sup>-2</sup> ·сут <sup>-1</sup>			
			10 сут	20 сут	30 сут	Сталь <sup>2</sup>	Алюминий <sup>3</sup>	Свинец <sup>4</sup>	
Состав АС-1 (образец ИТМА <sub>10</sub> со свойствами $T_p = 81,5^\circ\text{C}$ , КЧ= 105,0 мг КОН/г)									
ТМА	ЭА								
100	10	ИТМА <sub>10</sub>	5	14,9	14,4	10,0	0,1	0,02	0,02
Состав АС-1М (образец МТМА <sub>4</sub> со свойствами $T_p = 114,9^\circ\text{C}$ , КЧ= 82,3 мг КОН/г)									
ТМА	ЭА+М								
100	7+14	МТМА <sub>4</sub>	5	14,2	12,3	11,8	0,35	0,04	0,03
Состав АС-2 (образец МТП <sub>3</sub> со свойствами $T_p = 42,0^\circ\text{C}$ , КЧ= 14,0 мг КОН/г)									
ТП	ПЭПА								
100	27	МТП <sub>3</sub>	10	21,5	20,0	11,7	0,2	0,012	0,015
НФМ	–	–	5	13,3	8,2	7,5	1,4	0,5	0,13

Примечания: <sup>1</sup> прочность исходной пряжи 12,8 кГс; <sup>2</sup> металлический образец (50×25×0,6 мм) из стальной брони кабелей (ГОСТ 3559); <sup>3</sup> металлический образец (50×25×0,6 мм) из алюминия марки А6 (ГОСТ 11069); <sup>4</sup> металлический образец (50×25×0,6 мм) из свинца марки ССу (ГОСТ 1292);  $P_{отгон.} = 0,0026$  МПа

Используя методы ЯМР- и ИК-спектроскопии, были определены составы АС-1, представляющие смесь аддуктов и N-(оксиэтил)имидов ТМА, АС-1М – аддуктов, N-(оксиэтил)имидов и эфиров ТМА и АС-2 – амидов жирных и смоляных кислот.

Для защиты канатной пряжи и древесины были разработаны антисептики, подавляющие рост плесневых, деревоокрашивающих и дереворазрушающих грибов, на основе канифоли, химически модифицированной диаминами: ЭДА, ДЭТА и ГМДА и их технологии.

В таблице 7 приведены условия получения и свойства модифицированной канифоли.

Таблица 7. – Условия получения и физико-химические свойства модифицированной канифоли ( $T_{реакц.} = 190 \pm 5^\circ\text{C}$ ,  $P_{отгонки} = 0,0026 \text{ МПа}$ )

Образец	Состав реакционной смеси, мас. %				Время реакции, $\tau$ , час	Физико-химические свойства	
	Канифоль	ЭДА	ДЭТА	ГМДА		$T_p$ , $^\circ\text{C}$	КЧ, мг КОН/ г
Сосновая живичная канифоль (СЖК)						72,0	168,0
1	100	20	–	–	3	65,0	42,0
2	100	–	30	–	4	51,0	32,4
3	100	–	–	30	6	45,0	27,0
Диспропорционированная живичная канифоль (ДЖК)						62,0	162,0
4	100	20	–	–	3	58,5	32,0
5	100	–	30	–	4	40,0	22,0
6	100	–	–	30	6	38,4	16,0

Химическое модифицирование канифоли диаминами дает возможность получить антисептики, по своей эффективности не уступающие НФМ.

В таблице 8 приведены результаты испытаний образцов канатной пряжи, пропитанной составами, содержащими экспериментальные антисептики.

Таблица 8. – Результаты испытаний образцов пряжи, пропитанной составами, содержащими антисептики, на устойчивость к воздействию плесневых грибов

Образец	Пропиточный состав				Обрастание образцов через 30 сут, баллы
	Вакуумный дистиллят, ВД-2, мас. %	Петролатум, мас. %	Пластификатор, мас. %	Антисептик, мас. %	
1	50	12	18	20	0
2	50	12	18	20	0
3	50	12	18	20	0
4	50	12	18	20	0
5	50	12	18	20	0
6–1	57,5	12	18	12,5	0
6–2	50	12	18	20	0
7*	50	12	18	20	0

Примечание: \* в рецептуре использован НФМ.

При этом подавление роста плесневых грибов обеспечивают составы: 1–5, 6–1, 6–2 (0 баллов), содержащие канифоли, химически модифицированные ЭДА, ДЭТА и ГМДА. Наиболее эффективным является состав 6–1, содержащий канифоль ДЖК, химически модифицированную ГМДА – антисептик АС-3. На основании проведенных исследований была разработана технология антисептического состава АС-3.

Используя методы ЯМР- и ИК-спектроскопии, был определен состав АС-3, который представлял собой смесь амидов смоляных кислот.

Для исследования антисептических свойств канифоли СЖК и ДЖК (химически модифицированных ДЭТА) подавлять рост грибов на древесине были приготовлены 40–60%-ные пропиточные составы, содержащие пленкообразующий компонент, антисептик в количестве 20,0–30,0 мас. % и растворитель.

Как видно из данных таблицы 9, составы 8–25, 8–30, 9–25, 9–30, содержащие канифоль, химически модифицированную ДЭТА – антисептик АС-4 – полностью подавляют рост плесневых, деревоокрашивающих и дереворазрушающих грибов. На основании проведенных исследований был разработан антисептический состав АС-4 для защиты изделий из древесины и его технология.

Таблица 9. – Результаты испытаний пропитанных образцов древесины на устойчивость к воздействию плесневых, деревоокрашивающих грибов\* и дереворазрушающих грибов\*\*

Образец	Грибостойкость*		Потеря массы, мас. %**
	Площадь поражения, %	Стадия развития грибов, баллы	
На основе канифоли СЖК модифицированной ДЭТА			
8–20	10	1	3,1
8–25	0	0	2,8
8–30	0	0	2,0
На основе канифоли ДЖК модифицированной ДЭТА			
9–20	15	2	3,6
9–25	0	0	2,5
9–30	0	0	1,8
НФМ	50	3	30,0
Контроль	100	5	48,1

Примечания: \* данные на устойчивость к воздействию плесневых и деревоокрашивающих грибов; \*\* данные на устойчивость к воздействию дереворазрушающих грибов (снижение массы образцов не превышало величины допустимых операционных потерь 5,0 мас. %).

Используя методы ЯМР- и ИК-спектроскопии, был определен состав АС-4, который представлял собой смесь амидов смоляных кислот.

Таким образом, использование терпеноидного сырья, химически модифицированного азотсодержащими соединениями, дает возможность получить

антисептические составы АС-1, АС-1М, АС-2, АС-3 и АС-4, превосходящие по своим свойствам известный НФМ.

**Пятая глава** посвящена разработкам рецептур водорастворимых СОЖ и их технологиям путем использования новых термостабильных и антикоррозионных добавок на основе отечественного терпеноидного сырья.

В металлообрабатывающей промышленности широко используются импортные водосмешиваемые СОЖ, содержащие минеральные масла и алканоламиновые соли ОК. Этот класс СОЖ (типа ИНКАМ, НГЛ-205) имеет ряд недостатков: низкая термостабильность минерального масла и алканоламиновых солей ОК, загазованность, биопораженность, необходимость проведения дополнительной утилизации отработанного масла. В связи с этим актуальны исследования, посвященные разработкам отечественных водных СОЖ повышенной эффективности, не содержащих минеральные масла и в рецептуры которых входили бы термостабильные терпеноидные компоненты.

Из данных таблицы 10 видно, что алканоламиновые соли аддуктов ФКМА<sub>3</sub>, КМА и ОКМА более термостабильны, чем их аналогичные соли на основе олеиновой кислоты.

Таблица 10. – Параметры термостойкости солей ОК и аддуктов ТДМА (ОКМА, КМА, ФКМА<sub>3</sub>) по данным динамической термогравиметрии

Образец	$T_{д}^{дтг}$	$T_{д}^{дта}$	$T_{д}^{ср}$
	°С		
Этаноламиновые соли			
ОК	255	265	260
ОКМА	296	292	294
КМА	300	320	310
ФКМА <sub>3</sub>	332	336	334
Диэтаноламиновые соли			
ОК	282	290	286
ОКМА	306	304	305
КМА	310	326	318
ФКМА <sub>3</sub>	340	350	345
Триэтаноламиновые соли			
ОК	306	308	307
ОКМА	328	336	332
КМА	330	340	335
ФКМА <sub>3</sub>	364	368	366

Примечание: ФКМА<sub>3</sub> – КМА, предварительно модифицированный 3,0 мас. % параформа.

На основе солей разработаны рецептуры водных рабочих растворов СОЖ и изучены их антикоррозионные свойства.

Из данных таблицы 11 видно, что рабочие растворы СОЖ ЛХ-1 и ЛХ-2, содержащие в своих рецептурах меньшие количества действующих компонен-

тов по сравнению с раствором СОЖ ИНКАМ, обладают аналогичными антикоррозионными свойствами.

Таблица 11. – Результаты исследования антикоррозионных свойств водных растворов рабочих СОЖ

Образец	Содержание действующих компонентов, мас. %	Содержание компонентов СОЖ, мас. %					Коррозионная агрессивность СОЖ по отношению к серому чугуна СЧ21 (балл)
		Алконоламиновые соли ТДМА	НН	ТЭА	ТНФ	Вода	
СОЖ ЛХ	2,0	1,5	0,1	–	0,2	Остальное	0
СОЖ ЛХ-1	1,0	0,3	0,3	0,3	1,0	То же	0
СОЖ ЛХ-2	0,5	0,15	0,15	0,15	0,05	-//-	0
ИНКАМ	2,0	–	–	–	–	-//-	0

Примечание: ТНФ – тринатрийфосфат; НН – нитрит натрия; ТЭА – триэтанолламин. СОЖ ЛХ дополнительно содержит катамин АБ в количестве 0,2%.

На основе полученных экспериментальных данных были разработаны рецептуры и технологии водорастворимых концентратов смазочно-охлаждающих жидкостей СОЖ-ЛХ (10 %-ный концентрат), СОЖ ЛХ-1 (10%-ный концентрат), СОЖ ЛХ-2 (20,0 и 25,0 %-ные концентраты) и СОЖ ЛХ-2М (27,5 %-ный концентрат).

В таблице 12 приведены рецептуры СОЖ.

Таблица 12. – Рецептуры концентратов смазочно-охлаждающих жидкостей

СОЖ ЛХ 10,0%	СОЖ ЛХ-1 10,0%	СОЖ ЛХ-2		СОЖ ЛХ-2М 27,5%
		20,0%	25,0%	
Этаноламинная соль КТМА – 7,5 ТНФ – 1,0 Катамин АБ – 1,0 НН – 0,5 Вода – 90	Этаноламинная соль ТМА – 3,0 ТЭА – 3,0 ТНФ – 1,0 НН – 3,0 Вода – 89,0 Крахмал – 1,0	Этаноламинная соль КМА – 3,0 Диэтаноламинная соль КМА – 1,0 Триэтаноламинная соль КМА – 2,0 ТЭА – 6,0 ТНФ – 2,0 НН – 6,0 Вода – 80,0	Этаноламинная соль ОКМА – 8,0 ТЭА – 8,0 ТНФ – 2,0 НН – 5,0 ТЭАОК – 2,0 Вода – 75,0	Этаноламинная соль ФКМА – 7,5 ТЭА – 7,5 ТНФ – 5,0 НН – 7,5 Вода – 72,5

Проведенные расширенные испытания на УП «Минский моторный завод» показали, что по эксплуатационным характеристикам на операциях точения, сверления, нарезания резьб, фрезерования, шлифования и т.д. СОЖ ЛХ-1 и СОЖ ЛХ-2 находятся на уровне или превосходят аналогичные характеристики водосмешиваемых СОЖ, содержащих минеральные масла и соли олеиновой кислоты, более экологичны и не требуют утилизации.

**Шестая глава** посвящена разработкам рецептур, исследованию свойств и технологий термоотверждаемых лаковых композиций для защиты изделий из электротехнической меди.

В связи с тем, что в Республике Беларусь термоотверждаемые электроизоляционные лаки не производятся, актуальным является разработка и организация производства лаков с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе доступной эпоксидной смолы Э-40 и высокоэффективных отечественных смол ТМС.

С целью повышения механической прочности  $\sigma$  и пробивного напряжения  $U_{np}$  получаемых лаковых покрытий в ходе исследований в качестве химических модификаторов смолы ТМС были выбраны  $ZnO$ ,  $Zn(CH_3COO)_2$ , глицерин и определены их необходимые количества. Полученные данные были использованы при разработке рецептур и технологий 80,0%-ных концентратов термоотверждаемых лаковых композиций ЛА-5, ЛА-6 и ЛА-6Г.

Как видно из данных таблицы 13, лаки, полученные с использованием модифицированной смолы ТМС, по эксплуатационным свойствам превышают аналогичные характеристики лака ЛА-5, полученного с использованием исходной смолы ТМС. Лак ЛА-6, полученный с использованием смолы ТМС, химически модифицированной окисью цинка, обладает высокими  $U_{np}$ ,  $\sigma$  и эластичностью Э.

Таблица 13. – Получение и физико-механические свойства лаковых покрытий

Образец	Состав термоотверждаемой композиции, мас. %				Технологические режимы эмалирования		Эксплуатационные свойства		
	Э-40	ТМС	ДБФ	Растворитель	Скорость эмалирования, м/мин	Толщина покрытия, мм	$U_{np}$ , В	$\sigma$ , усл.ед. (количество двойных ходов иглы)	Э
Лак ЛА-5, полученный с использованием исходной ТМС ( $T_p = 60,0^\circ\text{C}$ , $KЧ=320,0$ мг КОН/г)									
1	38	38	4	20	20	0,04	3500	24	Выдерж.
Лак ЛА-6, полученный с использованием ТМС, модифицированной 1,5 мас. % окиси цинка, $T_{реакц} = 190\pm 5^\circ\text{C}$ ( $T_p = 70,0^\circ\text{C}$ , $KЧ = 285,0$ мг КОН/г; содержит резинаты Zn)									
2	38	38	4	20	30	0,04	4000	60	То же
Лак ЛА-6Г, полученный с использованием ТМС, модифицированной 3,8 мас. % ацетата цинка, $T_{реакц} = 215\pm 5^\circ\text{C}$ и 4,0 мас. % глицерина, $T_{реакц} = 130-140^\circ\text{C}$ ( $T_p = 82,0^\circ\text{C}$ , $KЧ = 160,0$ мг КОН/г; содержит резинаты Zn и сложные эфиры ТМС)									
3	54	22	4	20	20	0,04	6100	100	-/-
ГОСТ 21428-75					25	0,04	3000	40	-/-

Примечание: интервал эмалирования  $430/470^\circ\text{C}$ ; растворитель: ацетон и циклогексанон в соотношении 1:5; ДБФ – дибутилфталат; лаковые покрытия получали посредством нанесения композиции на медный провод диаметром 0,5 мм.

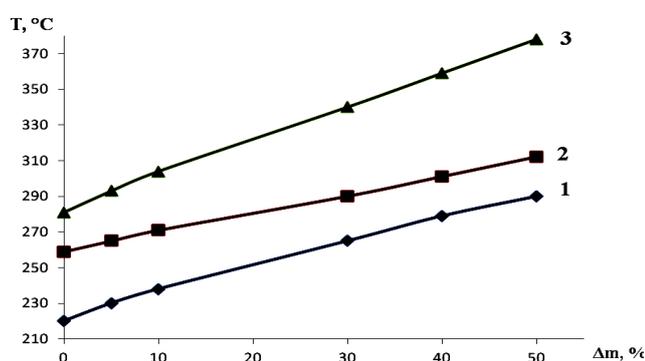
Лак ЛА-6Г, полученный с использованием смолы ТМС, химически модифицированной ацетатом цинка и глицерином, обладает наиболее высокими  $U_{np}$ ,  $\sigma$  и Э.

Как показали исследования, по основным показателям лаки ЛА-6 и ЛА-6Г превосходят требования ГОСТ 21428. На основании проведенных опытно-промышленных испытаний были разработаны рецептура и технология лака ЛА-6Г.

**Седьмая глава** посвящена исследованию устойчивости к термоокислительной деструкции канифольных продуктов.

Виду того что канифоль и ее сложные эфиры широко используются в композиционных составах (пропиточные составы для силовых кабелей, заливочные компаунды, клеи-расплавы и т.д.), которые подвергаются воздействию высоких температур, актуально изучение их устойчивости к термоокислительной деструкции.

Для исследований использовались следующие канифоли: СЖК, канифоль, модифицированная 6,0 мас. % параформом (ФСЖК) и ДЖК (рисунок 7).



**1** – живичная канифоль СЖК ( $E_d = 72$  кДж·моль<sup>-1</sup>); **2** – живичная канифоль, модифицированная параформом ФСЖК ( $E_d = 82$  кДж·моль<sup>-1</sup>);  
**3** – диспропорционированная канифоль ДЖК ( $E_d = 100$  кДж·моль<sup>-1</sup>)

**Рисунок 7.** – Зависимость изменения потери массы  $\Delta m$  (%) от температуры термоокислительной деструкции  $T$  (°C)

На основе наиболее термостабильной канифоли ДЖК получены ее сложные эфиры путем модифицирования сорбитом (СЭДЖК), диэтиленгликолем (ДЭДЖК), этиленгликолем (ЭЭДЖК), глицерином (ГЭДЖК) и пентаэритритом (ПЭДЖК) и изучена их термостойкость по данным динамической термогравиметрии (таблица 14).

**Таблица 14.** – Параметры термостойкости эфиров диспропорционированной канифоли по данным динамической термогравиметрии

Образец	Спирт		$T_d^{ДГГ}$	$T_d^{ДГА}$	$T_d^{ср}$	$E_d$ кДж·моль <sup>-1</sup>
	Молекулярная масса	Количество –ОН групп				
СЭДЖК	182,17	5 (2,5–3)	300	280	290	103
ДЭДЖК	106,12	2	304	300	302	105
ЭЭДЖК	62,07	2	308	304	306	107
ГЭДЖК	92,10	3	318	300	309	109
ПЭДЖК	136,15	4	322	320	321	112

Термостойкость эфиров зависит от молекулярной массы и количества гидроксильных групп этерифицирующего агента. Так, чем меньше молекулярная масса спирта и чем больше у него гидроксильных групп, тем выше устойчивость к термоокислительной деструкции у получаемого эфира ДЖК (эта закономерность наблюдается для эфиров СЖК и ФСЖК).

Наиболее термостабильными являются этиленгликолиевые, глицериновые и пентаэритритовые эфиры канифоли СЖК, ФСЖК и ДЖК.

Модельные составы (МС) для точного литья также подвергаются термодеструкции в процессе получения выплавляемых моделей в пресс-формах, поэтому актуальны исследования по изучению термостойкости алканоламиновых солей канифоли, которые могут быть использованы в их рецептурах.

На основе канифоли СЖК и ДЖК были получены алканоламиновые соли.

Как видно из данных таблицы 15, для исследованных алканоламиновых солей СЖК и ДЖК с увеличением количества гидроксильных групп и молекулярной массы у вводимого в реакцию солеобразования аминспирта наблюдаются соответствующие увеличения значений  $T_{д}^{ср}$ .

Таблица 15. – Параметры термостойкости солей канифоли СЖК и ДЖК по данным динамической термогравиметрии

Образец	Алканоламин		$T_{д}^{дтг}$	$T_{д}^{дта}$	$T_{д}^{ср}$
	Молекулярная масса	Количество -ОН групп			
СЖК	–	–	230	210	220
ЭАССЖК	61,08	1	260	270	265
ДАССЖК	105,14	2	288	292	290
ТАССЖК	149,18	3	314	310	312
ДЖК	–	–	272	290	281
ЭАСДЖК	61,08	1	288	355	322
ДАСДЖК	105,14	2	315	380	348
ТАСДЖК	149,18	3	324	389	357

Примечания: ЭАССЖК, ЭАСДЖК – этаноламиновые соли СЖК и ДЖК; ДАССЖК, ДАСДЖК – диэтаноламиновые соли СЖК и ДЖК; ТАССЖК, ТАСДЖК – триэтаноламиновые соли СЖК и ДЖК.

В дальнейшем термостабильные соли были использованы при разработке МС для точного литья по выплавляемым моделям повышенной теплоустойчивости.

**Восьмая глава** посвящена разработкам рецептур и технологий МС с использованием модифицированной канифоли для точного литья металлических изделий сложной геометрической конфигурации.

Полученные экспериментальные образцы МС-1–МС-6, аналогичные промышленным составам ЗГВ-101 и ЗГВ-107 (включающие парафины, буроуголь-

ный и полиэтиленовый воска, добавки: смолу НФПС или соли канифоли), прошли испытания в лабораториях УО БГТУ и ОАО «Завод горного воска».

Для этого из экспериментальных составов, используя метод запрессовки под давлением при помощи гидравлического пресса, в пресс-формах были получены образцы в виде брусков, которые были подвергнуты испытаниям.

Как видно из данных таблицы 16, в первых двух сериях МС наблюдаются идентичные закономерности в изменениях физико-механических характеристик экспериментальных составов. Так, с увеличением количества гидроксильных групп и молекулярной массы алканоламина, используемого для модификации канифоли в процессе получения МС, наблюдаются снижение предела прочности при изгибе  $\sigma_{и}$  и увеличение теплоустойчивости  $T_y$  соответственно для каждой из серий:  $\sigma_{и}$ : 9,5–9,0 МПа и 8,7–8,5 МПа;  $T_y$ : 40,0–42,0°C и 43,0–45,0°C. Эти свойства позволяют повысить качество получаемых отливок, которые не требуют последующей дополнительной обработки.

Таблица 16. – Физико-механические свойства экспериментальных и промышленных модельных составов

Серия	Наименование образца	Алканоламинная соль, входящая в МС <sup>1</sup>	$\sigma_{и}$ , (19±1)°С МПа	$T_y$ , °С	Массовая доля золы, %, не более	Температура каплепадения, $T_k$ , °С	Усадка, У, %
I	МС-1	ЭАССЖК	9,5	40,0	0,031	92,0	0,98
	МС-2	ДАССЖК	9,2	41,0	0,03	88,5	0,98
	МС-3 <sup>2</sup>	ТАССЖК	9,0	42,0	0,08	88,0	0,96
II	МС-4	ЭАСДЖК	8,7	43,0	0,02	90,0	0,95
	МС-5	ДАСДЖК	8,6	44,0	0,018	88,0	0,95
	МС-6 <sup>3</sup>	ТАСДЖК	8,5	45,0	0,07	87,0	0,83
III	ЗГВ-101 <sup>4</sup>	ТАССЖК	5,5	38,0	0,1	89,0	1,0
	ЗГВ-107 <sup>4</sup>	–	6,0	40,0	0,1	87,0	1,1

Примечания: <sup>1</sup> Содержание алканоламинной соли в МС-1 – МС-6 составляет соответственно 15,0 мас. %; <sup>2</sup> МС-3 – усовершенствованный промышленный модельный состав ЗГВ-101; <sup>3</sup> МС-6 – разработанный модельный состав ЗГВ-101М (ТУ ВУ 600125053.077-2015); <sup>4</sup> Составы ЗГВ-101, ЗГВ-107 (ТУ РБ 00203358.003-98).

Как видно, МС I серии обладают большей прочностью на 15–20%, чем МС II серии. В то же время МС II серии более теплоустойчивы, чем МС I серии. Изменения свойств МС можно объяснить природой и физико-химическими свойствами алканоламинных солей СЖК и ДЖК, которые в дальнейшем определяют прочность и теплоустойчивость МС.

При этом все экспериментальные образцы (МС-1–МС-6) по физико-механическим свойствам превосходят промышленные составы ЗГВ-101 и ЗГВ-107.

С использованием наиболее термостабильных солей ТАССЖК и ТАСДЖК была улучшена рецептура и технология промышленного состава ЗГВ-101, разра-

ботаны рецептуры и технологии новых МС ЗГВ-101М и ЗГВ-103М для разных технологических операций точного литья по выплавляемым моделям.

**Девятая глава** посвящена разработкам рецептур флюсующих составов, полученных с использованием терпеноидных продуктов и их технологий.

Исследована возможность использования канифоли СЖК, химически модифицированной 3,0 мас. % глицерина ( $T_{реакц} = 280 \pm 5$  °С) со свойствами:  $T_p = 75,0$  °С, КЧ = 100,0 мг КОН/г, паяемость  $S = 155,0$  мм<sup>2</sup>, – в рецептуре полимерного флюсующего состава (полиизобутилен, сэвилен, ДБФ) и предназначенного для защиты медных проволок монтажных проводов вместо оловянного припоя ПОС-61.

По совокупности параметров ( $S$ , адгезии, пластичности и  $T_{пл}$ ) наиболее эффективными являются рецептуры составов, содержащие 30–40 мас. % модифицированной сосновой живичной канифоли (таблица 17).

Таблица 17. – Состав и свойства флюсующих составов с различным содержанием канифоли СЖК, модифицированной 3,0 мас. % глицерина

Об- ра- зец	Состав полимерной композиции, мас. %				Свойства полимерной композиции			
	Канифоль мо- дифицирован- ная 3,0 мас. % глицерина	Поли- изобу- тилен, мас. %	Сэви- лен, мас. %	Дибу- тилфта- лат, мас. %	$S$ , мм <sup>2</sup>	Адге- зия, кг/мм <sup>2</sup>	Пластич- ность, %	$T_p$ , °С
1	20	6	65	9	120	59	80	78
2	30	1	65	4	136	56	77	78
3	30	6	60	4	139	54	70	77
4	40	1	55	4	142	53	65	76
5	50	3	45	2	147	45	50	74

Сосновая живичная канифоль, модифицированная 3,0 мас. % глицерина, получила название КМЖФ-1, а разработанный состав, содержащий 30–40,0 мас. % канифоли КМЖФ-1, – антикоррозионный флюсующий состав САФ-1.

На ПО «Беларуськабель» (г. Мозырь, РБ) была выпущена опытная партия монтажных проводов (30 км) МСВ и МСВМ сечением 0,2 мм<sup>2</sup>; 0,35 мм<sup>2</sup>; 0,75 мм<sup>2</sup> с покрытием скрученной медной и комбинированной (35% луженых и 65% медных проволок) жил составом САФ-1. Опытная партия проводов прошла положительные испытания.

Применение состава САФ-1 в монтажных проводах вместо олова дает для изготовителя снижение расхода олова или других припоев с 90 до 38 г/км и снижение толщины изоляционного покрытия с 0,45 до 0,41 мм благодаря улучшению электроизоляционных свойств последнего.

На основе аддуктов ТДМА разработаны для различных технологических операций пайки и лужения рецептуры лака-флюса ЛФМ-1, водорастворимых флюсов ВФС, ВФС-1, ВФС-2 и бытового флюса БФ на канифольном масле.

**Десятая глава** посвящена практической реализации разработанной концепции глубокой переработки сосновой живицы. Экспериментальные данные, полученные в результате проведенных исследований в период 1989–2017 гг., в области разработки новых вторичных терпеноидных продуктов с комплексом полезных свойств на основе живицы сосны обыкновенной, создание и реализация на их основе высокоэффективных и практически важных композиционных составов целевого назначения, позволили представить новые технологии в виде принципиальной схемы (рисунок 8).

**Разработанная концепция глубокой переработки сосновой живицы может быть рекомендована для предприятий лесохимической отрасли и включает следующие основные положения:**

- разработку направлений глубокой переработки живицы сосны обыкновенной, позволяющих получать новые функциональные терпеноидные продукты и композиционные составы целевого назначения на их основе;
- исследование процессов химического модифицирования первичных продуктов сосновой живицы кислород-, азот- и металлосодержащими соединениями и определение их параметров, которые обеспечивают получение терпеноидных продуктов с комплексом полезных свойств;
- установление закономерностей, объясняющих улучшение физико-химических и эксплуатационных свойств аддуктов ТДМА, канифоли и таллового пека в процессе их химического модифицирования;
- установление закономерностей, объясняющих повышение термостойкости аддуктов ТДМА, канифоли СЖК, ФСЖК, ДЖК и продуктов на их основе;
- разработку технологий новых эффективных функциональных терпеноидных продуктов и практически важных композиционных составов целевого назначения на их основе;
- разработку схемы глубокой переработки сосновой живицы.

Принципиальная схема включает три основных направления: разработку новых терпеноидномалеиновых аддуктов на основе терпентина, канифоли и скипидара, их производных и технологий композиционных составов на их основе; разработку новых канифольных продуктов и технологий композиционных составов на их основе; разработку рецептур и технологий новых композиционных составов на основе отходов лесохимической и целлюлозно-бумажной промышленности.

**Технологии терпеноидномалеиновых аддуктов и композиционных составов на их основе.**

На рисунке 8 приведена схема получения смолы КТМС (КТМА) в общей схеме переработки сосновой живицы на канифоль и скипидар. Как видно, при получении КТМС, как и при получении живичной канифоли, используется терпентин, который получают растворением сосновой живицы в обратном живичном скипидаре.

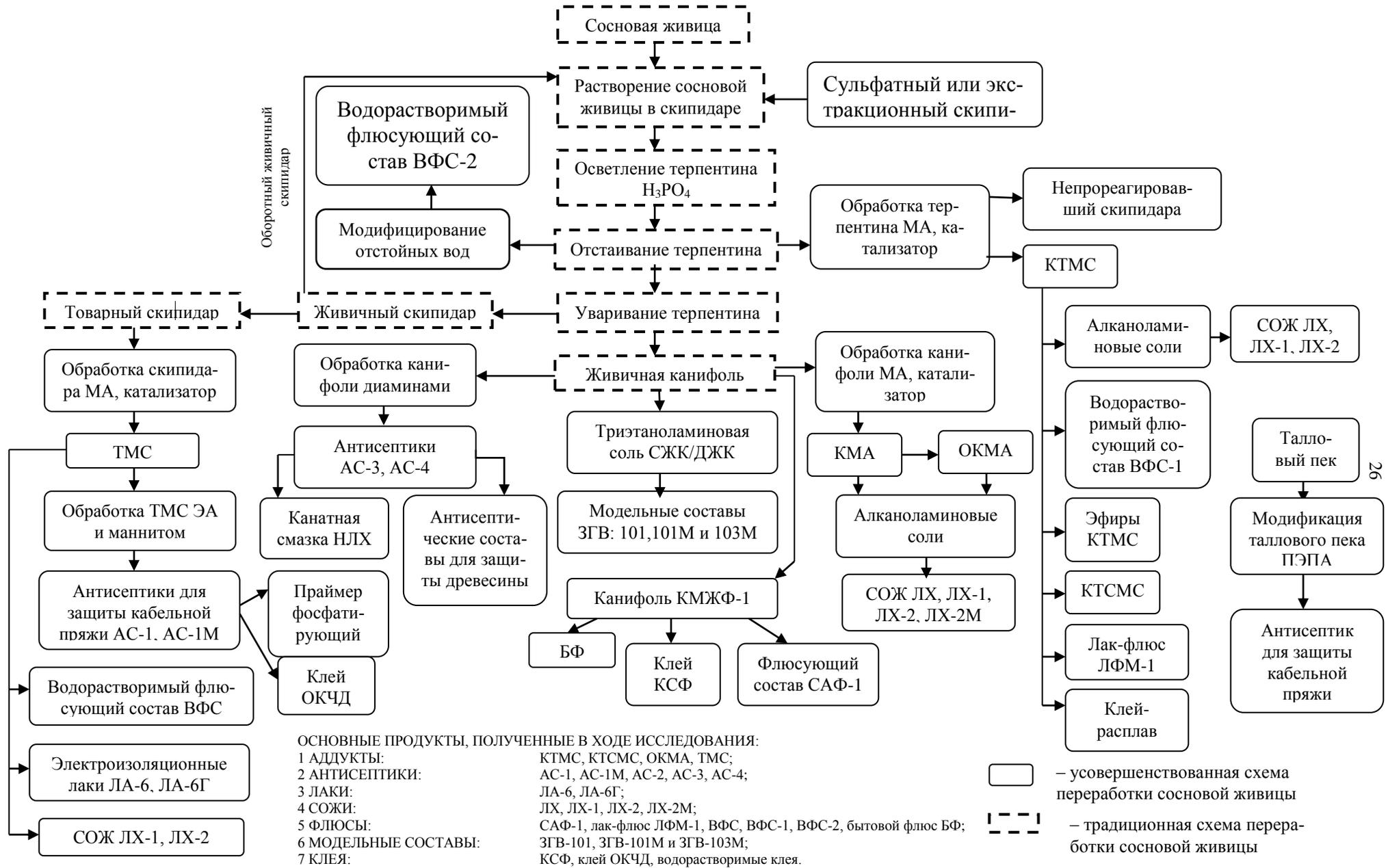


Рисунок 8. – Принципиальная схема глубокой переработки живицы сосны обыкновенной *Pinus Silvestris L*

При исключении из схемы стадии ректификации терпентина на канифоль и скипидар использование данного способа станет невозможным из-за отсутствия обратного скипидара.

Получение КТМС возможно только при функционировании всей технологической схемы производства.

Для того чтобы производить КТМС, не нарушив технологического процесса переработки терпентина, целесообразно для растворения сосновой живицы использовать также экстракционный и сульфатный скипидары.

Алколаминовые соли КТМС могут быть использованы в рецептурах СОЖ ЛХ, ЛХ-1 и ЛХ-2, применяемых при механической обработке деталей из черных сплавов. Аммониевые соли КТМС – в рецептуре водорастворимого флюсующего состава ВФС-1.

На основе КТМС разработано защитное флюсующее покрытие – лак-флюс ЛФМ-1.

С использованием КТМС разработан клей-расплав для склейки радиодеталей. Гликолевые эфиры КТМС благодаря высоким термостабильным свойствам могут найти применение в композиционных составах, подвергаемым температурным нагрузкам.

На ПО «ОРГХИМ» (Российская Федерация, Нижегородская обл., г. Урень) по разработанной технологии выпущена опытная партия смолы КТМС (аддукт КТМА) в количестве 10,0 т, которая прошла положительные испытания в композиционных составах различного назначения и была рекомендована для внедрения на предприятиях ЕАЭС.

Проведением совместного модифицирования терпентина, малеинового ангидрида и стирола был получен новый аддукт – КТСМА (КТСМС).

С целью стабилизации свойств аддукта КМА на его основе была разработана технология нового аддукта ОКМА.

Благодаря высокой термостабильности алколаминовые соли КМА, ОКМА и ФКМА могут использоваться в производстве концентратов СОЖ ЛХ, ЛХ-1, ЛХ-2 и ЛХ-2М.

По разработанной технологии на ОАО «Завод горного воска» (Республика Беларусь, г.п. Свислочь) с 2003 по 2008 гг. выпущены опытные партии аддукта ОКМА в количестве 2,5 т, которые были использованы для производства СОЖ в ИХНМ НАН Беларуси.

С 2009 г. производство опытных партий аддукта ОКМА организовано в ИХНМ НАН Беларуси.

По разработанным технологиям с 1995 по 2008 гг. в ХТЦ НАН Беларуси, а далее в ИХНМ НАН Беларуси на опытной установке по производству СОЖ выпущены опытные партии концентратов СОЖ ЛХ, ЛХ-1 и ЛХ-2 в общем количестве 236,0 т. С 2009 года по настоящее время в ИХНМ НАН Беларуси были наработаны партии СОЖ ЛХ-2 в количестве 164,0 т.

Концентраты СОЖ были реализованы на предприятиях Республики Беларусь. Разработанные рецептура и технология СОЖ ЛХ-2М были приобретены ХТЦ малотоннажных композиционных материалов (КНР, г. Харбин).

Обработка скипидара малеиновым ангидридом в присутствии катализаторов  $\text{NH}_4\text{I}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  позволила получить смолы ТМС с высоким выходом. На ОАО «Лесохимик» (Республика Беларусь, г. Борисов) было наработано 28,0 т смолы ТМС (в присутствии  $\text{P}_2\text{O}_5$ ), которая была использована для производства антисептического состава АС-1.

По разработанной технологии выпущена опытно-промышленная партия АС-1 в количестве 30,0 т, которая прошла успешные испытания на кабельных заводах Финляндии и России и была приобретена АО «Объединенные бумажные фабрики» (Финляндия, г. Валкеакоски) по лицензии № 708 (8907). Технология состава АС-1 была внедрена на ОАО «Лесохимик».

Разработанные антисептические составы АС-1 и АС-1М по свойствам превосходят антисептик НФМ. Они дополнительно могут быть использованы в качестве адгезивов в клеевых и антикоррозионных композициях (клей ОКЧД и праймер фосфатирующий).

На основе модифицированных смол ТМС разработаны рецептуры и технологии термоотверждаемых электроизоляционных лаков ЛА-6 и ЛА-6Г.

На ПО «Оргхим» наработана 1,0 т ТМС (в присутствии  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), которая была использована для производства термоотверждаемой лаковой композиции «ЛА-6Г» в количестве 1,4 т для проведения испытаний на кабельных заводах (эмалирование медного провода). Лак ЛА-6Г рекомендован к опытно-промышленному производству. Алканоламиновые соли ТМС нашли применение в СОЖ ЛХ-1 и водорастворимом флюсующем составе ВФС.

Опытная партия ВФС (в количестве 1,5 т) прошла положительные испытания на кабельных заводах РФ и была рекомендована к опытно-промышленному производству.

#### **Технологии вторичных канифольных продуктов и композиционных составов на их основе.**

Были получены антисептические составы АС-3 и АС-4 путем химического модифицирования канифоли диаминами (ГМДА и ДЭТА). Составы по антисептическим свойствам превосходят антисептик НФМ.

По разработанным технологиям были выпущены опытные партии в ИХНМ НАН Беларуси: АС-3 и АС-4 (в количестве 0,15 т) на основе модифици-

рованной канифоли для пропитки органических сердечников стальных канатов и защиты древесины. Проведенные исследования позволили рекомендовать разработанные составы АС-3 и АС-4 к опытно-промышленному производству.

Триэтаноламиновые соли на основе канифоли СЖК и ДЖК были использованы в рецептурах МС для точного литья в улучшенном нами промышленном составе ЗГВ-101 и разработанных ЗГВ-101М и ЗГВ-103М.

Состав ЗГВ-101М был рекомендован для дальнейших расширенных опытно-промышленных испытаний на предприятиях Российской Федерации. Улучшенный состав ЗГВ-101 производится на ОАО «Завод горного воска» для использования в литейном производстве. Общее его количество в период с 2016 по 2017 гг. составило 286,0 т.

На основе модифицированной канифоли КМЖФ-1 разработан флюсующий состав САФ-1 для защиты монтажных проводов типа МСВ и МСВМ, а также клей КСФ для склейки ферритовых сердечников.

На экспериментальной установке, разработанной ИФОХ АН БССР совместно с ЗАО «Вологодский лесохимический завод» (Российская Федерация), была выпущена опытная партия САФ-1 в количестве 1,0 т, которая успешно прошла испытания во ВНИИКП и ПО «Беларуськабель» (Республика Беларусь, г. Мозырь) и была рекомендована к опытно-промышленному производству.

#### **Технологии композиционных составов на основе отходов канифольно-терпентинного и целлюлозно-бумажного производств.**

Разработан бытовой флюс БФ на основе отхода – канифольного масла, полученного при производстве канифоли КМЖФ-1. На основе отстойной воды, получаемой при промывке терпентина, был получен флюс ВФС-2.

При химическом модифицировании таллового пека ПЭПА был получен антисептический состав АС-2, по свойствам превосходящий антисептик НФМ.

По разработанной технологии на ЗАО «Соломбальский ЦБК» (РФ, г. Архангельск) выпущена опытная партия состава АС-2 в количестве 2,0 т, которая прошла успешные испытания на кабельных заводах России и была рекомендована к опытно-промышленному производству.

Принципиальная схема глубокой переработки живицы сосны обыкновенной *Pinus Silvestris* L подтверждена не только авторскими свидетельствами, патентами на изобретения, но и выпусками опытных, опытно-промышленных и промышленных партий новых функциональных терпеноидных продуктов и композиционных составов на их основе на лесохимических предприятиях Российской Федерации и Республики Беларусь в количестве 763,55 т.

Таким образом, разработанные аддукты ТДМА благодаря би- и трифункциональности могут служить перспективным химическим сырьем для синтеза новых функциональных продуктов с комплексом полезных свойств для создания на их основе высокоэффективных и практически важных компо-

зиционных составов целевого назначения. Разработка новых направлений использования модифицированной канифоли расширяет диапазон ее применения в различных отраслях промышленности. Отходы канифольно-терпентинного и целлюлозно-бумажного производств являются альтернативным сырьем для синтеза новых продуктов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

### Основные научные результаты

1. Изучены процессы и установлены закономерности, определены параметры получения и впервые разработаны технологии:

– терпеноидномалеиновых аддуктов на основе терпентина, канифоли и скипидара, химически модифицированных малеиновым ангидридом в интервале температур 150–200°C в присутствии йод- (0,03–0,5 мас. %) и фосфоросодержащих (0,05–0,15 мас. %) катализаторов, которые обеспечивают интенсификацию их получения, повышение выхода целевого продукта, минимизацию образования отходов, снижение энергоемкости производства, повышение физико-химических свойств и приводящие к получению эффективных продуктов на их основе: эфиров, имидов, резинатов, алканоламиновых солей [3–5, 7, 9–12, 14, 18, 33, 41, 52–55, 60, 61, 70, 72, 75, 78, 81, 85–87, 89, 91, 93, 95];

– антисептических составов для защиты кабельной пряжи от аэробных и анаэробных бактерий, канатной пряжи от плесневых грибов и древесины от плесневых, деревоокрашивающих, дереворазрушающих грибов на основе терпеноидномалеиновой смолы, таллового пека и канифоли, химически модифицированных азотсодержащими соединениями в интервале температур 170–200°C, которые обеспечивают значительное повышение антисептической защиты целлюлозосодержащих материалов по сравнению с используемым для этих целей промышленным нафтенатом меди [8, 15, 22, 27, 28, 37, 66, 71, 73, 74, 80, 96, 97];

– водорастворимых смазочно-охлаждающих жидкостей, предназначенных для механической обработки изделий из металлических сплавов на основе терпеноидномалеиновых аддуктов, химически модифицированных алканоламинами, которые обеспечивают повышение устойчивости к термоокислительной деструкции на 24–127°C по сравнению с исходными аддуктами, зависят от молекулярной массы и количества гидроксильных групп модифицирующего агента, а также повышают антикоррозионную защиту изделий [16, 19, 39, 58, 59, 85, 87, 89, 93, 95];

– термоотверждаемых лаковых покрытий для защиты изделий из электротехнической меди на основе терпеноидномалеиновой смолы, химически модифицированной 3,0 мас. % ацетата цинка и 4,0 мас. % глицерина при 190–220±5°C и эпоксидной смолы, которые обеспечивают повышение физико-механических свойств отвержденных лаковых покрытий [6, 56, 77, 81].

2. Установлены закономерности и определены параметры устойчивости к термоокислительной деструкции канифоли, химически модифицированной многоатомными спиртами или алканоламинами, обеспечивающие повышение термостабильности получаемых продуктов соответственно на 10–100°C и 45–137°C, которые зависят от молекулярной массы и количества гидроксильных групп модифицирующего агента, что позволяет использовать продукты в композиционных составах, подвергаемых большим температурным нагрузкам, по сравнению с исходной канифолью [13, 17, 20, 34, 40, 57].

3. Разработана концепция глубокой переработки живицы сосны обыкновенной *Pinus Silvestris* L путем химического модифицирования ее кислород-, азот- и металлосодержащими соединениями, позволяющая получать новые вторичные продукты с комплексом полезных свойств, высокоэффективные и практически важные композиционные составы на их основе [32].

4. Разработана принципиальная схема глубокой переработки сосновой живицы, которая обеспечила получение: аддуктов – 41,5 т, антисептиков – 32,15 т, флюсующих составов – 2,5 т, смазочно-охлаждающих жидкостей – 400,0 т, термоотверждаемых лаков – 1,4 т, модельных составов – 286,0 т [29].

### **Рекомендации по практическому использованию результатов**

Практическое использование результатов исследований для предприятий химического профиля и в том числе канифольно-терпентинных и целлюлозно-бумажных производств основано на глубокой переработке сосновой живицы кислород-, азот- и металлосодержащими соединениями. Впервые разработанные технологии обеспечивают получение:

– эффективных аддуктов ТДМА (КТМА, КТСМА, ОКМА, ТМС), которые по своим физико-химическим свойствам превосходят канифоль СЖК и являются более перспективными основами для получения продуктов, обладающих комплексом полезных свойств [70, 72, 75, 77, 78, 81, 85–87, 89, 91, 93, 95];

– антисептических составов для защиты кабельной пряжи от аэробных и анаэробных бактерий, канатной пряжи от плесневых грибов и древесины от плесневых, деревоокрашивающих и дереворазрушающих грибов (АС-1, АС-1М, АС-2, АС-3, АС-4) [71, 73, 74, 80, 96, 97];

– водорастворимых смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ ЛХ, ЛХ-1, ЛХ-2, ЛХ-2М), используемых при механической обработке изделий из металлических сплавов, обеспечивающих их антикоррозионную защиту [85, 87, 89, 93, 95];

– термоотверждаемых лаковых композиций ЛА-6 и ЛА-6Г для защиты изделий из электротехнической меди [77, 81];

– модельных составов для точного литья улучшенного ЗГВ-101 [100] и разработанных ЗГВ-101М [100], ЗГВ-103М [99];

– органо- и водорастворимых флюсующих составов САФ-1, ЛФМ-1, ВФС, ВФС-1, ВФС-2 и БФ [68, 69, 72, 76, 83, 84].

Разработанная технология антисептического состава АС-1 была внедрена на ОАО «Лесохимик» (Республика Беларусь) и продана по лицензии АО «Объединенные бумажные фабрики» (Финляндия, г. Валкеакоски) за 1,0 млн. финских марок (в ценах на 01.01.1989 г.). Произведенные концентраты СОЖ ЛХ, ЛХ-1, ЛХ-2 в ХТЦ НАН Беларуси и ИХНМ НАН Беларуси в течение 1995–2016 гг. были реализованы на предприятиях Республики Беларусь на сумму 5,13 млрд. бел. руб. (в ценах на 01.01.2016 г.). Реализован контракт с Химико-технологическим центром малотоннажных композиционных материалов (КНР, г. Харбин) от 25.08.2006 г. на сумму 3 000 дол. США на разработку рецептуры и технологии концентрата СОЖ ЛХ-2М. Произведенные на ОАО «Завод горного воска» (Республика Беларусь) партии модельных составов для точного литья реализованы на предприятиях Российской Федерации на сумму 1,83 млн. бел. руб. (в ценах на 01.01.2017 г.).

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ

### Статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в Перечень ВАК НАН Беларуси, и иностранных научных изданиях

1. Шляшинский, Р. Г. Влияние жирных кислот на флюсующую активность канифоли / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев // Гидролизная и лесохимическая промышленность. – 1989. – № 2. – С. 15.
2. Шляшинский, Р. Г. Зависимость флюсующей активности канифоли от количества ангидридов смоляных кислот / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев // Гидролизная и лесохимическая промышленность. – 1990. – № 2. – С. 10–11.
3. Клюев, А. Ю. Синтез и изучение свойств канифолетерпеномалеиновой смолы (КТМС) / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, А. С. Стромский // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1995. – № 3. – С. 101–106.
4. Клюев, А. Ю. Получение канифолетерпеномалеиновых смол из скипидарных растворов сосновой живицы / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1995. – № 4. – С. 96–101.
5. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции канифолетерпеномалеиновых смол / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, Н. Р. Прокопчук // Журнал прикладной химии. – 1995. – Т. 68, Вып. 6. – С. 997–1001.
6. Клюев, А. Ю. Получение и исследование свойств термоотверждаемых лаков / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1996. – № 2. – С. 100–104.
7. Получение канифолетерпеномалеиновых смол из терпентина / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, А. И. Титов, И. В. Антонович // Журнал прикладной химии. – 1997. – Т. 71, Вып. 12. – С. 2056–2060.
8. Шляшинский, Р. Г. Получение и свойства имидизированной терпеномалеиновой смолы / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1998. – № 1. – С. 76–82.
9. Клюев, А. Ю. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции канифолетерпеномалеиновых смол и их сложных эфиров / А. Ю. Клюев, Н. Р. Прокопчук, О. А. Новиков // Материалы, технологии, инструменты. – 1998. – № 4. – С. 60–64.
10. Получение канифолетерпеномалеиновых смол из растворов сосновой живицы в экстракционном и сульфатном скипидарах / Ю. П. Клюев, А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, И. В. Антонович // Изв. высш. учеб. заведений. Лесной журнал. – 1998. – № 5. – С. 107–116.
11. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции этиленгликолиевых эфиров канифолетерпеномалеиновых смол / А. Ю. Клюев,

Р. Г. Шляшинский, А. А. Эрдман, Н. Р. Прокопчук // Изв. высш. учеб. заведений. Лесной журнал. – 1998. – № 5. – С. 117–124.

12. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции диэтилглицолевых эфиров канифолетерпеномалеиновых смол / А. Ю. Клюев, Н. Р. Прокопчук, Р. Г. Шляшинский, И. В. Антонович, О. А. Новиков // Журнал прикладной химии. – 1998. – Т. 68, Вып. 6. – С. 984–988.

13. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции сложных эфиров канифоли / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, Н. Р. Прокопчук, А. А. Эрдман, И. Г. Паплевко, А. С. Стромский // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, Вып. 2. – С. 288–292.

14. Получение и исследование свойств модифицированной канифолетерпеномалеиновой смолы / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, Н. Р. Прокопчук, Е. Д. Скаковский // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, Вып. 3. – С. 505–509.

15. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции имидизированной терпеномалеиновой смолы / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, Н. Р. Прокопчук, Л. М. Шостак, С. С. Пуят // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, Вып. 5. – С. 819–822.

16. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции аддуктов канифоли и их солей / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, Н. Р. Прокопчук, Л. М. Шостак, Е. Д. Скаковский, Л. Ю. Тычинская // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73, Вып. 2. – С. 313–318.

17. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции диспропорционированной канифоли и ее производных / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, Н. Р. Прокопчук, Л. М. Шостак, Е. Д. Скаковский, Л. Ю. Тычинская // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73, Вып. 6. – С. 1018–1024.

18. Особенности термоокислительной деструкции сложных эфиров канифолетерпеномалеиновых смол / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, Н. Р. Прокопчук, Л. М. Шостак // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2000. – №4. – С. 103–107.

19. Термоокислительная деструкция терпеноидномалеиновых аддуктов и их солей / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, Н. Р. Прокопчук, А. С. Стромский, Л. М. Шостак // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2001. – № 1. – С. 84–88.

20. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции модифицированной параформом канифоли и ее производных / А. Ю. Клюев, Н. Р. Прокопчук, Л. М. Шостак, Е. Д. Скаковский, Л. Ю. Тычинская, Б. Г. Ударов, А. С. Стромский // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, Вып. 8. – С. 1329–1333.

21. К вопросу газохроматографического анализа терпеноидномалеиновых аддуктов / Б. Г. Ударов, А. Ю. Клюев, М. П. Бей, А. П. Ювченко, Н. Р. Прокопчук // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 75, Вып. 11. – С. 1889–1891.

22. Shlyashinsky, R. G. Preparation and investigation of modified terpenomaleic resins / R. G. Shlyashinsky, A. Y. Klyuev, N. R. Prokopchuk // Russian polymer news. – 2002. – Vol. 7, № 3. – P. 47–56.

23. Будько, Т. Б. Термоотверждаемые композиции на основе эпоксидных смол (Обзор) / Т. Б. Будько, А. Ю. Клюев, Н. Р. Прокопчук // Материалы, технологии, инструменты. – 2004. – Т. 9, № 1. – С. 36–46.

24. Смазочно-охлаждающие жидкости на водной основе (Обзор) / А. Ю. Клюев, Ю. В. Дуко, Т. Б. Будько, Н. Р. Прокопчук, Ю. Н. Жидков, Н. В. Пучкова, А. А. Петухов // Материалы, технологии, инструменты. – 2004. – Т. 9, № 3. – С. 27–45.

25. Исследование возможности использования модифицированной канифоли в модельных составах для точного литья (Обзор) / Н. Р. Прокопчук, Н. Д. Горщарик, А. Ю. Клюев, Н. Г. Козлов, Е. И. Рожкова, И. А. Латышевич // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2012. – № 4 (151). – С. 106–118.

26. Получение и исследование физико-химических свойств модифицированных канифолей и модельных составов на их основе / Н. Р. Прокопчук, Н. Д. Горщарик, А. Ю. Клюев, Е. И. Рожкова, Н. Г. Козлов, Е. Д. Скаковский // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2013. – № 4. – С. 3–7.

27. Антисептики на основе терпеноидных соединений: получение, свойства и применение (Обзор) / А. Ю. Клюев, Н. Г. Козлов, Н. Р. Прокопчук, Е. И. Рожкова, Н. Д. Горщарик, Н. В. Пучкова // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2014. – № 4. – С. 48–54.

28. Получение и исследование свойств антисептических составов на основе канифоли / А. Ю. Клюев, Е. Д. Скаковский, Е. И. Рожкова, Н. Г. Козлов, О. А. Молчанова // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, Вып. 2. – С. 250–252.

29. Усовершенствованная схема комплексной переработки сосновой живицы *Pinus Silvestris* L / А. Ю. Клюев, Н. Р. Прокопчук, Н. Г. Козлов, Е. И. Рожкова // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2014. – № 4. – С. 168–173.

30. Исследование состава терпеноидномалеиновых аддуктов / А. Ю. Клюев, Е. Д. Скаковский, Н. Г. Козлов, Н. Р. Прокопчук, Н. Д. Горщарик, М. П. Бей, Е. И. Рожкова, М. М. Огородников // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2015. – № 4. – С. 154–164.

31. Использование эпоксидных смол в термоотверждаемых композициях (обзор) / Н. Р. Прокопчук, А. Ю. Клюев, Н. Г. Козлов, И. А. Латышевич // Тру-

ды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2016. – № 4. – С. 87–99.

32. Глубокая комплексная переработка живицы сосны обыкновенной *Pinus Silvestris* L / А. Ю. Ключев, Н. Р. Прокопчук // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2017. – № 1. – С. 41–53.

### Статьи в других научных журналах

33. Ключев, А. Ю. Канифолетерпеномалеиновые аддукты: получение, свойства и применение / А. Ю. Ключев, Н. Р. Прокопчук // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2005. – № 3. – С. 110–118.

34. Прокопчук, Н. Р. Устойчивость к термоокислительной деструкции модифицированных канифолей и их сложных эфиров / Н. Р. Прокопчук, А. Ю. Ключев, Н. В. Пучкова // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2006. – № 1. – С. 213–216.

35. Определение методом ЯМР состава бальзамов из живицы сосны обыкновенной / Е. Д. Скаковский, Л. Ю. Тычинская, О. А. Гайдукевич, Н. Г. Козлов, А. Ю. Ключев, С. А. Ламоткин, С. И. Шпак, С. В. Рыков // Журнал прикладной спектроскопии. – 2008. – Т. 75, Вып. 3. – С. 411–415.

36. Зависимость состава бальзамов живицы сосны обыкновенной (*Pinus Silvestris* L) от экологических условий / Е. Д. Скаковский, Л. Ю. Тычинская, О. А. Гайдукевич, Н. Г. Козлов, А. Ю. Ключев, С. А. Ламоткин, С. И. Шпак, С. В. Рыков, Н. Д. Хоменко // Вестник РУДН. Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2008. – № 3. – С. 5–11.

37. Получение и антисептические свойства состава на основе таллового пека / А. Ю. Ключев, Е. Д. Скаковский, Н. Г. Козлов, Н. Р. Прокопчук, И. А. Латышевич // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2016. - №1 – С. 82–87.

### Материалы конференций

38. Ключев, А. Ю. Пути использования отходов канифольно-терпентинного производства / Б. Г. Ударов, А. Ю. Ключев, Н. Р. Прокопчук, О. А. Новиков, А. С. Стромский // Ресурсосберегающие технологии в лесном хозяйстве, лесной и деревообрабатывающей промышленности : материалы Международ. науч.-техн. конф., Минск, 24–25 ноября 1999 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 1999. – С. 80–81.

39. Ключев, А. Ю. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции аддуктов канифоли и их солей / А. Ю. Ключев, Р. Г. Шляшинский, Н. Р. Прокопчук, Л. М. Шостак, Е. Д. Скаковский, Л. Ю. Тычинская // Ресурсосберегающие технологии в лесном хозяйстве, лесной и деревообрабатывающей

промышленности : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–25 ноября 1999 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 1999. – С. 376–378.

40. Клюев, А. Ю. Исследование устойчивости к термоокислительной деградации диспропорционированной канифоли и ее производных / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, Н. Р. Прокопчук, Л. М. Шостак, Е. Д. Скаковский, Л. Ю. Тычинская // Ресурсосберегающие технологии в лесном хозяйстве, лесной и деревообрабатывающей промышленности : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–25 ноября 1999 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 1999. – С. 378–381.

41. Клюев, А. Ю. Получение и исследование свойств модифицированной канифолетерпеномалеиновой смолы / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, Н. Р. Прокопчук, Е. Д. Скаковский // Ресурсосберегающие технологии в лесном хозяйстве, лесной и деревообрабатывающей промышленности : материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 24–25 ноября 1999 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 1999. – С. 381–383.

42. Ударов, Б. Г. К вопросу газохроматографического анализа терпеноидномалеиновых аддуктов / Б. Г. Ударов, А. Ю. Клюев, М. П. Бей, А. П. Ювченко // Применение хроматографических методов в химии, биологии, экологии и медицине : материалы Республ. науч.-практ. конф., посвящ. 50-летию практич. использования газожидкостной хроматографии, Гродно, 28–29 июня 2002 г. / Бел. гос. ун-т, Респ. науч.-практич. центр по эксперт. оценке качества и безопасности продуктов питания, Бел. хим. о-во ; редкол.: А. Л. Перцовский [и др.]. – Гродно, 2002. – С. 57–58.

43. Клюев, А. Ю. Терпеноидномалеиновые аддукты и их производные: получение, свойства и применение (Обзор) / А. Ю. Клюев, Е. Д. Скаковский, Н. Г. Козлов, А. Н. Проневич, Н. Р. Прокопчук, Б. Г. Ударов // Сб. науч. тр. / Ин-т физ.-органич. химии НАН Беларуси. – Минск, 2008. – Вып. 2. – С. 374–419.

44. Клюев, А. Ю. Смазочно-охлаждающие жидкости на водной основе (Обзор) / А. Ю. Клюев, Н. Г. Козлов, Е. Д. Скаковский, Ю. В. Дуко, Н. Р. Прокопчук // Сб. науч. тр. / Ин-т физ.-органич. химии НАН Беларуси. – Минск, 2009. – Вып. 3. – С. 275–321.

45. Клюев, А. Ю. Применение ЯМР для анализа модифицированной канифоли / А. Ю. Клюев, Е. Д. Скаковский, Л. Ю. Тычинская, О. А. Гайдукевич, Н. Г. Козлов, С. А. Ламоткин, С. В. Рыков // сб. науч. ст. / МарГТУ ; редкол. Ю. Б. Грунин [и др.]. – Йошкар-Ола, 2009. – Вып. XVI. – С. 216–219.

46. Клюев, А. Ю. ЯМР-анализ состава канифолей / А. Ю. Клюев, Е. Д. Скаковский, Л. Ю. Тычинская, О. А. Гайдукевич, Н. Г. Козлов, С. А. Ламоткин, С. В. Рыков // сб. науч. ст. / МарГТУ ; редкол. Ю. Б. Грунин [и др.]. – Йошкар-Ола, 2009. – Вып. XVI. – С. 220–223.

47. Клюев, А. Ю. Применение ЯМР для анализа модифицированной канифоли / А. Ю. Клюев, Е. Д. Скаковский, Л. Ю. Тычинская, О. А. Гайдукевич, Н. Г. Козлов, С. А. Ламоткин, С. В. Рыков // Структура и динамика молекулярных систем : материалы XVI Всероссийской конф., Яльчик, 29 июня – 4 июля 2009 г. / МарГТУ ; редкол. Ю. Б. Грунин [и др.]. – Йошкар-Ола, 2009. – С. 98.

48. Клюев, А. Ю. ЯМР-анализ состава канифолей / А. Ю. Клюев, Е. Д. Скаковский, Л. Ю. Тычинская, О. А. Гайдукевич, Н. Г. Козлов, С. А. Ламоткин, С. В. Рыков // Структура и динамика молекулярных систем : материалы XVI Всероссийской конф., Яльчик, 29 июня – 4 июля 2009 г. / МарГТУ ; редкол. Ю. Б. Грунин [и др.]. – Йошкар-Ола, 2009. – С. 99.

49. Клюев, А. Ю. Разработка и исследование свойств модельных составов для точного литья, полученных с использованием модифицированной канифоли. / А. Ю. Клюев, Н. Р. Прокопчук, Е. И. Рожкова, Н. Г. Козлов, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский, Е. Д. Скаковский, Н. Д. Горщарик, И. А. Латышевич // Сб. науч. тр. / Ин-т физ.-органич. химии НАН Беларуси. – Минск, 2014. – Вып. 4. – С. 395–432.

50. Клюев, А. Ю. Исследование состава терпеноидномалеиновых аддуктов. / А. Ю. Клюев, Е. Д. Скаковский, Н. Г. Козлов, Н. Р. Прокопчук, Н. Д. Горщарик, И. А. Латышевич М. М. Огородникова // Междунар. науч.-техн. конф. «Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов» : материалы докл. научн. конф., Минск, 18–20 ноября 2015 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2015. – С. 393.

51. Латышевич, И. А. Разработка и исследование возможности использования диспропорционированной канифоли в модельных составах для точного литья. / И. А. Латышевич, Н. Р. Прокопчук, Н. Д. Горщарик, А. Ю. Клюев, Н. Г. Козлов // Междунар. науч.-техн. конф. «Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов» : материалы докл. научн. конф., Минск, 18–20 ноября 2015 г. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2015. – С. 397.

### Тезисы докладов

52. Ламоткин, А. И. Терпеномалеиновая смола – новый лесохимический продукт, выпускаемый на Борисовском бумажно-лесохимическом заводе / А. И. Ламоткин, А. Н. Проневич, Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев // Химия и использование экстрактивных веществ дерева : III Всесоюзной науч.-техн. конф., Горький, 15–18 мая 1990 г. : тез. докл. / Научн. совет АН СССР по проблеме «Хи-

мия древесины и ее основных компонентов», М-во лесн. пром.-ти СССР, Центр. и Горьков. обл. правления ВНТОбумдревпрома и др. – Горький, 1990. – С. 21–22.

53. Клюев, А. Ю. Технология получения канифолетерпеномалеиновой смолы / А. Ю. Клюев, 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.

54. Клюев, А. Ю. Получение и исследование канифолетерпеномалеиновых смол / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, А. А. Эрдман, Н. Р. Прокопчук // Лес-95 : междунар. конф., Минск, 29 марта – 1 апреля 1995 г. : тез. докл. / Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол.: Н. И. Воробьев [и др.]. – Минск, 1995. – С. 40.

55. Клюев, А. Ю. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции этиленгликолевых эфиров канифолетерпеномалеиновых смол / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, А. А. Эрдман, Н. Р. Прокопчук // Новые материалы и технологии «Номатех-96» : II Республ. науч.-техн. конф., Минск, 15–17 мая 1996 г. : тез. докл. : ИММС НАН Беларуси. Материалы, технологии, инструменты. - Минск, 1996. – Т. 2. – С. 114–115.

56. Клюев, А. Ю. Получение и исследование свойств термоотверждаемых лаков / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, А. А. Эрдман, А. С. Стромский // Новые материалы и технологии «Номатех-96» : II Республ. науч.-техн. конф., Минск, 15–17 мая 1996 г. : тез. докл. : ИММС НАН Беларуси. Материалы, технологии, инструменты. - Минск, 1996. – Т. 2. – С. 116.

57. Клюев, А. Ю. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции сложных эфиров канифоли / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, Н. Р. Прокопчук, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, И. Г. Паплевко // Новые материалы и технологии «Номатех-98» : III Республ. науч.-техн. конф., Минск, 21–22 мая 1998 г. : тез. докл. : ИММС НАН Беларуси. Материалы, технологии, инструменты. - Минск, 1998. – Т. 3, №2. – С. 138–139.

58. Клюев, А. Ю. Использование канифолетерпеномалеиновых смол в производстве смазочно-охлаждающих жидкостей / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, Ф. Ф. Можейко // Органическая химия Беларуси на рубеже XXI века. I Республ. конф. по орган. химии, Минск, 25–26 мая 1999 г. : тез. докл. / Белорус. гос. ун-т. – Минск, 1999. – С. 66.

59. Клюев, А. Ю. Использование терпеноидномалеиновых смол в производстве смазочно-охлаждающих жидкостей / А. Ю. Клюев, В. Е. Агабеков, А. А. Эрдман, Н. Р. Прокопчук // Новые технологии в химической промышленности : междунар. науч.-техн. конф., Минск, 20–22 ноября 2002 г. : тез. докл. / М-во образования Респ. Беларусь, Белорус. гос. технол. ун-т ; редкол. И. М. Жарский. – Минск, 2002. – С. 123–124.

60. Ключев, А. Ю. Канифолетерпеномалеиновые аддукты: получение, свойства и применение / А. Ю. Ключев // XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тез. докл. Междунар. науч.-технич. конф., Казань, 21–26 сентября 2003 г. : в 4 т. / Российская АН, Российское химическое общество имени Д. И. Менделеева, Казан. гос. ун-т. – Казань, 2003. – Т. 3. – С. 48.

61. 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 : XVIII Междунар. науч.-техн. конф. «Реактив-2005», Минск, 18–21 октября 2005 г. : тез. докл. / Институт химии новых материалов НАН Беларуси ; редкол. В.Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2005. – С. 75.

62. Шашок, Ж.С. Влияние имидов канифолетерпеномалеиновых аддуктов на свойства ненаполненной эластомерной композиции / Ж. С. Шашок, Н. Р. Прокопчук, Н. П. Побединская, А. Ю. Ключев, Н. В. Пучкова // Хим. реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии : XVIII Междунар. науч.-техн. конф. «Реактив-2005», Минск, 18–21 октября 2005 г. : тез. докл. / Институт химии новых материалов НАН Беларуси ; редкол. В.Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2005. – С. 76.

63. Скаковский, Е. Д. Применение ЯМР-спектроскопии для анализа терпеноидномалеиновых аддуктов / Е. Д. Скаковский, Л. Ю. Тычинская, А. Ю. Ключев, А. П. Ювченко, О. А. Гайдукевич, М. П. Бей // Хим. реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии : XIX Междунар. науч.-техн. конф. «Реактив-2006», Уфа, 2–4 октября 2006 г. : тез. докл. / Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Институт физико-органич. химии НАН Беларуси ; редкол. Д. Л. Рахманкулов [и др.]. – Уфа, 2006. – С. 101–102.

64. Титенкова, Р. В. Исследование возможности использования модифицированных канифолей в модельных составах для точного литья / Р. В. Титенкова, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский, Н. Р. Прокопчук, А. Ю. Ключев, А. И. Степанова // Хим. реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии : XXIII Междунар. науч.-технич. конф. «Реактив-2010», Минск, 27–29 октября 2010 г. : тез. докл. / НАН Беларуси, Институт химии новых материалов НАН Беларуси ; редкол. В. Е. Агабеков [и др.]. – Минск, 2010. – С. 94.

65. Ключев, А. Ю. Новые модельные составы для точного литья с использованием модифицированных канифолей / А. Ю. Ключев, Н. Р. Прокопчук, Р. В. Титенкова, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский, Н. Г. Козлов, И. А. Латышевич // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тез. докл. научн. конф., Волгоград, 25–30 сент. 2011 г. : в 4 т. / ИУНЛ ВолгГТУ ; редкол.: С. М. Алдошин [и др.]. – Волгоград, 2011. – Т. 3. – С. 104.

66. Ключев, А. Ю. Разработка антисептиков на основе канифоли / А. Ю. Ключев, Е. Д. Скаковский, Н. Г. Козлов, Е. И. Рожкова, Н. В. Пучкова //

VIII Всероссийская научная конференция «Химия и технология растительных веществ», Калининград, 7–10 октября 2013 г. : тез. докл. / Балтийский Федеральный университет им. И. Канта ; редкол.: А. В. Кучин [и др.] – Сыктывкар-Калининград, 2013. – С. 106.

67. Рожкова, Е. И. Исследование физико-механических и эксплуатационных свойств модельных составов с использованием модифицированных канифолей / Е. И. Рожкова, Н. Р. Прокопчук, Н. Д. Горщарик, А. Ю. Клюев, Н. Г. Козлов // VI Всероссийская Каргинская Конференция «Полимеры – 2014», Москва, 27–31 янв. 2014 г. : тез. докл. / Москва, 2014 г. – С. 876.

### **Авторские свидетельства и патенты**

68. Флюс для низкотемпературной пайки : а. с. SU 1489955 / Б. Г. Ударов, Р. Г. Шляшинский, Э. Н. Мануков, А. Ю. Клюев, М. Г. Тупиков, Д. И. Белый, А. Е. Израилев, Т. И. Левашова, Л. В. Изотова, В. И. Талапин, А. Л. Перцовский. – Оpubл. 30.06.1989.

69. Флюс для пайки проводов с изоляцией : а. с. SU 1563082 / Р. Г. Шляшинский, Д. И. Белый, А. Е. Израилев, М. Г. Тупиков, В. Т. Новиков, С. С. Пуят, Т. В. Попова, Р. Н. Кирьянов, Н. Н. Пахоменкова, А. Ю. Клюев, А. П. Елизаров, А. С. Стромский, В. Г. Балгин, В. В. Шевелев. – Оpubл. 08.01.1990.

70. Способ получения терпеномалеиновой смолы : а. с. SU 1678011 / А. И. Ламоткин, А. Н. Проневич, Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, С. С. Пуят, И. Б. Пешков, А. Е. Израилев, Д. И. Белый, А. К. Страх, М. З. Мельников. – Оpubл. 15.05.1991.

71. Способ получения антимиикробной и антикоррозийной добавки для пропитки кабелей : а. с. SU 1823434 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, А. Е. Израилев, Г. Г. Свалов, Д. И. Белый, А. Д. Чередниченко, А. А. Эрдман, С. С. Пуят, Г. П. Макиенко, В. Д. Кошкин, А. П. Драчев, С. Ю. Бачурихин. – Оpubл. 07.07.1992.

72. Флюс для низкотемпературной пайки: а. с. SU 1745478 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, А. Я. Валендо, Д. И. Белый, А. Е. Израилев, Ю. П. Клюев, В. Т. Новиков, Г. Г. Свалов, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, С. С. Пуят, Е. Р. Краскина, Т. В. Никуленок, И. В. Антонович. – Оpubл. 12.10.1992.

73. Состав для пропитки кабельной пряжи и бумаги: а. с. SU 1823494 / А. Е. Израилев, А. Д. Чередниченко, Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, Д. И. Белый. – Оpubл. 12.10.1992.

74. Способ получения антимиикробной и антикоррозионной добавки для пропитки кабелей : а. с. SU 1807051 / Р. Г. Шляшинский, А. Е. Израилев, И. Б. Пешков, Д. И. Белый, А. С. Дегтяренко, А. Д. Чередниченко, С. С. Пуят,

А. Ю. Клюев, А. И. Ламоткин, А. К. Страх, О. А. Новиков, А. К. Рудакова, Л. В. Саранин, А. Н. Проневич. – Оpubл. 07.04.1993.

75. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы : а. с. SU 1810368 / Ю. П. Клюев, А. Ю. Клюев, И. В. Антонович, А. К. Страх, О. А. Новиков. – Оpubл. 23.04.1993.

76. Флюс для низкотемпературной пайки : а. с. SU 1816613 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, А. Е. Израилев, Д. И. Белый, С. С. Пуят, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, Е. Р. Краскина, А. И. Титов, Р. И. Зеленина, И. В. Антонович. – Оpubл. 23.05.1993.

77. Композиция для антикоррозионного покрытия : пат. RU 2017771 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, 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. Клюев, А. В. Андрианов, И. В. Антонеvич. – Оpubл. 15.08.1994.

78. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы : пат. ВУ 672 / Ю. П. Клюев, Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, С. С. Пуят, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, А. И. Ламоткин, А. К. Страх, О. А. Новиков, А. Н. Проневич. – Оpubл. 09.02.1994.

79. Клеевая композиция: пат. RU 2028358 / А. Я. Валендо, Р. Г. Шляшинский, В. С. Солдатов, А. Ю. Клюев. – Оpubл. 09.02.1995.

80. Способ получения лаковой смолы : пат. RU 2028356 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, 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. – Оpubл. 30.06.1995.

81. Композиция для антикоррозионного покрытия : пат. ВУ 1103 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, И. В. Турчанинова, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, А. И. Титов, А. Е. Израилев, С. С. Пуят, Д. И. Белый, Р. И. Зеленина. – Оpubл. 14.03.1996.

82. Клей-расплав: пат. ВУ 1104 / Р. Г. Шляшинский, А. Е. Израилев, А. И. Титов, А. Ю. Клюев, С. С. Пуят, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, И. В. Антонович, Р. И. Зеленина, Д. И. Белый. – Оpubл. 14.03.1996.

83. Флюс для низкотемпературной пайки : пат. ВУ 1649 / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, С. С. Пуят, О. А. Новиков. – Оpubл. 30.03.1997.

84. Флюс для низкотемпературной пайки: пат. RU 2089367 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, 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. – Оpubл. 10.09.1997.

85. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов : пат. ВУ 1715 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, С. С. Пуят, Ф. Ф. Можейко. – Оpubл. 30.09.1997.

86. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы : пат. RU 2105781 / Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, А. И. Титов, Р. И. Зеленина, Ю. П. Клюев, С. С. Пуят, И. В. Турчанинова, И. В. Антонович. – Оpubл. 27.02.1998.

87. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов и способ ее получения : пат. ВУ 4211 / А. Ю. Клюев, Р. Г. Шляшинский, А. А. Эрдман, А. С. Стромский, А. А. Петухов, О. Е. Жданович, В. В. Раковский. – Оpubл. 30.12.2001.

88. Оптически прозрачный чувствительный к давлению клей для поляризаторов : пат. ВУ 6717 / В. Е. Агабеков, И. В. Кулевская, С. Н. Шахаб, Р. Г. Шляшинский, А. Ю. Клюев, Н. Г. Арико, Н. А. Иванова, В. В. Вербицкий. – Оpubл. 30.12.2003.

89. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов: пат. ВУ 7936 / А. Ю. Клюев, А. А. Петухов, В. Е. Агабеков, Н. Р. Прокопчук, О. Е. Жданович, А. С. Стромский, Б. Г. Ударов. – Оpubл. 30.12.2004.

90. Праймер фосфатирующий для антикоррозионной защиты металлов : пат. ВУ 10704 / Ю. Н. Жидков, В. Е. Агабеков, А. П. Ювченко, А. Ю. Клюев. – Оpubл. 30.12.2006.

91. Канифолетерпеностирольномалеиновая смола и способ ее получения: пат. ВУ 10641 / А. Ю. Клюев, А. Е. Агабеков, Н. В. Пучкова, Н. Р. Прокопчук, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский. – Оpubл. 30.04.2007.

92. Клеевая композиция для этикеток : пат. ВУ 10880 / В. Е. Агабеков, И. В. Кулевская, Н. Г. Арико, А. Ю. Клюев. Оpubл. 30.04.07.

93. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов и способ ее получения : пат. ВУ 12563 / А. Ю. Клюев, А. А. Петухов, В. Е. Агабеков, Н. Р. Прокопчук, Тянь Янь. – Оpubл. 30.04.2008.

94. Клеевая композиция для приклеивания бумажных этикеток: пат. ВУ 13217 / В.Е. Агабеков, И.В. Кулевская, Н.Г. Арико, А.Ю. Клюев. – Оpubл. 30.10.08.

95. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов и способ ее получения: пат. ВУ 13218 / А. Ю. Клюев, В. Е. Агабеков, Е. В. Карпинчик, А. А. Петухов, Ю. Н. Жидков, Н. Р. Прокопчук, А. П. Ювченко, Тянь Янь. – Оpubл. 30.12.2008.

96. Способ получения фунгицидной добавки : пат. ВУ 15028 / А. Ю. Клюев, В. Е. Агабеков, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский, Ю. Н. Жидков, Ю. В. Дуко, Н. В. Пучкова. – Оpubл. 30.04.2011.

97. Фунгицидный состав для пропитки древесины : пат. ВУ 16154 / А. Ю. Клюев, В. Е. Агабеков, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский, Ю. Н. Жидков, Ю. В. Дуко, Н. В. Пучкова. – Оpubл. 30.04.2011.

98. Чувствительный к давлению клей для этикеток: пат. ВУ 15374 / В. Е. Агабеков, И. В. Кулевская, Н. Г. Арико, О. А. Дайнеко, А. Ю. Клюев. – Оpubл. 30.06.2011.

99. Модельный состав для точного литья и способ его получения : пат. ВУ 18054 / Р. В. Титенкова, А. Ю. Клюев, Н. Р. Прокопчук, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский, В. Г. Константинов, Н. Г. Козлов, И. А. Латышевич. – Оpubл. 30.10.2013.

Модельный состав для точного литья и способ его получения : пат. ЕПВ 22719 / Р. В. Титенкова, А. Ю. Клюев, Н. Р. Прокопчук, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский, В. Г. Константинов, Н. Г. Козлов, И. А. Латышевич. – Оpubл. 29.02.2016.

100. Модельный состав для точного литья и способ его получения пат. ВУ 21222 / В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский, В. Г. Константинов, Р. В. Титенкова, Н. Р. Прокопчук, А. Ю. Клюев, Н. Г. Козлов, Е. И. Рожкова. – Оpubл. 18.04.2017.

## РЕЗЮМЕ

КЛЮЕВ Андрей Юрьевич

Новые функциональные продукты глубокой переработки живицы сосны обыкновенной *Pinus Silvestris* L: технология, свойства, применение

**Ключевые слова:** сосновая живица, терпентин, канифоль, скипидар, антисептики, смазочно-охлаждающие жидкости, термоотверждаемые лаковые композиции, модельные составы.

**Цель работы:** разработать технологию и концепцию научных и прикладных основ функциональных продуктов глубокой переработки живицы сосны обыкновенной *Pinus Silvestris* L химическим модифицированием ее кислород-, азот- и металлосодержащими соединениями, обеспечивающим получение новых высокоэффективных терпеноидных продуктов с комплексом полезных свойств (термостабильных, антисептических, смазочно-охлаждающих, антикоррозионных, диэлектрических, адгезивных, флюсующих и др.) и создание на их основе высокоэффективных и практически важных композиционных составов целевого назначения.

**Методы исследования и аппаратура:** Дифференциально-термический, термогравиметрический, микробиологический и ГЖХ-анализ, ЯМР- и ИК-спектроскопия, физико-химические методы анализа промежуточных и целевых продуктов, приборы и оборудование для определения физико-механических, электроизоляционных и эксплуатационных свойств целевых продуктов.

**Полученные результаты и их новизна:** разработаны направления глубокой переработки живицы сосны обыкновенной, позволяющие получать новые функциональные терпеноидные продукты и новые композиционные составы целевого назначения на их основе: аддукты ТДМА (КТМА, КТСМА, ОКМА, ТМС); антисептические составы (АС-1, АС-1М, АС-2, АС-3, АС-4); смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ ЛХ, ЛХ-1, ЛХ-2, ЛХ-2М); лаковые композиции ЛА-6 и ЛА-6Г; модельные составы для точного литья ЗГВ-101, ЗГВ-101М и ЗГВ-103М; флюсы: САФ-1, ЛФМ-1, ВФС, ВФС-1, ВФС-2 и БФ. Установлены закономерности, объясняющие улучшение физико-химических и эксплуатационных свойств, устойчивость к термоокислительной деструкции аддуктов ТДМА, канифоли и таллового пека в процессе их химического модифицирования. Впервые разработаны технологии новых эффективных функциональных терпеноидных продуктов и практических важных композиционных составов целевого назначения на их основе. Разработаны концепция и схема глубокой переработки сосновой живицы.

**Рекомендации по использованию и область применения:** Новые композиционные составы целевого назначения нашли применение в машиностроении, радио- и электротехнической, лесохимической промышленности.

## РЭЗІЮМЭ

КЛЮЕЎ Андрэй Юр'евіч

Новыя функцыянальныя прадукты глыбокай перапрацоўкі жывіцы хвоі звычайнай *Pinus Silvestris* L: тэхналогія, уласцівасці, прымяненне

**Ключавыя словы:** хваёвая жывіца, церпянецін, каніфоль, шкіпінар, антысептыкі, змазачна-ахаладжальныя вадкасці, тэрмаацвярджальныя лакавыя кампазіцыі, мадэльныя склады.

**Мэта работы:** распрацаваць тэхналогію і канцэпцыю навуковых і прыкладных асноў функцыянальных прадуктаў глыбокай перапрацоўкі жывіцы хвоі звычайнай *Pinus Silvestris* L хімічным мадыфікаваннем яе кісларод-, азот- і металаўтрымоўвальнымі злучэннямі, якія забяспечваюць атрыманне новых высока эфектыўных терпеноідных прадуктаў з комплексам карысных уласцівасцяў (термостабільных, антысептычных, змазачна-ахаладжальных, антыкаразійных, дыэлектрычных, адгезійных, флюсуючых і інш.) і стварэнне на іх аснове высокаэфектыўных і практычна важных кампазіцыйных складаў мэтавага прызначэння.

**Метады даследавання і апаратура:** дыферэнцыяльна-тэрмічны, термогравіметрычны, мікрабіялагічны і ГВХ-аналіз, ЯМР- і ІЧ-спектраскапія, фізіка-хімічныя метады аналізу прамежкавых і мэтавых прадуктаў, прыборы і абсталяванне для вызначэння фізіка-механічных, электраізаляцыйных і эксплуатацыйных уласцівасцяў мэтавых прадуктаў.

**Атрыманыя вынікі і іх навізна:** распрацаваны напрамкі глыбокай перапрацоўкі жывіцы хвоі звычайнай, якія дазваляюць атрымліваць новыя функцыянальныя терпеноідныя прадукты і новыя кампазіцыйныя склады мэтавага прызначэння на іх аснове: аддукты ТДМА (КТМА, КТСМА, ОКМА, ТМС); антысептычныя склады (АС-1, АС-1М, АС-2, АС-3, АС-4); змазачна-ахаладжальных вадкасці (СОЖ ЛХ, ЛХ-1, ЛХ-2, ЛХ-2М); лакавыя кампазіцыі ЛА-6 і ЛА-6г; мадэльныя склады для дакладнага ліцця ЗГВ-101, ЗГВ-101М і ЗГВ-103М; флюсы: САФ-1, ЛФМ-1, ВФС, ВФС-1, ВФС-2 і БФ. Усталяваны заканамернасці, якія тлумачаць паляпшэнне фізіка-хімічных і эксплуатацыйных уласцівасцяў, устойлівасць да тэрмаакісляльнай дэструкцыі аддуктов ТДМА, каніфолі і таллавага пека ў працэсе іх хімічнага мадыфікавання. Упершыню распрацаваны тэхналогіі новых эфектыўных функцыянальных терпеноідных прадуктаў і практычна важных кампазіцыйных складаў мэтавага прызначэння на іх аснове. Распрацаваны канцэпцыя і схема глыбокай перапрацоўкі хваёвай жывіцы.

**Рэкамендацыі па выкарыстанню і вобласць прымянення:** Новыя кампазіцыйныя склады мэтавага прызначэння знайшлі прымяненне ў машынабудаванні, радыё- і электратэхнічнай, лесахімічнай прамысловасці.

## SUMMARY

KLYUEV Andrei Yurevich

New functional products of the deep processing of the pine soft ordinary  
*Pinus Silvestris* L: technology, properties, applications

**Key words:** pine soft resin, turpentine, colophony, pine oil, antiseptics, lubrication-cooling liquids, thermosetting lacquer compositions, model compositions for precise casting.

**Aim of research:** development of the technology and the concept of scientific and applied basis of deep processing of complex turpentine ordinary *Pinus Silvestris* L by its chemical modification by oxygen, nitrogen and metal-containing compounds, yielding the novel terpenoid products with a complex of useful properties (thermo stability, antiseptic properties, lubricating-cooling properties, anticorrosive properties, dielectric, adhesive, fluxing properties) and synthesis on their base of highly effective and practically important composite formulations of targeted function.

**Research methods and equipment:** differential-thermal analysis, thermo gravimetric, microbiological and GLC analysis, NMR and IR spectroscopy, physical-chemical methods of analysis of intermediate and target products, equipment for determination of physical-mechanical, insulating and operational properties of target product properties were used.

**The obtained results and their novelty:** directions of deep processing of the sap of common pine have been developed, which allow obtaining new functional terpenoid products and new composition compositions for their intended use: adducts of TDMA (KTMA, KTSMA, OKMA, TMS); antiseptic compositions (AS-1, AS-1M, AS-2, AS-3, AS-4) lubrication-cooling liquids (LH, LH-1, LH-2, LH-2M); lacquer compositions LA-6 and LA-6G; model compositions for precise casting ZGV-101, ZGV-101M and ZGV-103M; fluxing compounds: SAF-1, LFM-1, VFS, VFS-1, VFS-2 and BF. The regularities explaining the improvement of physico-chemical and operational properties, stability to the thermooxidative destruction of TDMA adducts, colophony and tallow pitch during their chemical modification have been established. The technologies of new effective functional terpenoid products and practical important composition compositions for their intended use were developed for the first time. The concept and scheme of deep processing of pine soft resin are developed.

**Recommendations for use and scope:** New composition compositions for special purposes have found application in mechanical engineering, radio- and electrotechnical, wood chemical industry.