

ТЕРПЕНОИДНОМАЛЕИНОВЫЕ АДДУКТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

*А. Ю. Клюев, Е. Д. Скаковский, Н. Г. Козлов,
А. Н. Проневич, Н. Р. Прокопчук, Б. Г. Ударов*

Обзор посвящен терпеноидномалеиновым аддуктам и их производным. Терпеноидномалеиновые аддукты находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Приведены способы получения аддуктов, их свойства, вторичные продукты на их основе и применение в различных композиционных составах.

Введение

Растущая потребность многих отраслей народного хозяйства в продукции лесохимической промышленности требует разработок новых высокоэффективных и практически важных продуктов на основе экстрактивных веществ сосны обыкновенной *Pinus Silvestris L.* Особое место среди продуктов лесохимического производства занимают живица и канифоль (Кн), содержащие смоляные кислоты. Производство канифоли занимает одно из первых мест в лесохимической промышленности. В связи с тем что канифоль применяется во многих отраслях промышленности, спрос на ее всегда очень высокий и, несмотря на расширение производства Кн, этот продукт остается остродефицитным.

Вторичная переработка Кн, позволяющая придать ей ряд новых полезных свойств, называется модификацией Кн. Применение модифицированной Кн в любой отрасли промышленности значительно улучшает качество выпускаемой продукции, повышает ее долговечность. Создается возможность экономить канифоль и более полно удовлетворять нуждающиеся в этом продукте отрасли

промышленности. Известен ряд используемых модифицированных Кн: резинаты, сложные эфиры, диспропорционированная и гидрированная Кн, альбертоли, малеинизированная и полимеризованная Кн, гидроксиметилированная Кн, амины и нитрилы смоляных кислот и др. [1].

Важное место среди указанных канифолей занимают аддукты их смоляных кислот с диенофильными веществами (малеиновым ангидридом и малеиновой кислотой), как, например, малеопимаровая кислота и малеинизированная Кн. Подобные аддукты отличаются от Кн улучшенными физико-химическими свойствами.

Анализ литературных данных и ассортимента продукции, вырабатываемой лесохимическими компаниями Финляндии, США, Германии, Канады, Китая и стран СНГ, показывает, что малеиновые смолы, полученные на основе терпеноидного сырья (канифоли и скипидара) находят широкое применение в различных областях техники.

Присутствующие в малеиновых смолах малеопимаровая кислота и аддукты терпеновых углеводородов придают им уникальные свойства: стойкость к окислению кислородом воздуха и воздействию воды, высокие пленкообразующие, флюсующие и диэлектрические свойства, растворимость во многих органических растворителях, хорошее совмещение со многими полимерными материалами в растворах или расплавах, менее выраженной тенденцией к кристаллизации, более высокими температурой размягчения и кислотным числом. Подобные аддукты смоляных кислот получены непосредственно из индивидуальных смоляных кислот, имеющих систему сопряженных двойных связей, живицы и канифоли, а аддукты терпенов – из скипидара и его фракций.

Благодаря бифункциональности или трифункциональности малеиновые смолы обладают высокими реакционноспособными свойствами, что делает их ценными для синтеза вторичных продуктов. По своим физико-химическим свойствам такие вторичные продукты превосходят свои аналоги, полученные на основе традиционной живичной канифоли. Поэтому актуальными являются разработки новых малеиновых продуктов и композиционных составов на их основе.

С целью изучения существующих разработок в области получения вторичных продуктов на основе малеиновых смол были про-

анализированы литературные данные за последние 100 лет об основных видах малеиновых аддуктов и их производных, а также об их получении, свойствах и областях применения.

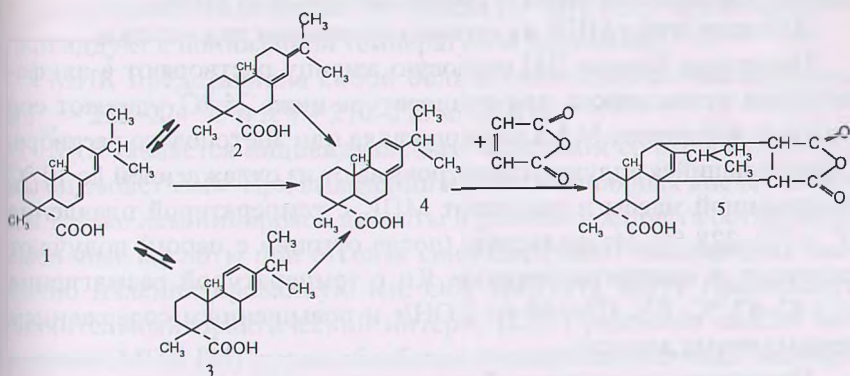
Первые работы (Форлендер), посвященные малеиновому ангидриду (МА), появились еще в 1894 г. [2]. Однако основные успехи в этой области были достигнуты главным образом благодаря исследованиям Дильса и Альдера, которые позволили выяснить механизм диенового синтеза и ценность МА как реагента для количественного определения сопряженных двойных связей и как исходного продукта для синтезов. Дильс и Альдер показали возможность взаимодействия двух ненасыщенных соединений, одно из которых является диеном (т. е. содержит в молекуле две сопряженные двойные связи $C=C$ в положении 1,3), а другое соединение – филодиеновая компонента – содержит одну этиленовую связь, активированную соседними функциональными группами. В качестве одного из таких соединений они указали на МА.

Наряду с живицей, Кн и скипидаром основными источниками получения малеиновых аддуктов могут быть также терпентин, политерпены и отходы от производства глицеринового эфира канифоли ГЭК (канифольные масла). В связи с широким ассортиментом используемого терпеноидного сырья (индивидуальные смоляные кислоты, живица, канифоль, скипидар, терпентин, политерпены и канифольные масла) получаемые на их основе малеиновые аддукты можно условно характеризовать как терпеноидномалеиновые аддукты (ТДМА) или терпеноидномалеиновые смолы (ТДМС), свойства которых в первую очередь зависят от исходного сырья.

1. Малеопимаровая кислота (МПК)

Реакция диенового синтеза с МА характерна для смоляных кислот абиетинового типа. Левопимаровая кислота взаимодействует с МА в среде органического растворителя при комнатной температуре [3–5]. При температуре выше 150 °С в реакцию вступают абиетиновая, неоабиетиновая и палюстровая кислоты, которые при этом изомеризуются в левопимаровую кислоту [6, 7]. Образование МПК происходит по следующей схеме (I):

Схема I



1 – абиетиновая кислота; 2 – неоабиетиновая кислота; 3 – палюстровая кислота; 4 – левопимаровая кислота; 5 – малеопимаровая кислота

В молекуле МПК сохраняется одна двойная связь, местоположение которой было определено при окислении аддукта перманганатом и при его озоноллизе [8]. Однако эта двойная связь малореакционноспособна [9]. МПК представляет собой белый или желтоватосерый кристаллический порошок с температурой начала плавления не ниже 213 °С (в закрытом капилляре) и кислотным числом (КЧ) 265–290 мг/г (в спирте). Растворяется в этаноле, диэтиловом эфире, диоксане, бензоле, ацетоне, хлороформе, не растворяется в алифатических и терпеновых углеводородах и воде [10]. Предполагается, что МПК является ангидридом трехосновной карбоновой кислоты [11], вступающим в реакции, характерные для карбоновых кислот, таких как трехосновная кислота, образуя моно-, ди- и тризамещенные соли, эфиры, амиды и т. п. Данные работ [12, 13] подтверждают структуру МПК, приведенную на схеме I. Предполагается, что получить МПК с тремя карбоксильными группами вообще нельзя, так как она моментально переходит в ангидрид с одной карбоксильной группой [14]. Авторами [15, 16] было показано, что основными продуктами пиролиза МПК являются янтарная кислота, ее ангидрид и высоконенасыщенные остатки дегидрированных и декарбоксилированных смоляных кислот. Установлено [17], что термичес-

кому разложению МПК предшествует образование ее ангидридной формы. Предложена схема термического распада МПК.

Для получения МПК из живицы предложен ряд методов.

По методу Флекса [18] сосновую живицу растворяют в алифатическом углеводороде при температуре ниже 75 °С, удаляют сор и воду и добавляют МА в виде порошка или ацетонового раствора. Образовавшийся аддукт отфильтровывают из охлажденной до 10 °С реакционной массы и получают МПК с температурой плавления ($T_{\text{пл}}$) 223–228 °С. Из фильтрата (после отгонки с паром) получают скипидар и «видоизмененную» Кн с температурой размягчения ($T_{\text{р}}$) 82–87 °С, КЧ 175–185 мг КОН/г и повышенным содержанием неомыляемых веществ.

Предложен метод переработки живицы [19], по которому раствор живицы в нефтяных углеводородах (1:1) после осаждения окисленных смоляных кислот бензином нейтрализуют 2%-ным водным раствором NaOH, соли разлагают раствором CH_3COOH , а проэкстрагированные бензином смоляные кислоты обрабатывают ацетоновым раствором МА. МПК после промывки петролевым эфиром имеет $T_{\text{пл}} = 226$ °С.

По методу Паттона [20] для получения МПК живицу разбавляют скипидаром, фильтруют, удаляют воду и затем обрабатывают МА. После охлаждения выделившийся кристаллический аддукт отделяют от раствора живицы в скипидаре, промывают, высушивают. Раствор непрореагировавших смоляных кислот перерабатывают на канифоль и скипидар.

Авторы [21, 22] предложили метод комплексной переработки живицы, когда часть общего количества перерабатываемой заводом живицы направляется на обработку МА, а оставшийся после отделения аддукта раствор живицы направляется в ее общий поток (в плавильник) и учитывается при разбавлении ее скипидаром до содержания скипидара в загрузке около 30–40%.

При получении МПК авторы [22] применяли раствор очищенной и осветленной сосновой живицы в скипидаре с содержанием скипидара в растворе около 50%, а также раствор очищенной, но неосветленной живицы той же концентрации. Количество МА рассчитывали исходя из содержания левопимаровой кислоты, услов-

по принятое за 15–17% от количества смоляных кислот живицы. С увеличением количества ангидрида до 20% получался окрашенный аддукт с пониженной температурой плавления.

МПК представляла собой белый кристаллический порошок с $T_{пл} = 222\text{--}224\text{ }^\circ\text{C}$ и КЧ = 270–278 мг КОН/г.

МПК является индивидуальным веществом со строго постоянными свойствами. При выведении из смеси смоляных кислот живицы только левопимаровой кислоты и удалении аддукта оставшиеся смоляные кислоты при отгонке скипидара дают измененную, частично малеинизированную Кн. Оба продукта могут представить значительный практический интерес [22]. Предложен способ получения МПК [23] путем обработки очищенной сосновой живицы МА при 20–50 °С.

В работе [24] был впервые рассмотрен вопрос о возможностях применения катализаторов при получении аддуктов смоляных кислот.

Известен улучшенный способ переработки сосновой живицы [25] с одновременным получением скипидара, МПК и клея для проклейки бумаги, заключающийся в том, что очищенную живицу разбавляют 50–150 об. % высушенного скипидара и обрабатывают МА при 60 °С. После отстаивания отделяют смесь МПК, нейтрализуют на холоде 30%-ным водным раствором Na_2CO_3 до $\text{pH} = 10,5\text{--}12,5$ и декантируют верхний слой, состоящий в основном из скипидара. Скипидар отгоняют водным паром. Остаток представляет собой смесь резинатов и малеопимарата Na.

В ЦНИЛХИ был разработан способ переработки сосновой живицы [26], отличительная особенность которого заключается в том, что для синтеза МПК необходимо направлять не более 13% всей живицы данного канифольно-терпентинного производства. При синтезе МПК используется раствор очищенной сосновой живицы в скипидаре (терпентине), который содержит 0,2–0,7% воды. В связи с тем что МА с водой образует малеиновую кислоту, которая при температуре ниже 150 °С не реагирует ни с одной из смоляных кислот, а образование МПК происходит при 50 °С, необходимо учитывать расход МА на эту побочную реакцию.

Технология комплексной переработки сосновой живицы [26] позволяет получить МПК и глицериновый эфир малеинизирован-

ной Кн. Расход реагентов на синтез этих продуктов сокращается. С целью снижения расхода Кн было предложено применять МПК в производстве бумаги наряду с укрепленным клеем.

Чистая МПК может применяться в бумажном производстве и как исходное вещество для химического синтеза. Небольшая добавка МПК к канифоли при изготовлении бумажного клея значительно улучшает эффективность проклейки бумаги таким клеем [27]. Добавка водорастворимой соли аддукта к бумажной массе повышает водоустойчивость бумаги и устойчивость ее к УФ-лучам.

Метод приготовления укрепленного клея непосредственно из живицы, разработанный в Институте химии древесины Академии наук ЛатвССР, ликвидирует проблему изомеризации смоляных кислот [28–31]. Реакция с МА проводится при оптимальной температуре. Способ получения укрепленного клея состоит в использовании в качестве исходного сырья живицы, очищенной путем отстаивания в батареях отстойников, образовании аддукта МПК при температуре 90 °С, нейтрализации его и смоляных кислот 25–40%-ным раствором NaOH. Из полученного состава отгоняют скипидар. Кондиционный клей представляет собой пастообразную массу и получил распространение на бумажных фабриках.

Авторами были получены клеевые пасты из живицы, полностью нейтрализованной (бурый клей), нейтрализованной на 85% (белый клей), полностью нейтрализованной с 25%-ным содержанием малеопимарата Na, нейтрализованной на 85% с содержанием 25% малеопимарата Na. Результаты показали, что укрепленный клей, полученный по данному способу, по качеству превосходит обычный канифольный, а расход его снижается на 40–50%. После хранения в течение более 1 года старения бумаги не наблюдается.

Широкое применение могут найти различные производные МПК. Так, например, алкильные эфиры МПК имеют низкую летучесть и совмещаются с синтетическими смолами, что дает возможность использовать их в качестве пластификаторов и эмульгаторов синтетического каучука. Натриевые соли метилового, этилового и пропилового эфиров МПК могут применяться в качестве эмульгаторов для эмульсионной полимеризации бутадиенстирольного каучука [20, 22, 32–34].

В лакокрасочной промышленности могут применяться канифольно-маллиновые смолы, представляющие собой продукт этерификации сплавленной с МА канифоли. Однако использование эфиров чистой МПК (этилен-, диэтилен-, пропилен-, бутиленгликолевых) представляет большой интерес благодаря постоянству состава и свойств таких эфиров. При этерификации в определенных условиях МПК глицерином образуется терморективная смола. На основе МПК синтезирован ряд производных – хлорангидрид и эфирангидриды аддукта [22, 35, 36], различные соли тяжелых металлов [37], ряд кислых эфиров аддукта, кислый дигидразид, лактон трехосновной гидроксидигидрокислоты [22, 38].

Изучены условия получения продуктов конденсации оксиметилимидов МПК с вторичными аминами и свойства получаемых продуктов, которые могут применяться для изготовления пестицидов, антисептических препаратов для защиты древесины и в фармакологии [39].

Были синтезированы биологически активные вещества на базе смоляных кислот [40–42]. Установлено, что имиды МПК и их производные обладают повышенной фунгицидной и бактерицидной активностью против синегнойной палочки, грибов мучнистой росы на розах, серой гнили и могут найти применение в садоводстве, цветоводстве и промышленности.

Смолы для изготовления типографских красок можно получить взаимодействием МПК или ее эфиров с первичными аминами формулы RNH_2 при температуре 200–350 °С [43]. Соотношение МПК : амины составляет 1:1–1:3.

Полиэфириимиды (ПЭИ), применяемые для изготовления типографских красок, получают взаимодействием МПК (I) или ее сложных эфиров с аминспиртами [44]. На первой стадии процесса получают оксимид, превращаемый далее в ПЭИ (вторая стадия) при 200–300 °С. Также предложен и одностадийный синтез ПЭИ.

Пленкообразующие полиимидамиды (ПИА) образуются в результате реакции при 320 °С хлорангидрида восстановленной МПК с 4,4'-диаминодифенилметаном или 1,6-гексаметилендиамином [45].

Поли-(амидо-имиды) (ПАИ), применяемые для изготовления типографских красок, получали поликонденсацией соли МПК и ди-

амин при 200–300 °С. ПАИ – светло-желтые продукты с молекулярной массой (м. м.) 866–50 000 [46].

Для получения ненасыщенных полиэфиров (ПЭФ) [47] поликонденсацией МА или фумаровой кислоты с гликолями, оксикислотами или их ангидридами в качестве оксикислоты применяют производные пимаровой кислоты. ПЭФ производят таким образом, чтобы сначала образовался гликолевый эфир оксикислоты путем нагрева ее с избытком гликоля в присутствии катализатора этерификации (AcONa , $(\text{AcO})_3\text{Al}$, третбутилтитанат, PbO_2).

В работе [48] описано получение ряда производных МПК и дана их характеристика. Производные прошли испытание в качестве химических удобрений для сельского хозяйства.

Таким образом, МПК представляет собой перспективный терпеноидный продукт, производство которого на территории стран СНГ в настоящий момент отсутствует. Технология получения и выделения МПК не представляет собой особой сложности, хотя и связана с большим количеством растворителей. Кислота МПК могла бы представлять большой практический интерес для органических лабораторий, работающих в области малотоннажной химии в качестве основы для синтеза высокоэффективных химически чистых продуктов.

2. Канифольно-малеиновый аддукт (КМА)

Модификации канифоли МА были впервые описаны в методе И. Г. Фарбениндустри [49]. Полученный аддукт оказался ценным сырьем для канифольной и лакокрасочной промышленности. КМА представляет собой сплав МПК и смоляных кислот, не реагирующих с МА (дегидроабиетиновая, дигидроабиетиновая, пимаровая, изопимаровая, сандаракопимаровая).

При получении малеинизированной Кн вместо МА можно использовать также и малеиновую кислоту [50]. Полученные продукты имеют повышенную вязкость и способность к более быстрому высыханию, обладают хорошей адгезией к разного рода поверхностям. Это свойство ценно при получении различных лаков и красок (особенно типографских). В табл. 1 показана способность различных Кн связывать МА.

Таблица 1. Способность различных Кн связывать МА при 190 °С [1]

Канифоль	Связанный малеиновый ангидрид, %
Чистая абетиновая кислота	32,4
Живичная канифоль	Около 29
Экстракционная обработанная	21
Экстракционная полимеризованная	17,2

В табл. 2 приведены групповой состав и физико-химические свойства КМА (полученного при обработке живичной Кн различными количествами МА).

Таблица 2. Групповой состав и физико-химические свойства КМА (экспериментальные данные)

Образец	Количество МА, мас. %	Групповой состав, мас. %		Свойство	
		МПК	смоляные кислоты	$T_p, ^\circ\text{C}$	КЧ, мг КОН/г
Кн	—	—	98	70	165
1	10	25	75	80	210
2	20	50	50	98	240
3	30	75	25	$T_{пл} > 135$	270

Разработан ряд способов получения аддукта КМА. При получении продуктов конденсации еловой Кн с МА [51] отмечено, что качество аддуктов в большой степени зависит от соотношения реагентов и качества Кн.

Из данных [52] оптимальными условиями получения малеиновой смолы являются температура реакции 180°C, продолжительность 30 мин, соотношение КН : МА = 10 : 3. Смоляные кислоты отделяются от аддукта в виде двух фракций с $pH = 7,6$ и $pH = 7,3$. Приведены формулы для расчета содержания смоляных кислот и МА в малеиновой смоле.

Авторами [53] предложен способ получения КМА в присутствии катализатора NH_4I , позволяющий сократить продолжительность процесса. Разработан оптимальный режим модификации Кн даурской лиственницы МА [54]. Установлено, что количество МА должно составлять 15 мас. %, температура реакции – 175 °С, продолжительность – 1 ч.

Экстракционная Кн модифицированная МА выпускается двух марок [55]. Кн марки ЭМ получают путем взаимодействия экстракционной Кн с МА или фумаровой кислотой и применяют в производстве бумаги и картона. Кн марки ЭМ-3 получают при взаимодействии экстракционной Кн с МА или фумаровой кислотой и формальдегидом. Применяется она ее помимо бумажного и картонного производства также при получении резино-технических изделий.

Для предотвращения образования сублимата, образующегося в процессе получения КМА, который забивает трубопроводы и аппаратуру, авторы работы [56] предложили добавлять к реакционной смеси небольшое количество (0,1–1,5 мас. %) низшей монокарбонной кислоты. Описаны оборудование и технологический режим для получения малеинового и фумарового аддукта талловой Кн.

Путем модификации Кн и терпентинного раствора живицы с помощью двух реагентов – МА и параформальдегида [57] при соответствующих их соотношениях (меньшее количество параформальдегида) можно произвести продукт с повышенными свойствами (более стабильный, не проявляющий склонности к кристаллизации).

Авторами [58] представлены результаты исследования процесса модификации живичной Кн и терпентинного раствора живицы с применением МА (I) и параформальдегида (II). I и II добавлялись отдельно и вместе при различных соотношениях: I) 2–30%; II) 0,33–5%. Установлено, что высококачественную модифицированную Кн с КЧ = 192 мг КОН/г и $T_{\text{разм}} = 95$ °С можно получить путем модификации раствора живицы 5,5% МА и 1,5% параформальдегида.

Изучались реакции между смесью смоляных кислот, канифоли, абиетиновой кислотой и диенофилами (МА, фумаровой и итаконовой кислотами) [59]. В качестве катализатора применяли минеральные и органические кислоты, а также соли. Наиболее активными катализаторами оказались HCl, H₂SO₄, AlCl₃ и ZnCl₂, в присутствии которых продолжительность получения аддуктов сокращается на 2–4 ч. Лучшие результаты получены при температуре, превышающей 100 °С.

Ввиду того что смоляные кислоты с сопряженными двойными связями (абиетиновая, палюстровая, неоабиетиновая) начинают уже вступать в реакцию с МА при 150 °С и выше и реагируют в течение длительного времени были предложены [60] в качестве

катализаторов: минеральные кислоты (HCl , H_3PO_4 , H_2SO_4 , H_3BO_3) и хлориды металлов (ZnCl_2 , AlCl_3 , FeCl_3 , TiCl_4 , SnCl_4).

Из КМА можно выделять МПК или его использовать как сырье для синтеза новых продуктов. Для получения МПК из КМА был предложен ряд способов. МПК может быть выделена из аддукта КМА путем обработки его четыреххлористым углеродом. В результате образуется комплексное кристаллическое вещество с $T_{\text{пл}} = 125\text{--}130^\circ\text{C}$. При нагревании комплекса до 130°C он разлагается на четыреххлористый углерод и МПК [1]. Чистый малеиновый аддукт можно получить нагреванием смоляных кислот с экстракционной или талловой Кн [1] с достаточным количеством МА (см. табл. 1) при температуре выше 150°C и кристаллизацией из ледяной уксусной кислоты.

МПК получается при обработке осмола или Кн МА при $120\text{--}140^\circ\text{C}$ [61]. В качестве растворителя вместо изопропилового спирта можно использовать бутанол, а также лигроин, Me_2CO или бензол.

В работе [62] приводится способ получения МПК, который заключается в том, что сперва получают канифольно-малеиновый аддукт при взаимодействии Кн с МА, а затем его растворяют в уксусной кислоте. После нагревания комплекса в вакууме (с целью удаления уксусной кислоты) получают чистую МПК.

При обработке МА Кн и абиетиновой кислоты [63] получают продукты с различными свойствами, что подтверждает предположение о том, что в Кн присутствуют смоляные кислоты, которые не реагируют с МА.

Согласно данным [64], для разделения аддуктов канифоли и смоляных кислот используют полярные и неполярные растворители, причем полярные растворители должны растворять только аддукты, а неполярные – смоляные кислоты канифоли. Аддукт растворяют вначале в полярном растворителе, затем добавляют неполярный. Аддукт выделяют нагреванием полярной фазы до температуры, достаточной для полного удаления растворителя.

КМА может быть использован как сырье для синтеза на его основе сложных эфиров – этерифицированных малеиновых смол (МЭС). При этерификации КМА многоатомными спиртами (этилен-, диэтилен-, пропилен-, бутиленгликоль, глицерин, пентаэритрит) образуются сложные эфиры [1, 2]. При получении этерифициро-

ванных малеиновых смол не вводят все количество способного к присоединению МА, так как при последующей этерификации может произойти поликонденсация и вследствие этого образование нерастворимых продуктов [2]. Достаточно 12% МА, что составляет примерно половину того количества, которое необходимо применять для живичной Кн.

Модифицированная Кн состоит на 50% из аддукта, на 35% из неизмененных смоляных кислот и на 10% из неомыляемых веществ. При этерификации образуется смешанный эфир из аддукта и смоляной кислоты, который в противоположность эфиру чистого аддукта имеет растворимость, достаточную для применения в лаках.

Получение МЭС в промышленности можно проводить тремя способами:

- 1) обменной реакцией избытка Кн с МА и этерификацией полученного продукта многоатомными спиртами;
- 2) обменной реакцией МА с многоатомными спиртами и реакцией полученного сложного полиэфира с Кн;
- 3) одновременной обменной реакцией всех компонентов.

Обсуждено взаимодействие абиетиновой кислоты с различными многоатомными спиртами (химизм, условия синтеза, свойства продуктов) [65]. Там же упомянуты малеинатные, фенольные и некоторые другие смолы, причем реакция Кн с МА рассмотрена детально.

Этерифицированные продукты конденсации МА с Кн, растворимые в этаноле [66], получали конденсацией МА с Кн, триметилпропаном и пентаэритритом. Реакцию проводили нагреванием смеси в течение 1 ч при 200 °С, а затем 2,5 ч при 260 °С. Растворимость полученной смолы в спирте повышается с понижением $T_{\text{разм}}$ и в первую очередь определяется соотношением COOH и OH-групп в продукте, оптимальное значение которого 1:1,67. КЧ = 59,1 – 74,2 мг КОН/г, $T_{\text{разм}} = 75 – 103$ °С.

Известен способ извлечения этерифицированной малеиновой смолы [67], состоящий в том, что вначале МА нагревали с глицерином в течение 2 ч при 150 °С, добавляли Кн и нагревали еще 2 ч при 250 °С, а затем 1 ч при 290 °С. По способу [1] получение МЭС осуществляют последовательным нагреванием в течение 1,5 ч при 220 °С сначала Кн с МА, а затем при 280 °С полученной смесью

с пентаэритритом. Температура размягчения образующегося продукта 100–120 °С, КЧ = 25–40 мг КОН/г. По литературным данным [1], для получения МЭС медленно нагревают МА до 190 °С с пентаэритритом и глицерином до тех пор, пока не прекратится перегонка воды. Охлажденную до 140 °С исходную смесь добавляют к расплавленной Кн и, размешивая, нагревают в течение 8–10 ч до 200 °С, пока КЧ не снизится до 50 мг КОН/г.

Этерифицированные малеиновые смолы – это ценные лаковые смолы, устойчивые к действию света и окислению, у них высокая точка размягчения (80–150 °С), которая зависит от природы смолы, количества введенного МА и типа применяемого полиспирта [1, 2].

МЭС, полученные из полимеризованной Кн, плавятся при более высокой температуре, чем из живичной Кн, а последние – при более высокой температуре, чем из экстракционной Кн. Точки размягчения пентаэритритовых эфиров выше, чем глицериновых эфиров. В табл. 3 приведены показатели малеиновых смол.

Таблица 3. Показатели некоторых этерифицированных малеиновых смол [1]

Смола	КЧ	Цветное число	$T_{\text{разм}}$ °С	Примечание
Малеиновая, модифицированная глицерином	23	20–25	123	Точка размягчения по методу кольца и шара
Малеиновая, модифицированная пентаэритритом	14	20–23	146	
Спирторастворимая малеиновая	До 160	8–15	60–95	Точка размягчения по Кремср–Сарнову
Товарная малеиновая	10–30	10–40	100–140	

МЭС совместимы с большей частью видов лакового сырья, например с высыхающими маслами, алкидными смолами, хлоркаучуком, бензилцеллюлозой, фенольными смолами [1, 2]. При совмещении с нитроцеллюлозой в них должно вводиться достаточное количество природных мягчителей. Особенно ценятся МЭС в соединении с высыхающими маслами для быстровысыхающих белых лаков, обладающих большим блеском и светостойкостью.

В ЦНИЛХИ был разработан способ получения смолы ПЭМАК [55, 68, 86], которая представляла собой пентаэритритовый эфир

малеинизированной Кн (10 мас. % МА в Кн). В работе [68] описаны технология ее получения и требования к смоле. ПЭМАК используется в полиграфической промышленности.

В работах [55, 69] описывается опыт Киевского химического комбината, где получали «смолу-КМ» – продукт этерификации КМА глицерином. Приведены технологическая схема получения «смолы-КМ» и описание ее технологии получения.

В исследовании [1] имеются указания на торговые марки и показатели малеиновых смол (техническое название), изготавливаемых в ФРГ.

Кроме лакокрасочной промышленности, КМА сам по себе, в виде солей или сложных эфиров имеет разнообразное применение: для типографских красок, как текстильное вспомогательное средство, водоустойчивое покрытие для бумаги, добавление к канифолью при изготовлении клеев для проклейки бумаги, паяльные средства и т. д. [70, 71].

Разработан способ модификации аддуктов Дильса–Альдера [72], полученных с применением малеиновой кислоты с последующим введением в аддукты азотсодержащих синтетических смол.

Обзор [73] рассматривает источники и методы выделения канифольных смол (КС), а также их строение. Приведены методы модификации КС гидрогенизацией, диспропорционированием, полимеризацией, путем получения металлических солей и эфиров, а также путем конденсации с МА и фенолформальдегидными смолами (ФФС). Описано применение КС и их производных для получения красок, лаков, в бумажной, мыловаренной, кожевенной промышленности, при производстве каучуков, инсектицидов и дезинфектантов.

Канифоль можно еще до обменной реакции модифицировать различными способами. Так, можно в аддукты соединить продукты реакции Кн и формальдегида [74], Кн и полиаминов (меламин) [75], а также Кн и полиалкиленаминоформальдегидных смол [76] с МА. Можно применять также смеси из Кн и алкидных смол [77].

Запатентован способ хлорирования аддуктов МА со смоляными кислотами Кн (АМК) [78] действием хлорпроизводных S (лучше SO_2Cl_2) на 5–12%-ный раствор АМК в устойчивом к Cl растворителе. Хлорированные АМК используются как компоненты эпоксидных и других смол, улучшающих их термические свойства.

В обзоре [79] описаны фундаментальные и прикладные работы по отвердителям для эпоксидных смол, в частности на основе продуктов присоединения МА к смоляным кислотам.

Разработан способ для проклейки бумаги в массе [80], который заключается в том, что Кн смешивают с 48% МА, затем добавляют 50% стирола, нагревают и нейтрализуют NaOH при 150–250 °С. При гомогенизации КМА с NaOH можно получить стабильную водную суспензию вещества типа Кн [81]. Известен водорастворимый клей для полипропиленовой пленки [82], который состоит из 97–40 мас. % нейтрализованного эпоксиэфира и 3–60 мас. % нейтрализованного КМА. В работе [83] приводится способ получения клея-расплава, в состав которого входят 30–95% сополимера, 1–10% пластификатора, 3% канифольной смеси (25% канифоли, 37,5% ФФС, 37,5% КМА, модифицированного пентаэритритом).

Лоуренс и сотрудники предложили [84, 85] превращать КМА по Граафу [35] в этиловый эфир, омылять последний в мыло и применять его как эмульгатор для холодной полимеризации смесей бутадиен-стирола в каучук.

КМА в виде этанол-, диэтанол-, триэтаноламиновых и натриевых солей может быть использован в рецептурах смазочно-охлаждающих жидкостей для механической обработки деталей из черных и цветных сплавов [53].

В работе [87] приводится липкий состав для уничтожения бытовых насекомых, включающий 55–70% КМА, 5–10% петролатума, 2–5% синтетического или натурального каучука, растворитель – остальное.

Предложена краска для флексографической печати на полиуретане [88], представляющая собой смесь из 8–22% КМА, 10–40% водной дисперсии полиуретана, 4–20% триэтаноламина, 8–11% пигмента, 8–15% растворителя, 2–4% азотистого основания. Авторами [89] разработана краска для глубокой и флексографической печати, содержащая пентаэритритовый эфир КМА, частично нейтрализованный NH_4OH или аммиаком.

Для получения бесцветного растворителя [90], который применяется в билетопечатающих автоматах и лентах пишущих машинок, КМА растворяют в гексиловом, октиловом и лауриловом спиртах. КМА может входить в состав для крашения натуральной замши [91], в состав

термоплавких композиций для разметки дорожного полотна [92], а также в состав композиции для звукопоглощающих покрытий [93, 94]. При получении чувствительной к давлению копировальной воспринимающей бумаги [95] КМА, входящий в ее состав, улучшает цветопроявление и повышает оптическую плотность изображения. Чтобы приготовить водорастворимую печатную краску для бумаги [96], КМА растворяют в диэтиленгликоле при 120–150 °С, охлаждают до 80 °С, вводят желтый пигмент, льняное масло и раствор аммиака.

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

3. Терпеномалениновые аддукты (ТМА)

Пионером в области получения ТМА (или ТМС), несомненно, является фирма «Hercules Powder», благодаря которой были проведены большие исследования в 40-х годах XX в., посвященные синтезу этого продукта [97–100].

Известно, что скипидары представляют собой смеси моноциклических и бициклических терпеновых углеводородов [1, 2, 55]. Среди наиболее распространенных моноциклических терпенов α -терпинен и α -фелландрен обладают системой сопряженных двойных связей. В то же время известно, что другие терпены с несопряженными двойными связями, например бициклический терпен α -пинен, легко изомеризуются главным образом в присутствии кислот и соединений, способных присоединяться к системе двойных связей [2]. С терпенами, не содержащими сопряженных двойных связей, МА в отсутствие кислоты образует различные соединения [2]. Благодаря этим качествам при обработке скипидара МА при повышенных температурах можно получать смолы, обладающие высокими физико-химическими свойствами.

Из литературных данных [101] известен способ получения ТМА путем взаимодействия терпеновых углеводородов

с МА в присутствии салициловой кислоты при температуре 150–180 °С.

Автор работ [102–104] предложил способ получения отвердителя эпоксидных смол (ЭС), образующегося при взаимодействии МА с терпеновыми углеводородами и в присутствии кислого катализатора (фосфорной кислоты). Известен способ получения аддуктов МА и терпена [105], содержащего менее 15% диаддукта. Реакция взаимодействия терпенов с МА проводилась при 140–200 °С в среде толуола и в присутствии иода. Предложен способ получения ТМА в присутствии катализатора NH_4I с целью снижения диаддуктов в смоле [53] и сокращения длительности процесса.

Более глубокие и всесторонние исследования проводились в 1980–2000 гг. в БГТУ (Республика Беларусь) [106–108] по получению ТМС из различных видов скипидара, индивидуальных терпеновых углеводородов. Были подобраны оптимальные условия их получения, синтезированы вторичные продукты, исследованы свойства и их применение в различных отраслях промышленности. Полученные данные легли в основу разработки технологии получения ТМС (ТУ 13-028108-175-90), которая была внедрена на ОАО «Лесохимик». Производство ТМС осуществлялось с 1985–1995 гг. Результаты по получению и исследованию свойств ТМС приведены в табл. 4.

Таблица 4. Свойства ТМС, полученных из различных скипидаров [108]

Вид скипидара	Выход ТМС, %	Свойства ТМС			Количество непрореагировавших веществ, %	
		T_p , °С	КЧ, мгКОН/г	массовая доля неомыляемых веществ, %	изомеризованный скипидар	малсиновый ангидрид
Живичный	87,7	67,2	394,9	2,3	9,9	2,4
Обеспилененный	88,9	55,0	395,0	1,6	8,9	2,2
Экстракционный	88,5	67,2	416,0	1,7	9,1	2,4
Сульфатный	88,4	67,0	398,6	1,8	9,2	2,4

Как видно из табл. 4, ТМС, полученная из различных скипидаров, имеет близкие показатели качества, за исключением ТМС, полученной из обеспилененного скипидара.

Результаты исследований физико-химических свойств моно- и диаддуктов ТМС представлены в табл. 5.

Таблица 5. Физико-химические свойства моно- и диаддуктов терпеномалеиновых смол, полученных из различных видов скипидара [108]

Вид скипидара	Вид аддукта	Содержание в ТМС, %	Молекулярная масса, у. е.	d_4^{20} , г/см ³	КЧ, мгКОН/г	v^{20} при 100 °С, МПа·с	T_m , °С
Живичный	Моноаддукт	41	234	1,1385	364	39,1	85
	Диаддукт	59	460	1,2318	390		
Экстракционный	Моноаддукт	42	236	1,1386	460	39,2	87
	Диаддукт	58	470	1,2392	400		
Сульфатный	Моноаддукт	43	233	1,1384	465	39,0	86
	Диаддукт	57	465	1,2320	398		
Обеспиленный	Моноаддукт	58	235	1,1318	462	39,1	78
	Диаддукт	42	420	1,2315	395		

Как видно из табл. 5, моно- и диаддукты ТМС, полученных из различных скипидаров, имеют близкие физико-химические свойства и содержание их в ТМС колеблется в среднем на одном уровне, за исключением ТМС, полученных из обеспиленного скипидара. Методом ГЖХ анализа был изучен состав моноаддуктов. Результаты проведенных исследований приведены в табл. 6.

Таблица 6. Качественный и количественный состав моноаддуктов ТМС [108]

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

Как видно из табл. 6, моноаддукты ТМС в основном состоят из терпеномалеиновых аддуктов α -фелландрена и α -терпинена, массовая доля которых составляет 78,9–85%.

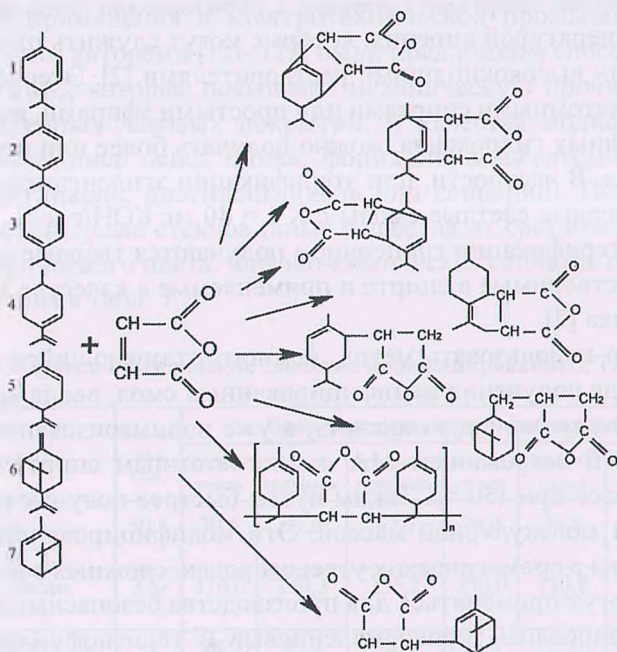
На основании проведенных исследований автором [108] была предложена схема взаимодействия терпеновых углеводов скипидара

с МА (см. схему II). Для сокращения длительности процесса получения ТМС автором [108] были предложены катализаторы H_2O и P_2O_5 .

В литературном источнике [109] приводятся синтез и свойства солей тяжелых металлов терпеномалеиновых смол. Кобальтовые, никелевые и марганцевые соли ТМС испытаны в качестве модификаторов резиновых смесей, позволяющих увеличить прочность связи резины с металлокордом по сравнению с традиционными модификаторами. С целью повышения эксплуатационных свойств ТМС предложена [110] ее модифицирование фенолформальдегидными смолами.

Авторы [111] исследовали смолистые малеимиды терпенового ряда и способ их получения.

Схема II



Терпены и их аддукты с МА:

- | | |
|--------------------------|---------------------|
| 1)- α -фелландрен | 5)-дипентен |
| 2)- α -терпинен | 6)- β -пинен |
| 3)-2,4-п-ментадиен | 7)- α -пинен |
| 4)-3,8(9)-п-ментадиен | |

Рядом авторов [112–114] разработаны способы получения малеимидов терпенового ряда. Смолообразные терпеномалеимиды исходного строения терпен–имид–имид–терпен, имеющие молекулярную массу 500–700 и $T_p = 70–115$ °С получали взаимодействием при 140–240 °С диамина в смеси аддуктов несопряженного терпена и МА.

Доказано, что при каталитической изомеризации низкосортных скипидаров (обеспиленного живичного и др.) образуется до 50% соединений, способных вступать в реакции диенового синтеза [115]. В лабораторных условиях разработана технология получения терпеномалеинофумаровых аддуктов. ТМА могут быть этерифицированы с образованием светопрочных, очень светлых смол, модифицируемых маслами или природными смолами. Этерификация ТМА одноатомными спиртами приводит к образованию жидкостей с высокой температурой кипения, которые могут служить пластификаторами или высококипящими растворителями [2]. Этерификацией ТМА двухатомными спиртами или простыми эфирами, имеющими два свободных гидроксильных, можно получать более или менее твердые смолы. В частности, при этерификации этиленгликолем получаются твердые светлые смолы с КЧ = 40 мг КОН/г и $T_{пл} = 100$ °С [2]. При этерификации глицерином получаются твердые и хрупкие смолы, растворимые в спирте и применяемые в качестве заменителей шеллака [2].

Можно использовать метод, немного отличающийся от обычного метода получения модифицированных смол, вводя во взаимодействие не малеиновую кислоту, а уже полимеризованный эфир, полученный нагреванием МА с многоатомным спиртом в течение получаса при 150 °С. Таким путем быстрее получают смолы с высокой молекулярной массой. Эти модифицированные смолы растворимы в ароматических углеводородах, сложных эфирах и кетонах и могут применяться для производства безопасных стекол.

Синтезированы терпеномалеиновые и терпенофумаровые аддукты, модифицированные одноатомными спиртами [116].

В работах [117, 118] описываются способы получения различных эфиров на основе ТМА. Показана возможность их использования в качестве пленкообразующих компонентов и пластификаторов лакокрасочных композиций.

Был разработан способ получения олигоэфиров глицерина и аддуктов малеиновой и фумаровой кислот с изомеризатами жидкого и экстракционного скипидара [119]. Проводили взаимодействие изомеризата с МА и 5%-ным водным раствором HCl в течение 1,5 ч при 170 °С, а после 10-часовой выдержки добавляли глицерин в токе N₂ при 240 °С.

Были проведены исследования [103, 104, 120] по получению термоотверждаемых композиций на основе эпоксидных смол, где в качестве отвердителя использовались ТМС. Такие композиции при термоотверждении давали лаковые покрытия, которые обладали блеском, твердостью, хорошей диэлектрикой и адгезией к металлам. Однако из-за недостаточной механической прочности они не нашли применения в электротехнической промышленности. В связи с этим авторами [121–123] были предложены способы модификации ТМС, которые повышают механическую прочность термоотвержденных лаковых покрытий. В качестве модификаторов ТМС применялись окись цинка, формалин, многоатомные спирты (этиленгликоль, диэтиленгликоль или глицерин). Получаемые продукты – твердые стекловидные вещества от светло-желтого до светло-коричневого цвета. Физико-химические свойства продуктов представлены в табл. 7.

Таблица 7. Физико-химические свойства модифицированных ТМС [121]

Свойство	Исходная ТМС	Терпеномалеиновая смола, модифицированная					
		формалином	этиленгликолем	диэтиленгликолем	глицерином	окисью цинка	окисью цинка, глицерином
Температура размягчения, °С	60,8	70,5	65,0	67,0	70,0	76,8	84,0
Кислотное число, мг КОН / г	320	320,0	240,3	255,2	250,0	230,8	162,1
Выход продукта, %	–	98,0	97,0	98,0	96,0	92,0	95,0

В табл. 8 приведены физико-химические свойства термоотверждаемых композиций, полученных с применением модифицированных ТМС, и свойства лаковых покрытий, полученных после отверждения.

Таблица 8. Физико-химические свойства термоотверждаемых композиций и лаковых покрытий [121]

Свойство	Исходная ТМС	Отвердитель					
		ТМС, модифицированная формалином	ТМС, модифицированная этиленгликолем	ТМС, модифицированная диэтиленгликолем	ТМС, модифицированная глицерином	ТМС, модифицированная окисью цинка	ТМС, модифицированная окисью цинка, глицерином
Твердость лакового покрытия на стеклянной пластине на приборе ТМЛ-2124, усл. ед.	0,88	0,90	0,89	0,91	0,92	0,93	0,96
Толщина пленки, мкм	70,0	75,0	80,0	76,0	74,0	70,0	72,0
Адгезия к металлам, кгс/см ² :							
медь	40	41	41	42	42	43	44
сталь	35	36	37	36	37	38	39
дюралюминий	33	34	34	35	36	37	38
Антикоррозионная стойкость	Коррозия отсутствует	—	—	—	—	—	—

Целесообразность и глубина модификации ТМС тем или иным химическим реагентом определялись в первую очередь свойствами (твердость лакового покрытия, адгезия к металлу, антикоррозионная стойкость) получаемых покрытий. Как видно из данных табл. 7 и 8, наиболее эффективными из приведенных модификаций ТМС, которые улучшают физико-химические свойства лаковых покрытий, являются следующие: обработка ТМС окисью цинка и глицерином; обработка ТМС окисью цинка; обработка ТМС глицерином.

В работе [124] приводятся данные по синтезу монопентахлорфенилового эфира ТМА, который был использован в качестве антисептика для волокнистых материалов.

Авторами [125–128] была разработана антикоррозионная антимикробная добавка на основе ТМС, модифицированной эта-

ноламином, для крепированной бумаги силовых кабелей, заменяющая традиционно используемый в кабельной промышленности нафтенат меди.

На основе антимицробной добавки был разработан способ получения лаковой смолы [129–131], который заключался в дополнительной этерификации имидизированной ТМС гекситом при 180–190 °С в течение 2,5–3,5 ч.

Известен способ получения мебельного лака [132] на основе коллоксилина, окситерпеновой смолы и эфира гарпиуса с добавкой растворителей, который отличается тем, что с целью улучшения внешнего вида и физико-механических показателей покрытия в состав лака вводят абиетиновую кислоту и гликолевый эфир ТМА. Соотношение коллоксилина: окситерпеновой смолы : эфира гарпиуса : гликолевого эфира ТМА = 4,3 : 2,7 : 2 : 1.

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

4. Канифолетерпеномалеиновый аддукт (КТМА)

Идея получения малеиновых смол из полупродукта канифольно-терпентинного производства – терпентина – заслуживает особого внимания. Неоднородность его химического состава (наличие смоляных кислот абиетинового типа и терпеновых углеводов, имеющих систему сопряженных двойных связей), а также возможность протекания процессов изомеризации в смоляных кислотах и терпеновых углеводородах в ходе реакции открывают перспективу получения нового лесохимического продукта.

Удобство использования терпентина для получения аддукта состоит также в том, что, поступая на канифолеварочную колонну, он уже предварительно нагрет до температуры 100–140 °С. Этот факт дает экономические преимущества, например, по сравнению со скипидаром, из которого получают ТМС.

Первые попытки получить такой продукт впервые были приняты в 60–70 годы XX в. в ЦНИЛХИ. Авторами [133, 134] был разработан способ получения диэтиленгликолевого эфира на основе терпеноабьетомалеинового аддукта, полученного из терпентина. Однако анализ работ показал, что при синтезе такого аддукта не были полностью связаны МА все компоненты терпентина. Поэтому более тщательные и всесторонние исследования по получению аддукта из терпентина проводились в ИФОХ НАН Беларуси в 1986–1993 гг., в ХТЦ НАН Беларуси в 1993–1998 гг. и в ИХНМ НАН Беларуси 1998–2002 гг. Синтезированный продукт получил условное название – канифолетерпеномалеиновый аддукт (КТМА), или техническое название – канифолетерпеномалеиновая смола (КТМС).

Авторами [135–137] было исследовано получение КТМС из полупродукта канифольно-терпентинного производства – терпентина, содержащего 60% смоляных кислот и 40% скипидара, путем его обработки МА (40,1–45,1 мас. %) при 190 ± 2 °С. Основным источником получения КТМС служили смоляные кислоты абиеинового типа и терпеновые углеводороды скипидара, имеющие систему сопряженных двойных связей. Количество МА, вводимого в реакционную смесь, рассчитывали исходя из группового и химического состава терпентина. Полученная КТМС обладала высокими физико-химическими характеристиками (КЧ = 273,3–267,1 мг КОН/г, температура размягчения 73,0–70,5 °С). Выход КТМС составлял 90,1–92,0%.

Смола КТМС представляет собой сплав МПК, аддуктов терпеновых углеводородов и смоляных кислот, не реагирующих с МА (дегидроабиеиновой, дигидроабиеиновой, пимаровой, изопимаровой, сандаракопимаровой).

Следует отметить, что в терпентине, поступающем на дальнейшую переработку, содержание смоляных кислот и скипидара может колебаться в широком интервале – от 30/70 до 70/30 мас. %, тогда как способ [135] рассчитан только на получение КТМС из терпентина состава 60/40 мас. %. Поэтому авторами [138] были проведены дополнительные исследования. В табл. 9 приведены физико-химические свойства полученных КТМС.

Таблица 9. Физико-химические свойства КТМС [138]

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

В работах [135, 136] для ускорения реакции диенового синтеза и увеличения выхода КТМС в качестве катализаторов были предложены иодистые алкилы CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $\text{C}_3\text{H}_9\text{I}$, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{I}$ (в количестве 0,05–0,35 мас. %). Применение данных катализаторов приводило к увеличению выхода продукта до 98% и сокращению продолжительности процесса с 10 до 5 ч. Однако их применение вызывало снижение у КТМС T_p с 73,8 до 62 °C и КЧ с 273 до 262 мг КОН/г.

Авторами [53] предложен способ получения КТМС в присутствии катализатора NH_4I с целью сокращения продолжительности процесса.

Способ получения КТМС в присутствии катализаторов – иодистых щелочных металлов [139, 140] позволяет получать высокоплавкую смолу из терпентина, минуя стадию его переработки в канифоль и скипидар. Использование катализаторов LiI , NaI , KI , CaI_2 в количестве 0,3 мас. % позволяет снизить продолжительность процесса до 4 ч. Увеличение T_p смол КТМС также объясняется частичным образованием Li , Na , K или Ca солей МПК, ТМА и СК. Разработанный способ получения КТМС может быть использован на любом из канифольно-терпентинных заводов стран СНГ. По разработанной технологии (ТУ ОП 13–0279891–13–93) на имеющемся оборудовании ЗАО «ОРГХИМ» (г. Урень, Россия) была выпущена экспериментальная партия КТМС.

Изучалась возможность использования экстракционного и сульфатного скипидаров при синтезе КТМС [141, 142]. Физико-химические свойства смол, полученных из растворов сосновой живицы

в экстракционном скипидаре, находились на уровне свойств КТМС, полученных из растворов сосновой живицы в сульфатном скипидаре. Использование экстракционного или сульфатного скипидаров в растворах живицы не оказывает какого-либо существенного влияния на изменения свойств КТМС. Согласно проведенным исследованиям, варьируя состав терпентина, количество вводимого МА и вид скипидара, можно синтезировать КТМС с широким диапазоном физико-химических свойств: $KЧ = 250\text{--}290$ мг КОН/г, $T_p = 60\text{--}95$ °С и содержанием малеопимаровой кислоты соответственно 20–52 мас. %, аддуктов терпеновых углеводов 71–35 мас. %, смоляных кислот 7–11 мас. %. Таким образом, предлагаемый способ получения КТМС открывает пути для более широкого использования экстракционного и сульфатного скипидаров и синтеза новых продуктов на основе КТМС.

Химизм протекания реакции диенового синтеза смоляных кислот и терпеновых углеводов с МА приведен на схемах I и II. Реакция диенового синтеза начинает протекать уже при низких температурах начиная с 50–60 °С. В этих условиях с МА реагирует наиболее реакционноспособная из кислот – левопимаровая – до полного ее превращения в МПК. Эта реакция практически завершается при 100 °С. В интервале 100–150 °С содержание абиетиновой, палиостровой и неоабиетиновой кислот в реакционной смеси практически не изменяется. При температуре 150 °С и выше (до 200 °С) в присутствии МА наблюдается реверсия двойных связей в этих кислотах с образованием левопимаровой кислоты, которая и реагирует с МА. Таким образом в реакцию вступают все кислоты абиетинового типа. Смоляные кислоты – дегидроабиетиновая, дигидроабиетиновая, пимаровая, изопимаровая, сандаракопимаровая – вследствие особенностей своего химического строения не участвуют в реакции диенового синтеза.

Терпеновые углеводороды терпентина могут реагировать с МА уже при температуре 70–80 °С и выше. При этом в первую очередь в реакцию вступают монотерпеновые углеводороды типа α -терпинена и α -фелландрена, имеющие систему сопряженных двойных связей. Бициклические терпеновые углеводороды типа α -, β -пинена при более высоких температурах изомеризуются в моноцикличес-

кие терпены (реакция идет с раскрытием бицикла), которые далее реагируют с МА.

Вследствие особенностей своего химического состава КТМС должна обладать широким спектром эксплуатационных свойств. Поэтому дальнейшие исследования были посвящены этому вопросу.

В работе [143] изучена устойчивость к термоокислительной деструкции малеиновых смол, полученных на основе скипидара, канифоли и терпентина. Для проведения исследований применяли ТМС, КМА, КТМС и живичную Кн. Для определения параметров термоокислительной деструкции полученных смол были использованы методы динамической и изотермической термогравиметрии (ТГ) [144]. Установлено, что устойчивость к термоокислительной деструкции КТМС находится в прямой зависимости от их состава. В связи с различной устойчивостью КТМС к нагреванию смолы КТМС_{30/70} и КТМС_{40/60} целесообразно использовать в реакциях, идущих при 160–190 °С, а смолы КТМС_{50/50}, КТМС_{60/40} и КТМС_{70/30} – при 200–210 °С.

По результатам проведенных исследований [143] установлено, что обработка Кн и терпентина МА дает возможность получить более устойчивые к термоокислительной деструкции аддукты, чем из скипидара. При обработке аддуктов этанол-, диэтанол-, триэтанолaminaми или NaOH соли более термостойки, чем их аналоги на основе живичной Кн. Наиболее термостойкими являются натриевые соли КМА, КТМА и ТМА [145, 146].

Полученные экспериментальные данные легли в основу рецептур смазочно-охлаждающих жидкостей СОЖ-ЛХ, СОЖ-ЛХ-1, СОЖ-ЛХ-2 [53, 147, 148] (производимых в ИХНМ НАН Беларуси) с использованием термостабильных солей терпеноидномалеиновых смол.

Достаточно высокая термостабильность КТМС позволяет ее использовать в рецептурах термопластичных композиций и, в частности, клее-расплаве [149] для склейки радиодеталей в отклоняющих системах телевизионных приемников. Одним из путей, повышающих эксплуатационные свойства клея-расплава и расширяющий диапазон его применения, является дополнительная модификация КТМС. Поэтому авторами [150–153] была исследована устойчи-

чивость к термоокислительной деструкции этиленгликолевых, диэтиленгликолевых, пропиленгликолевых и бутиленгликолевых эфиров КТМС. Установлены линейные корреляции между температурой начала процесса термоокислительной деструкции в эфирах, их вязкостью и температурой размягчения. Устойчивость к термоокислительной деструкции эфиров КТМС находится в прямой зависимости от их состава и различается на десятки градусов. Благодаря высокой термостабильности полученные эфиры могут быть использованы в клеях-расплавах.

С целью повышения термических и диэлектрических свойств КТМС был предложен способ ее модификации [154]. В качестве модификаторов использовали алкилфенолдисульфурформальдегидную смолу – октофор S_{10} [155] и алкилфеноламиную смолу – октофор N [156]. Оптимальным количеством модификатора является 8 мас. %. Из двух предложенных модификаторов более предпочтителен октофор N. Ввиду того что предлагаемые способы модификации КТМС отличаются простотой технологического процесса, отсутствием отходов производства и сточных вод, получаемые на их основе продукты целесообразно применять как базовые вторичные лесохимические продукты для разработки на их основе композиционных составов различного назначения.

На основе КТМС была разработана и испытана рецептура защитного флюсующего покрытия [157] для защиты выводных элементов радиодеталей от окисления в процессе пайки и выступающая одновременно в роли флюса. Водорастворимая композиция [158] на основе аммониевых солей КТМС может быть использована для лужения медной проволоки монтажных проводов вместо традиционных кислотных флюсов.

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

5. Малениновый аддукт из политерпенов (МАП)

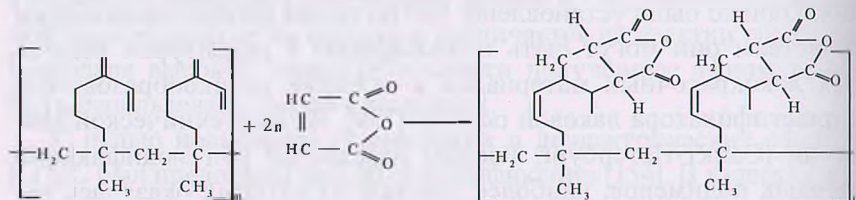
При производстве димеров терпенов на основе скипидара в качестве отхода образуются твердые полимеры терпенов со степенью полимеризации 3–6, которые пока не нашли применения. Однако было установлено, что по своим физико-химическим свойствам они могут быть использованы в рецептурах некоторых лакокрасочных материалов в качестве пленкообразователя и пластификатора лаковой основы [159]. В Лесотехнической академии (Санкт-Петербург, Россия) разработан ряд модификаций твердых полимеров, наиболее удачной из которых оказалась маленинотерпеновая смола (продукт взаимодействия полимера с МА). Характеристика твердых полимеров терпенов и маленинотерпеновой смолы представлены в табл. 10.

Таблица 10. Физико-химические свойства твердых полимеров терпенов и маленинотерпеновой смолы [159]

Показатель	Твердые полимеры терпенов	Маленинотерпеновая смола
Внешний вид	Стеклообразный твердый продукт от светло-желтого до коричневого цвета без раздражающего запаха	Твердая прозрачная стекловидная масса от светло-коричневого до вишневого цвета без раздражающего запаха
Плотность при 20 °С, кг/м ³	960	963
Растворимость в воде	Нерастворим	Нерастворима
Растворимость в органических растворителях	Этилацетат, метилэтилкетон, четыреххлористый углерод, гексан, серный эфир	
Температура размягчения, °С	70	72
Нодное число	15,2	5,1
Кислотное число, мг КОН/г	3,5	47,0
Твердость пленки по маятниковому прибору, усл. ед.	0,11	0,12
Продолжительность высыхания пленки до степени 3 при 20 °С, ч	Не более 24	
Массовая доля нелетучих веществ, %	99,5	99,0

Химизм присоединения МА к полимеру отдельно не изучался, однако авторы [160] предположили, что реакция (на примере полимера β -мирцена) идет по схеме III.

Схема III



На основании результатов лабораторных исследований и опытно-промышленных выработок на опытном заводе ЦНИЛХИ в ЛТА была разработана технология получения малеинотерпеновой смолы [160] на основе твердых полимеров терпенов. Установлено, что малеинотерпеновая смола может быть использована в рецептурах алкидных лаков и для частичной замены пищевых растительных масел и канифоли.

6. Малеиновый аддукт из канифольных масел (МАКМ)

Канифольное масло представляет собой смесь продуктов термического разложения Кн и ее глицеринового и пентаэритритового эфиров. Канифольные масла являются отходом производства и не нашли практического применения. В связи с этим в ИФОХ НАН Беларуси 1990–1995 гг. были проведены исследования по получению и исследованию свойств аддуктов из канифольных масел.

Предложен способ получения МАКМ или малеиновой смолы из канифольных масел (МСКМ — техническое название) [161, 162], заключающийся в обработке канифольных масел МА, у которых предварительно в течение 0,5 ч при 190–200 °С была отогнана вода, а также в последующей выдержке полученной смеси в тече-

ние 2–3,5 ч и отгонке летучей части с нисходящим холодильником в течение 0,5 ч. Состав исходной смеси и условия получения образцов МСКМ и их свойства приведены в табл. 11.

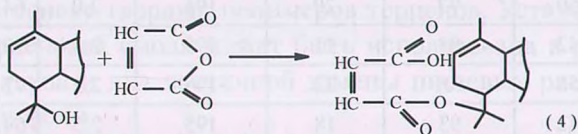
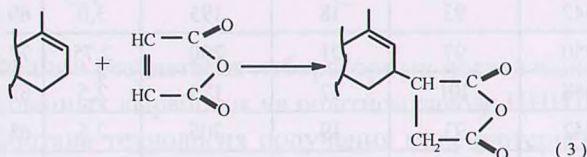
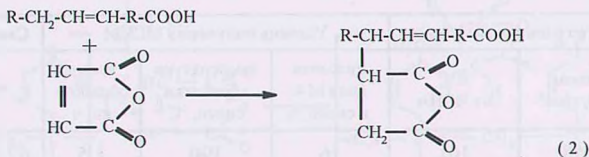
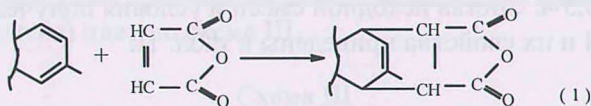
Таблица 11. Условия получения и свойства МСКМ [161]

Образец	Свойство канифольных масел		Условия получения МСКМ			Свойство МСКМ	
	удельная масса, г/см ³	КЧ, мг КОН/г	массовая доля МА в смеси, %	температура обработки смеси, °С	время обработки, ч	T_p , °С	КЧ, мг КОН/г
1	1,058	101	16	190	2,5	67,5	196
2	1,042	93	18	195	3,0	69,0	187
3	1,050	97	21	200	2,75	72,2	189
4	1,058	101	17	185	2,5	62,5	198
5	1,042	93	19	205	2,5	63,9	185
6	1,050	97	20	195	2,0	64,3	190
7	1,042	93	15	195	2,5	59,3	182
8	1,058	101	22	195	2,5	72,4	210
9	1,042	93	18	195	2,5	64,8	184

Предложенный способ позволяет произвести продукт с выходом 95–96% и $T_p = 67–72$ °С, снизить стоимость МСКМ за счет использования в качестве терпеносодержащего продукта отхода лесохимической промышленности (канифольное масло), получить высококачественный продукт для замены дорогостоящей и дефицитной Кн в рецептурах композиционных составах (флюс, СОЖ, сургуч) [163–165].

Механизм взаимодействия МА с компонентами канифольного масла приведен в работе [161] и протекает по схеме IV. При образовании МСКМ наиболее вероятны три типа взаимодействия МА с компонентами канифольного масла с получением аддукта Дильса–Альдера (1), ангидридов 2-алкилянтарной кислоты (2), продуктов присоединения МА путем замещения атома водорода метиленовой группы терпена, который мигрирует к углеродному атому малеинового ангидрида (3) и эфиров (4).

Схема IV



Терпеновые углеводороды канифольного масла и их кислородпроизводные с сопряженными двойными связями, а также смоляные кислоты абиетинового типа и жирные кислоты канифольного масла, имеющие сопряженные двойные связи, реагируют с МА с образованием аддуктов Дильса–Альдера. Жирные кислоты, не имеющие сопряженных двойных связей, реагируют с МА с образованием ангидридов 2-алкилантарной кислоты. Терпеноиды, не способные образовывать сопряженные двойные связи в результате изомеризации или диспропорционирования, образуют МСКМ путем присоединения МА при замещении атома водорода метиленовой группы терпена [161].

С целью повышения консервирующих свойств флюса и исключения процесса расконсервации печатных плат перед пайкой авторами [163] была разработана рецептура консервирующего флюса на основе канифольного масла от производства эфиров Кн, модифи-

цированного МА и бромформом. Предлагаемый состав консервирующего флюса не оказывает коррозионного действия на медную поверхность и обладает сравнительно высокой активностью.

Канифольные масла могут быть использованы для получения основы смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) для обработки металлов [164]. Такую основу получали путем обработки канифольных масел МА при 220 ± 5 °С в течение 4 ч с последующим омылением полученного продукта водным раствором смеси моноэтаноламина (мыло МКМ-1) или триэтаноламина (мыло МКМ-2) и гидроокиси натрия в их молярном соотношении 1 : 1 и дальнейшей обработкой этих мыл при 110–120 °С в течение 20 мин.

Для опечатывания пакетов, бандеролей, посылок, помещений и т. п. используют сургуч, представляющий собой продукт сплавления Кн с пластификатором, наполнителем и красителем. Недостатком сургуча являются его невысокая термостойкость и прилипание к металлической печати. С целью снижения стоимости и улучшения эксплуатационных свойств была разработана рецептура сургуча [165], содержащая вместо Кн МСКМ, полученную из канифольных масел. МСКМ производили путем обработки канифольных масел МА (22 мас. %) при 200 ± 3 °С в течение 2,5 ч с отгонкой летучих компонентов в конце процесса в течение 20–25 мин при остаточном давлении 70 кПа. Сургуч на основе МСКМ из канифольных масел обладает большей прочностью, чем сургуч на основе Кн.

7. Сравнительная оценка физико-химических свойств терпеноидномалеиновых аддуктов

В табл. 12 приведены физико-химические свойства рассмотренных терпеноидномалеиновых аддуктов в сравнении с аналогичными характеристиками традиционной живичной канифоли.

Как видно из табл. 12, предложенные ТДМА по своим физико-химическим свойствам значительно превосходят канифоль. Использование ТДМА в рецептурах композиционных составах вместо Кн в силу своих высоких физико-химических свойств может дать значительный эффект в усилении эксплуатационных свойств последних и позволяет экономить канифоль. Данные таблицы пока-

зывают, что из всех рассматриваемых аддуктов по своим физико-химическим свойствам наиболее предпочтительны КМА, КТМА и ТМА. Наиболее термостойким, обладающим высокими T_p^* и ρ_v^{110} является КМА.

Таблица 12. Физико-химические свойства терпеноидномалеиновых аддуктов

Продукт	T_p^* , °C	КЧ, мг КОН/г	v^{20} , сСт	$\rho_v^{110,10-12}$, Ом·см	T_d^{cp} , °C
Живичная канифоль	65,0	165,0	14,6	1-1,5	200
МПК	T_{max} 223-228	265-290	-	-	-
КМА	$T_{max} > 135$	263,0	190,8	10-12	285
ТМА	60-80	320,0	19,6	0,1	-
КТМА	65-90	268-272	142,2	0,2-0,4	198
МАП	72,0	47,0	-	-	-
МАКМ	67-72	185-210	-	-	210

Примечание. ρ_v^{110} - удельное объемное электрическое сопротивление; T_d^{cp} - температура деструкции по усредненным данным ДТГ и ДТА.

8. Технология получения терпеноидномалеиновых смол

Проведенный литературный поиск позволяет предложить схему получения КМА, ТМС, МАП, МСКМ и КТМС (с использованием живичного, экстракционного и сульфатного скипидара) применительно к канифольно-терпентинному производству. На рис. 1 приведена схема получения ТДМС в общей схеме переработки сосновой живицы на канифоль и скипидар. Как видно из рисунка, например, при производстве КТМС, так же как и живичной канифоли, используют терпентин, который получают растворением сосновой живицы в оборотном живичном скипидаре.

Если же исключить из схемы стадию уваривания терпентина на канифоль и скипидар, то использование способов [135, 140] станет невозможным из-за отсутствия оборотного скипидара. Поэтому получение КТМС по способам [135, 140] возможно только при функционировании всей технологической схемы производства. Для того чтобы наладить производство КТМС, не нарушив технологическо-

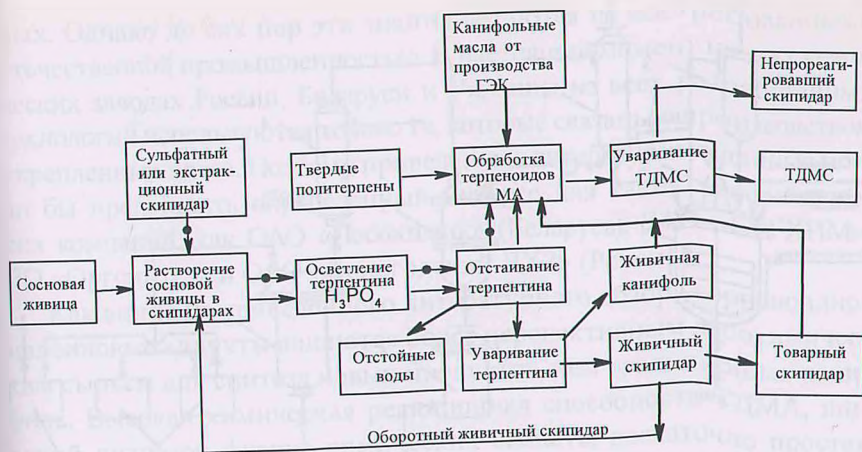


Рис. 1. Схема получения ТДМС в общей схеме переработки сосновой живицы на канифоль и скипидар (→ – получение ТДМС с использованием живичного скипидара; ↔ – получение ТДМС с использованием экстракционного или сульфатного скипидара)

го процесса переработки терпентина на канифоль и скипидар (см. рис. 1), целесообразно для растворения сосновой живицы использовать также экстракционный и сульфатный скипидары [14].

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

На основе экспериментальных данных была разработана технология получения ТДМС. На рис. 2 представлена технологическая схема получения ТДМС. В реактор 1 загружается расчетное количество терпеноидного сырья (которое нагревают до 60–80 °С). Затем через люк загружают МА. Люк закрывают, содержимое реактора подогревают до 100–130 °С и включают мешалку. После этого нагрев прекращают, так как реакция смесь разогревается за счет экзотермической реакции взаимодействия компонентов расплава

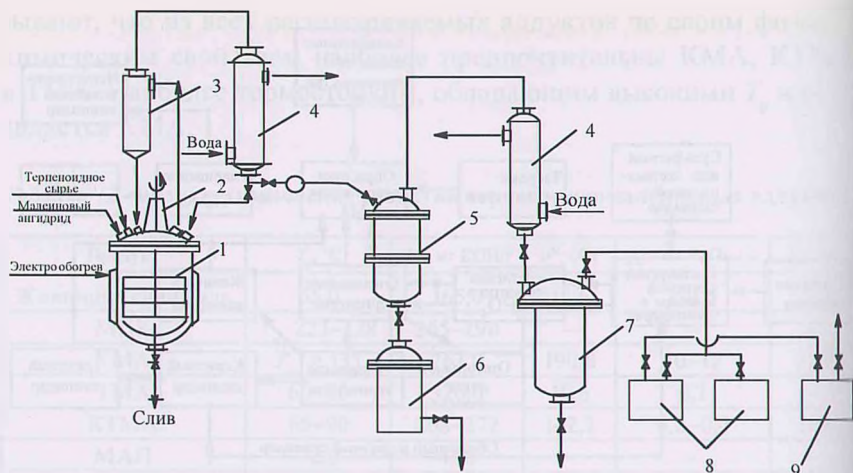


Рис. 2. Технологическая схема получения терпеноидномалеиновых смол: 1 – реактор; 2 – мешалка; 3 – сепаратор; 4 – холодильник; 5 – вакуум-приемник; 6 – сборник непрореагировавшего скипидара; 7 – вакуум-рессивер; 8 – вакуум-насос; 9 – брызгоуловитель

с МА. С прекращением повышения температуры реакционной смеси начинают ее нагрев до $160-190 \pm 5^\circ\text{C}$.

При достижении температуры $190 \pm 5^\circ\text{C}$ и постоянном перемешивании реакцию ведут в течение 8–9 ч. При этом образующиеся пары скипидара поступают в сепаратор 3, где частично конденсируются и возвращаются в реактор, несконденсировавшиеся пары из сепаратора направляются в холодильник 4, а из него конденсат поступает обратно в реактор. По окончании реакции обогрев реактора отключают, вакуум-насосом 8 в системе создают вакуум 0,05–0,08 МПа (400–600 мм рт. ст.) и производят отгонку непрореагировавшего скипидара и МА в течение 45 мин. Скипидар и МА через вакуум-приемник 5 поступают в сборник скипидара 6. После отгонки производят отбор пробы ТДМС на соответствие ее требованиям ТУ. Готовый продукт сливают в тару.

Таким образом, как показали проведенные исследования, лесохимики прошлого века наработаны бесценные знания по получению, исследованию свойств и применению ТДМА и их производ-

ных. Однако до сих пор эти знания остаются не востребованными отечественной промышленностью. В настоящий момент на лесохимических заводах России, Беларуси и Украины из всех разработанных технологий используются только те, которые связаны с производством укрепленных клеев. Поэтому приведенные литературные данные могли бы представить определенный интерес для таких лесохимических компаний, как ОАО «Лесохимик» (Беларусь), ЗАО «ОРГХИМ», ПО «Оргсинтез» и ОАО «Вологодский ЛХЗ» (Россия).

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

Научно-технический прогресс XXI в. уже не сможет быть удовлетворен тем ассортиментом лесохимической продукции, который в настоящий момент вырабатывают канифольно-терпентинные и целлюлозно-бумажные производства. Поэтому, на наш взгляд, терпеноидномалеиновые аддукты должны найти широкое применение.

В странах СНГ исследования по созданию новых высокоэффективных терпеноидных продуктов и разработке на их основе композиционных составов со специальными свойствами в настоящее время практически не проводятся, что в будущем отрицательно отразится на таких отраслях науки и техники, как микроэлектроника, радиотехника, электротехника, машиностроение и т. д. В связи с этим все научные исследования и практические работы в области ТДМА целесообразно проводить по трем основным взаимосвязанным направлениям:

- освоение уже имеющихся технологий получения терпеноидномалеиновых аддуктов и их производных;
- разработка новых высокоэффективных продуктов на основе терпеноидномалеиновых аддуктов, обладающих комплексом по-

лезных свойств (диэлектрическими и антисептическими свойствами, термостабильностью и т. д.) и композиционных составов на их основе;

- разработка технологий получения и расширение областей применения композиционных составов.

Заключение

Как видно из литературного обзора, разработан широкий ассортимент терпеноидномалеиновых аддуктов и их производных для различных отраслей промышленности. В зависимости от применяемого сырья и условий получения можно синтезировать аддукты с широким диапазоном физико-механических, электрофизических и других свойств. Наиболее распространенными аддуктами являются малеопимаровая кислота, канифольномалеиновый и терпеномалеиновый аддукты.

Высокие физико-химические свойства и возможность производства терпеноидномалеиновых продуктов на лесохимических предприятиях СНГ открывают широкие перспективы для разработки и производства на их основе новых композиционных составов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Литература

1. Зандерман В. Природные смолы, скипидары, талловое масло. — М.: Леспром-сть, 1964. — 576 с.
2. Шампетье Г., Рабатэ Г. Химия лаков, красок и пигментов. — М.: Госхимиздат, 1960. — Т. 1. — 584 с.
3. Ruzicka L., Bacon // J. Soc. Chem. Ind. — 1936. — Vol. 55. — P. 546. .
4. Ruzicka L., Bacon // Helv. Chim. Acta. — 1937. — Vol. 20. — P.1542.
5. Wienhaus, Sandermann // Ber. — 1936. — Vol. 69. — P. 2202.
6. Арбузов Б. А. // ЖОХ. — 1932. — Т. 2. — С. 806.
7. Ruzicka L., Ankermist, Frank // Helv. Chim. Acta. — 1932. — Vol. 15. — P. 1289.
8. Ruzicka L., Lawrence W. // Helv. Chim. Acta. — 1940. — Vol. 23. — P. 1357.
9. Ruzicka L., Kaufmann S. // Helv. Chim. Acta. — 1940. — Vol. 23. — P. 1346.
10. Herz Werner, Ligon Robert C., Kanno Hideo et al. // Org. Chem. — 1970. — Vol. 10. — P. 3338.
11. Dupont G. Buell // Sos. Chim. — 1921. — Vol. 29. — P. 726.
12. Palkin S., Harris T. N. // J. Am. Chem. Soc. — 1935. — Vol. 56. — P. 1934.

13. Lombard R., Rotovic C. R. // Hebd. Seances Acad. Sci. – 1954. – Vol. 238. – P. 1670.
14. Brus G. // Point. pigm. Vern. – 1952. – Vol. 28, N 12. – P. 865.
15. Архипов М. И., Потапов А. С. // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технология. – 1967. – Т. 10, № 5. – С. 578.
16. Архипов М. И., Потапов А. С. // Изв. вузов СССР. Химия и хит. технология. – 1967. Т. 10. – С. 693.
17. Архипов М. И., Потапов А. С. // Изв. вузов СССР. Химия и хим.технология. – 1967. – № 6. – С. 698.
18. Fleck. U. S. P. 2359980.
19. Brus G., Legendre P., Nioll G. // Peint. pigm. Vern. – 1952. – Vol. 28, N 10. – P. 690.
20. Patton // Nav. Stor. Rev. – 1951.– Vol. 60, N 13. – P. 22; 1958. – Vol. 67, N 10, – P. 13.
21. Способ получения малеопимаровой кислоты: а. с. СССР 113132, МКИ С 09 F 1/04.
22. Смирнова Е. Б., Падерни В. Я. К вопросу получения малеопимаровой кислоты // Синтетические продукты из канифоли и скипидара: Тр. Всесоюз. науч.-техн. совещания по вопросам синтеза новых продуктов на основе канифоли и скипидара. – Минск, Наука и техника, 1964. – С. 77–82.
23. Новые продукты на основе живицы и канифоли. – М.: ЦНИЛХИ, 1969. – С. 69.
24. Способ получения аддукта: а.с. СССР 235046, МКИ. С 09 F 1/04.
25. Улучшенный способ переработки сосновой живицы с одновременным получением скипидара, малеопимаровой кислоты и клея для проклейки бумаги: пат. 1508377 Франция. С 09 f.
26. Смирнова Е. Б. // Гидролизная и лесохимическая промышленность. – 1970. – № 6. – С. 7–8.
27. Fowler W. // Organic Chemical Bulletin. – 1954. – N 3. – P. 26.
28. Calnish A. //Abstract Bulletin of The Institute of Paper Chemistry . – 1967. – Vol. 38, N 3. – P. 354–356.
29. Способ получения клея: а.с. СССР 181644, МКИ С 09 J 3/14.
30. Калвиньш А. И., Свикле Д. Я. // Бумажная промышленность . – 1966. – № 5. – С. 4–5.
31. Калвиньш А. И., Свикле Д. Я., Зандерсон Я. Г. // Гидролизная и лесохимическая промышленность. – 1967. – № 3. – С. 25–26.
32. Kennon F. // Ind. Eng. Chem. – 1949. – Vol. 41. – P. 1296.
33. Lawrence R. U. S. P. 2465888.
34. Feldon M. // Ind. Eng. Chem. – 1952. – Vol. 44. – P. 1662.
35. Graaf M. M. // J. Am. Chem. Soc. – 1946. – Vol. 68. – P.1937.
36. Graaf M. M. U. S. P. 2467126.
37. Weiss, Gevarret // Международный лакокрасочный конгресс. – 1947. – С. 84.
38. Brus G. // Peint. pigm. Vern.1952. – Vol. 28, N 12. – P. 865–870.

39. Свикле Д. Я., Прикуле А. Я. // Изв. АН ЛатвССР, сер. хим. наук. — 1978. — № 5. — С. 593—596.
40. Калниньш А. И., Зандерсон Я. Г., Свикле Д. Я. // Изв. АН ЛатвССР, сер. хим. наук. — 1979. — № 3. — С. 119.
41. Свикле Д. Я., Калниньш А. И., Прикуле А. Я. // Химия древесины. — 1977. — № 5. — С. 114—115.
42. Производные N-замещенных имидов малеопимаровой кислоты, проявляющие фунгицидную активность и способ их получения: а.с. СССР 543252, МКИ С 07 Д 209/56.
43. Смолы на основе малеопимаровой кислоты и первичных аминов: пат. 3637638 США, МКИ С 09 F 1/04.
44. Полиэфироимиды на основе малеопимаровой кислоты и аминок спиртов: пат. 3554981 США, МПК С 08 g 20/32.
45. Полнимидамиды из восстановленной малеопимаровой кислоты: пат. 3637600 США, МПК С 08 g 20/32.
46. Поли(амидо-имиды) на основе малеопимаровой кислоты и диаминов: пат. 3554982 США, МПК С 08 g 20/32.
47. Способ получения непасыщенных полиэфиров из производных канифоли для образования химически стойких и термостойких покрытий: пат. 66778 ПНР, С 08 g 17/12.
48. Schuller W. H., Lawrence R. V. // J. Chem. Engng Data. — 1967. — Vol. 12, N 2. — P. 287—289.
49. D. R. P. 676485. 1930.
50. Падерни В. Я., Романни Т. А., Смирнова Е. Б., Петровская З. И. // Гидролизная и лесохим. пром-сть. — 1987. — № 2. — С. 14.
51. Калниньш А. И., Сергеева В. Н. // Уч. записки Латвийского ГУ. — 1952. — № 3. — С. 59.
52. Ghosh K. G., Chaudhri K. D., Labdev // J. Sci and Technol. — 1964. — Vol. 2, N 1. — P. 65.
53. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов и способ ее получения: пат. 4211 РБ, МКИ С 10 М 173/02.
54. Рачинский А. В., Репех С. М., Делкова К. К., Кислицина М. Ф. // Межвуз. сб. науч. тр. Сибирск. технолог. ин-та. — 1977. — Т. 8. — С. 155—161.
55. Чудинов С. В., Трофимов А. Н., Узлов Г. А. и др. Справочник лесохимика. — М.: Лесная пром-сть», 1987. — 272 с.
56. Лесохимия и подсочка. — 1972. — № 3. — С. 2.
57. Лесохимия и подсочка. — 1980. — № 3. — С. 14.
58. Siwek K., Reymann-Piechotta // Pr. Inst. technol. drew. — 1979. — Vol. 25, N 3—4. — P. 73—116.
59. Калниньш А. И., Добелис Ю. Я. // Изв. АН ЛатвССР, сер. хим. наук. — 1969. — № 5. — С. 54—57.
60. Добелис Ю. Я. // Синтетические продукты из канифоли и скипидара: Тр. II Всесоюз. науч.-техн. совещания по вопросам получения синтетических

- и модифицированных лесохимических продуктов на основе канифоли и скипидара. — Горький: Волго-Вят. кн. изд-во, 1970. — С. 341–348.
61. Способ получения малеопимаровой кислоты: пат. 1563917 Франция, С 1 С 07.
62. Способ получения малеопимаровой кислоты: пат. 3658891 США, МКИ С 07 с 51/00, С 09 f 1/100.
63. Hovey A., Hodgins T. // Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. — 1940. — Vol. 12. — P. 272.
64. Лесохимия и подсочка. — 1972. — № 3. — С. 13.
65. Colgin K. // Kolophonium Derivate Jordan Ralf. Coating. — 1982. — Vol. 15, N 10. — P. 278–280.
66. Kalinowska-Kawalik A., Taniewski M. // Polimery, tworzywa wielkocząsteczkowe. — 1965. — Vol. 10, N 2. — P. 60–61.
67. Способ получения смолы: пат. 3106550 США, МКИ С 07.
68. Соломенко Н. А., Бараккер А. Б., Горин В. П. // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. — 1971. — № 4. — С. 22–23.
69. Ефименко В. И. // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. — 1966. — № 6. — С. 19–20.
70. American Cyanamid Co. А. Р. 2771464. — 1953.
71. Boyer J. L. // Naval Stores Rev. Intern. Yearbook. — 1957. — P. 18.
72. Способ модификации аддуктов: пат. 1770657 ФРГ, С 08 g 49/02.
73. Sethia G. K. // Paintindia. — 1972. — Vol. 22, N 7. — P. 30–32.
74. Н. Ulrich u. a. А. Р. 2157362. — 1939.
75. Sterling Drug Inc. А. Р. 2461918. — 1945.
76. F. P. 819394. — 1937.
77. E. P. 355281. — 1930.
78. Способ получения хлорированных аддуктов малеинового ангидрида со смоляными кислотами канифоли: пат. 74345 ПНР, С 08 g 17/16.
79. Penczek P. // Polimery-tworz, wielkocząsteczk. — 1975. — Vol. 20, N 8. — P. 371–376.
80. Способ для проклейки бумаги в массе: пат. 63914 СРР, Д 21 II 3/32, С 09 J 3/14.
81. Способ получения водной суспензии канифоли: заявка 55–18744 Япония, МКИ С 09 F 1/04.
82. Водорастворимый клей для проиленовой пленки: пат. 51–160696 Япония, МКИ С 09 J 3/14.
83. Способ получения клея-расплава: пат. 63639 СРР, С 09 J 3/14.
84. Feldon M., McKennon F. L., Lawrence R. V. // Ind. Engng. Chem. — 1952. — Vol. 44. — P. 1662.
85. Mitchell H. L. // Naval Stores Rev. — 1945. — Vol. 55, № 1, 2, 3.
86. Бардышев И. И., Бронникова Г. В. // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. — 1965. — № 8. — С. 11–12.
87. Липкий состав для уничтожения бытовых насекомых: а. с. СССР 733596, МКИ С 09 J 7/04.
88. Краска для флексографической печати на полиуретане: а. с. СССР 711074, МКИ С 09 Д 11/10.

89. **Краска** для глубокой и флексографической печати: а.с. СССР 709655, МКИ С 09 Д 11/10.
90. **Бесцветный** растворитель для композиций печатных красок: пат. 53-27962 Япония, МКИ С 09 J 7/04.
91. **Состав** для крашения натуральной замши: а.с. СССР 2380896, МКИ С 09 J 7/04.
92. **Термоплавкие** композиции для разметки дорожного полотна: пат. 53-12261 Япония, МКИ С 09 J 3/14.
93. **Композиция** для звукопоглощающих покрытий: пат. 54-68839 Япония, МКИ С 08 L 93/04.
94. **Композиция** для звукопоглощающих покрытий: пат. 54-56634 Япония, МКИ С 08 L 93/04.
95. **Чувствительная** к давлению копировальная воспринимающая бумага: пат. 53-45727 Япония, МКИ С 09 L 93/04.
96. **Водорастворимая** печатная краска для бумаги: а.с. СССР 2572064, МКИ С 09 Д 11/10.
97. **Способ** получения терпеномалеинового аддукта: пат. 1882298 США, МКИ С 08 F 122/06.
98. **Способ** получения терпеномалеинового аддукта: пат. 1978598 США, МКИ С 08 F 122/06.
99. **Способ** получения терпеномалеинового аддукта: пат. 1993025-1993030 США, МКИ С 08 F 122/06.
100. **Способ** получения терпеномалеинового аддукта: пат. 1993031-1993037 США, МКИ С 08 F 122/06.
101. **Способ** получения аддукта Дильса-Альдера: пат. 125622 ПНР, МКИ С 09 F 1/04.
102. **Способ** получения отвердителя эпоксидных смол: пат. 129726 Польша, С 08 К 5/10.
103. **Matynia T.** // J. Appl. Polym. Sci. – 1980. – V. 25, N 1. – P. 1-13.
104. **Matynia T.** // Polimery. – 1980. – V. 25, N 6-7. – P. 227-230.
105. **Получение** аддуктов малеинового ангидрида и терпена, содержащего менее 15% диаддукта: пат. 4055576 США, МКИ С 08 F 122/06.
106. **Препрег:** а.с. СССР 1068447, С 08 L 27/24.
107. **Препрег:** а.с. СССР 1062230, С 08 L 27/24.
108. **Проневич А. Н.** Получение, свойства и применение терпеномалеиновых смол: автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Минск, 1999. – 23 с.
109. **Васильев И. А., Ламоткин А. И., Проневич А. Н.** // Тез. докл. Отрасл. конф. молодых специалистов: Молодые лесохимики – ускорению научно-технического прогресса. – Горький, 1988. – С. 11-12.
110. **Способ** получения терпенофенолформальдегидной смолы: а.с. СССР 1851942, МКИ С 08 G 8/30.
111. **Смолистые** малеимиды терпенового ряда и способ их получения: пат. 240015 Франция, МКИ С 07 F 207/44.

112. Способ модификации терпеномалеиновых аддуктов алифатическими диаминами: пат. 4046748 США, МКИ С 08 G 67/04.

113. Смолистые малеимиды терпенового ряда и способ их получения: пат. 4080320 США. МКИ С 07 Д 209/84.

114. Смолистые малеимиды терпенового ряда и способ их получения: заявка Великобритании 1577448, МКИ С 08 G 33/10.

115. Базыльчик В. В. // Сборник рефератов НИР и ОКР. Серия 03. – 1978. – № 28. – С. 28–29.

116. Романина Т. А., Панкова К. В., Шавырин В. С. // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. – 1969. – № 5. – С. 12.

117. Способ получения непредельных олигоэфиров многоатомных спиртов: а. с. СССР 507558. МКИ С 08 g 20/32.

118. Способ получения непредельных олигоэфиров: а.с. СССР 596575, МКИ С 08 g 20/32.

119. Способ получения олигоэфиров глицерина и аддуктов малеиновой и фумаровой кислот с изомеризатами живичного и экстракционного скипидара: а. с. СССР 891635, МКИ С 08 g 20/32.

120. Способ получения отвердителя эпоксидных смол: пат. 142389 Польша, С 08 К 5/10.

121. Клюев А. Ю., Шляшинский Р. Г. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1996. – № 2. – С. 67–70.

122. Композиция для антикоррозионного покрытия: пат. 2017771 РФ, МКИ С 09 Д 5/08.

123. Композиция для антикоррозионного покрытия: пат. 1103 РБ, МКИ С 09 Д 5/08.

124. Монопентахлорфениловый эфир терпеномалеинового аддукта в качестве антисептика для волокнистых материалов: а. с. СССР 677271, МКИ С 07 С 69/657.

125. Способ получения антимикробной и антикоррозионной добавки для пропитки кабелей: а.с. СССР 1807051, МКИ С 07 Д 209/48.

126. Шляшинский Р. Г., Клюев А. Ю., Эрдман А. А., Прокопчук Н. Р. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1998. – № 1. – С. 76–82.

127. Клюев А. Ю., Шляшинский Р. Г., Прокопчук Н. Р. // ЖПХ. – 1999. – Т. 72, вып. 5. – С. 819–822.

128. Shlyashinsky R. G., Klyuev A. Y., Prokopchuk N. R. // Russian Polymer News. 2002. – Vol. 7, N 3. – P. 47–56.

129. Способ получения лаковой смолы: пат. 2028355 РФ, МКИ С 09 F 1/04.

130. Клюев А. Ю., Шляшинский Р. Г., Прокопчук Н. Р. // ЖПХ. – 1997. – Т. 70, вып. 4. – С. 656–660.

131. Shlyashinsky R. G., Klyuev A. Y., Prokopchuk N. R. // Journal of the Balkan Tribological Association. – 2002. – Vol. 8, N 4. – P. 269–282.

132. Мебельный лак: а.с. СССР 187194, МПК С 09 f, С 09 d.

133. Мебельный лак: а.с. СССР 197060, МПК С 09 f, С 09 d.

134. Гусаков В. Н., Мастюков А. Е., Ширкаева Н. П. и др. // Гидролиз и лесохим. пром-сть. – 1970. – № 7. – С. 25–27.
135. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы: пат. 672 РБ, МКИ С1, С 09 F 1/04.
136. Клюев А. Ю., Шляшинский Р. Г., Стромский А. С. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1995. – № 3. – С. 101–106.
137. Клюев А. Ю., Шляшинский Р. Г. // Тез. докл. 15-го Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Минск, 1993. – Т. 3. – С. 415.
138. Клюев А. Ю., Шляшинский Р. Г. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1995. – № 4. – С. 96–101.
139. Клюев А. Ю., Шляшинский Р. Г., Титов А. И., Антонович И. В. // ЖПХ. – 1997. – Т. 70, вып. 12. – С. 2056–2060.
140. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы: пат. 2105781 РФ, МКИ С 1, С 09 F 1/04.
141. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы: а. с. СССР 1810368, МКИ С 1, С 09 F 1/04.
142. Клюев Ю. П., Клюев А. Ю., Шляшинский Р. Г., Антонович И. В. // Лесной журн. – 1998. – № 5. – С. 108–116.
143. Клюев А. Ю., Шляшинский Р. Г., Эрдман А. А., Прокопчук Н. Р. // ЖПХ. – 1995. – Т. 68, вып. 6. – С. 997–1001.
144. Уэндлант У. Термические методы анализа. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
145. Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р., Шляшинский Р. Г. // ЖПХ. – 2000. – Т. 73, вып. 2. – С. 313–318.
146. Клюев А. Ю., Шляшинский Р. Г., Прокопчук Н. Р., Шостак Л. М. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2001. – № 1. – С. 84–88.
147. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов: пат. 1715 РБ, МКИ С 10 М 173/02.
148. Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлических сплавов: заявка РБ 20020429, МКИ С 10 М 173/02.
149. Клей–расплав: пат. 1104 РБ, МКИ С 09 J 167/02.
150. Клюев А. Ю., Шляшинский Р. Г., Эрдман А. А., Прокопчук Н. Р. // Лесной журн. – 1998. – № 5. – С. 117–123.
151. Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р., Шляшинский Р. Г. и др. // ЖПХ. – 1998. – Т. 53, вып. 4. – С. 804–810.
152. Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р., Новиков О. А. // Материалы, технологии, инструменты. – 1998. – № 4. – С. 60–64.
153. Клюев А. Ю., Шляшинский Р. Г., Прокопчук Н. Р., Шостак Л. М. // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2000. – № 4. – С. 103–107.
154. Клюев А. Ю., Шляшинский Р. Г., Прокопчук Н. Р., Скаковский Е. Д. // Журн. прикладной химии. – 1999. – Т. 72, вып. 3. – С. 505–509.
155. Освещение канифоли и ее производных: а. с. СССР 617469, МКИ С 09 F 1/02.
156. Способ получения модифицированной канифоли: а. с. СССР 1039943, МКИ С 09 F 1/04.

157. **Флюс**: а.с. СССР 1745478, МКИ С 1 В 23 К 35/363.
158. **Флюс для низкотемпературной пайки**: пат. 2089367 РФ, МКИ С 1 В 23 К 35/363.
159. **Киповский А. Я., Выродов В. А., Большакова Е. Г.** // Химическая технология древесины: Межвуз. сб. науч. тр. – Л.: ЛТА, 1986. – С. 128.
160. **Киповский А. Я., Степанова Г. А., Выродов В. А.** // Гидролиз. и лесохим. пром-сть. – 1990. – № 5. – С. 16–17.
161. **Ударов Б. Г., Мануков Э. Н., Изотова Л. В.** // Весці АН Беларусі. Сер. хім. навук. – 1995. – № 4. – С. 92–96.
162. **Способ получения модифицированных терпеноидов – флюса для низкотемпературной пайки**: а.с. СССР 1726477, МКИ С 07 Д 307/89.
163. **Консервирующий флюс для низкотемпературной пайки**: а. с. СССР 1776525, МКИ В 23 К 35/363.
164. **Смазочно-охлаждающая жидкость для механической обработки металлов**: а.с. СССР 1641870, МКИ С 10 М 173/02.
165. **Почтовый сургуч**: а.с. СССР 1796643, МКИ С 08 L 93/04.