

УДК 676.085.4

А. Ю. Клюев, Н. Р. Прокопчук, Н. А. Мазало
Белорусский государственный технологический университет

**СПОСОБЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИВИЦЫ
СОСНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ (*PINUS SYLVESTRIS L.*)**

В статье обоснована необходимость возрождения подсосного хозяйства и реконструкции существующих канифольно-терпентинных заводов в Республике Беларусь и Российской Федерации. Рассмотрены проблемы эффективного развития отрасли и пути их решения. Описаны новые разработки в области переработки живицы сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris L.*) с использованием различных видов сырья, физических и химических методов: под воздействием высоких температур, острого пара и давления или диенофильных веществ. Приведена схема переработки сосновой живицы непосредственно на местах заготовки и описано устройство для ее реализации.

Рассмотрена усовершенствованная схема глубокой переработки сосновой живицы, которая отражает широкие возможности применения как исходной живичной канифоли и скипидара и производных на их основе, так и совершенно новых продуктов химического синтеза (терпеноидномалеиновых и канифольно-цитраконовых аддуктов и их производных) во многих отраслях промышленности.

Описан способ получения аддукта канифоли и приведена реакция взаимодействия канифоли и цитраконового ангидрида, в том числе с использованием различных каталитических добавок, и показано влияние условий на свойства конечного продукта. Отмечена зависимость состава полученных канифолетерпеномалеиновых аддуктов от глубины модифицирования терпентина состава от 30/70 до 70/30% maleиновым ангидридом.

Ключевые слова: канифоль, сосновая живица, химическое модифицирование, цитраконовый ангидрид, терпеноидномалеиновый аддукт.

Для цитирования: Клюев А. Ю., Прокопчук Н. Р., Мазало Н. А. Способы переработки живицы сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris L.*) // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2023. № 2 (271). С. 26–34. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-4.

A. Yu. Klyuev, N. R. Prokopchuk, N. A. Mazalo
Belarusian State Technological University

METHODS FOR PROCESSING GAIN PINE (*PINUS SYLVESTRIS L.*)

The article substantiates the need to revive the sowing farm and reconstruct the existing rosin-turpentine plants in the Republic of Belarus and the Russian Federation. The problems of effective development of the industry and ways to solve them are considered. A review of the scientific literature on the topic of new developments in the processing of Scotch pine resin *Pinus sylvestris L.* using various types of raw materials, chemical and physical methods: under the influence of high temperatures, live steam and pressure, dienophilic substances. A scheme for the processing of pine resin directly at the harvesting sites is given and a device for its implementation is described.

An improved scheme for the deep processing of pine oleoresin reflects the wide possibilities of using both the original gum rosin and turpentine and derivatives based on them, as well as completely new products of chemical synthesis (terpenoid-maleic and rosin-citracone adducts and their derivatives) in many industries.

A method for obtaining a rosin adduct is described, and the reaction of interaction between rosin and citraconic anhydride, including the use of various catalytic additives, is presented, and the influence of conditions on the properties of the final product is shown. The dependence of the composition of the obtained rosin-terpenomaleic adducts on the depth of modification of turpentine composition from 30/70 to 70/30% with maleic anhydride was noted.

Keywords: rosin, pine resin, chemical modification, citraconic anhydride, terpenoid-maleic adduct.

For citation: Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Mazalo N. A. Methods for processing gain pine (*Pinus sylvestris L.*). *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2023, no. 2 (271), pp. 26–34. DOI: 10.52065/2520-2669-2023-271-2-4 (In Russian).

Введение. В народном хозяйстве стран ЕАЭС используется широкий спектр продуктов, вырабатываемых лесохимической отраслью.

Лесохимические продукты применяются при производстве бумаги, электротехнических изделий, при переработке силивинитовых руд, в медицине,

шинной, резинотехнической, лакокрасочной промышленности и в ряде других областей.

Производство канифольно-скипидарных продуктов занимает ведущее положение в лесохимической промышленности. Сырьем для него служит сосновая живица.

Комплексное и рациональное использование сосны обыкновенной, в том числе ее прижизненная подсочка, является актуальной народно-хозяйственной задачей. Сосна обыкновенная (*Pinus sylvestris* L.) считается одним из основных видов лесного промысла хвойных пород, произрастающих в странах ЕАЭС. Производимая ею сосновая живица представляет собой сложную органическую систему, состоящую из кислородпроизводных дитерпеновых углеводородов – смоляных кислот (абиеинового и пимарового типа) и терпеновых углеводородов (моно- и бициклических).

Главными продуктами переработки сосновой живицы являются канифоль и скипидар.

Мировая практика разработала целый ряд способов добычи и переработки сосновой живицы:

- смолоскипидарное производство (сухая перегонка древесины, сырье – стволочный сосновый осмол, пни);
- канифольно-терпентинное производство (сырье – сосновая живица, полученная при подсочке);
- производство таллового масла, канифоли и скипидара (сырье – сырое сульфатное мыло);
- канифольно-экстракционное производство (сырье – пневый сосновый осмол).

В Российской Федерации и Республике Беларусь из-за больших экономических затрат на растворитель бензин, высокой взрыво- и пожароопасности применяемой технологии и низкого качества получаемых продуктов канифольно-экстракционное производство прекратило свое существование в конце XX в.

В России подсочка леса практически отсутствует, ее продукты заменяются талловыми аналогами.

В настоящее время на территории стран ЕАЭС существует единственное предприятие по переработке сосновой живицы – АО «Лесохимик» в Борисове (Республика Беларусь) – непосредственно из ее скипидарных растворов на канифоль и скипидар.

В Беларуси сосновая живица является основным видом возобновляемого терпеноидного сырья. Наличие в компонентах сосновой живицы карбоксильных групп и систем сопряженных двойных связей делает ее альтернативным сырьем для создания новых функциональных продуктов с комплексом полезных свойств и практически важных и эффективных композиционных составов целевого назначения на их основе.

Однако для эффективного развития канифольно-терпентинного производства необходимо

возрождение подсочного хозяйства и поиск путей применения новых терпеноидных продуктов в различных отраслях промышленности.

Основная часть. Согласно литературным источникам [1, 2], эффективное развитие переработки сосновой живицы (терпентина) на канифоль и скипидар начало развиваться в XIX–XX вв. во Франции, Германии и Северной Америке. Были разработаны аппараты для перегонки основного терпентина, в которых использовались высокая температура, острый пар и вакуум с целью получить чистую канифоль и скипидар.

Химическое взаимодействие левопимаровой кислоты (компонента сосновой живицы) с малеиновым ангидридом (МА) при температуре 30°C и выше позволяет получить малеопимаровую кислоту (МПК), удаляемую из скипидарных растворов сосновой живицы методом декантации, а оставшийся раствор разделить на скипидар и видоизмененную канифоль перегретым острым паром или под вакуумом.

Был разработан способ [3], при котором живицу растворяли в алифатических углеводородах, удаляли сор и воду, связывали малеиновым ангидридом. Полученную МПК отфильтровывали, а остаток перерабатывали в скипидар и канифоль.

Известен способ [4], основанный на растворении смоляных кислот в нефтяных растворителях. Полученный продукт связывали гидроксидом натрия и разлагали уксусной кислотой, обрабатывали МА до получения смеси МПК и раствора, содержащего нефтяные растворители, скипидар и смоляные кислоты. МПК декантировали, растворители разгоняли под вакуумом. В остатке получали видоизмененную канифоль.

Авторами [5, 6] Центрального научно-исследовательского и проектного лесохимического института (ЦНИЛХИ, г. Горький, СССР) был разработан способ комплексной переработки живицы, когда значительная ее часть в виде терпентина обрабатывалась МА, а остаток после декантации МПК направлялся в общий поток живицы в плавилик, при этом учитывали разбавление скипидара до 30–40%-ного содержания в загрузке.

В ЦНИЛХИ также была разработана технология переработки живицы [7], при которой для синтеза МПК использовалось не более 13% всей живицы. Конечными продуктами были малеопимаровая кислота, глицериновый эфир малеинизированной канифоли и скипидар.

В Институте химии древесины Академии наук Латвийской ССР разработан способ приготовления клея непосредственно из живицы [8–11], включающий переработку терпентина.

Предложен способ переработки живицы [12], добытой с сульфитно-бардяным концентратом. Он заключается в том, что на стадии ее плавления для осветления вводят ортофосфорную кислоту,

а для предотвращения образования эмульсии в терпентине в качестве вспомогательных веществ используют соли аминов типа катамина АБ (0,01–1,00% от веса перерабатываемой живицы).

В способе переработки сосновой живицы [13], содержащей лигносульфанаты, путем разбавления ее скипидаром, плавления и осветления ортофосфорной кислотой предложено для предотвращения образования эмульсии терпентина добавлять 40–60%-ный водный раствор полиэтиленполиамины, обработанный избытком бромистого этила (0,05–1,00 вес. ч. на 1 вес. ч. присутствующих в живице лигносульфатов).

В работе [14] приводится способ переработки живицы, включающий ее растворение скипидаром, плавление и осветление ортофосфорной кислотой в присутствии сернистой кислоты или формальдегидом сульфоксилата натрия в количестве 0,05–1,00% от массы живицы при соотношении ортофосфорной кислоты к сернистой или формальдегиду соответственно 0,62 : 1,00 и 12,4 : 1,0. Промывку терпентина осуществляют 0,01–0,10%-ным водным раствором щелочи при жидком модуле (3–5) : 1.

Изобретение [15] отличается тем, что при плавлении дополнительно вводят сернистую кислоту или формальдегид сульфоксилат натрия в количестве 0,05–1,00% от массы живицы, а промывку терпентина осуществляют 0,01–0,10%-ным водным раствором щелочи при жидком модуле (3–5) : 1.

Особенностью еще одного способа переработки живицы [16] является то, что перед увариванием терпентин пропускали через синтетический цеолит типа СаХ при температуре 20–150°C, предварительно обработанный 8–12%-ным раствором ортофосфорной кислоты с последующей сушкой цеолита при 300–350°C.

Сотрудниками Сибирского государственного технологического университета (Красноярск, РФ) предлагается получение полимеров смоляных кислот и терпенов каталитическим путем с использованием терпентина (50 мас. % смоляных кислот + 50 мас. % скипидара) [17, 18]. В качестве катализатора реакции поляризации и изомеризации рекомендуется применять цеолит «Сахаптин» с размером частиц 3–5 мм. Соотношение масс цеолита и скипидара равно 0,3 : 1,0. Синтез проводили 3–6 ч при температуре 150–160°C.

Альтернативный способ переработки сосновой живицы [19] – сверхкритическая экстракция диоксидом углерода. Опилки или монолит древесины сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) обрабатываются диоксидом углерода при давлении 50 МПа и температуре до 100°C. Дозировка диоксида в процессе экстракции составляет от 20 до 100 кг на 1 кг сырья при продолжительности процесса 240 мин. Продукты – порошкообразная

канифоль и живичный экстракт с суммарным выходом 25% от веса канифоли.

При финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Архангельской области в рамках научного проекта № 16-12-29003 «Экономическое обоснование восстановления заготовки живицы в объемах промышленной подсосочки в контексте обеспечения устойчивости развития лесов Архангельской области» сотрудником Северного (Арктического) федерального университета имени М. В. Ломоносова (САФУ, Архангельск, РФ) А. И. Горкиным была разработана и прошла положительные испытания пилотная установка по переработке сосновой живицы непосредственно на местах добычи [20].

С переходом российской экономики к рыночным отношениям промышленная заготовка сосновой живицы в Российской Федерации практически прекратилась из-за падения спроса на живичную канифоль российского производства, замены ее более дешевым импортным аналогом китайского производства, перехода на талловую канифоль, получаемую при варке целлюлозы на целлюлозно-бумажных предприятиях, а также из-за отсутствия высокоэффективных разработок вторичных продуктов на основе живичной канифоли для совершенно новых отраслей промышленности [20].

Для восстановления подсосочки сосны необходимо выполнение следующих условий:

- 1) создание производственных мощностей по переработке живицы на местах ее добычи;
- 2) вовлечение в процесс заготовки лесных участков, находящихся в аренде по другим видам лесопользования;
- 3) создание логистических схем для реализации живицы и продуктов ее переработки [20].

Технологический процесс переработки живицы схематично изображен на рис. 1.

Новизна технологической схемы заключается в использовании устройства, состоящего из двух плоских нагреваемых поверхностей и холодильной установки. На одной поверхности (в плавильнике) происходит плавление живицы, на другой поверхности (в канифольварочной части) в зависимости от температуры нагрева отгоняются летучие терпеновые углеводороды, при охлаждении которых в холодильной установке образуется скипидар. Не обладающие летучими свойствами смоляные кислоты образуют канифоль. Чтобы упростить технологический процесс, плавление и перегонку живицы осуществляют не за счет перегретого пара, а за счет контакта живицы с поверхностью, нагреваемой тепловыми электрическими нагревателями. Вода отделяется от живицы путем ее испарения с нагреваемых поверхностей. Очистку живицы от примесей

проводят в две стадии. На первой стадии ее очищают от органических примесей, что происходит фильтрационным способом при перетекании живицы с поверхности, на которой осуществляется плавление, на поверхность, где происходит окончательная переработка живицы. В качестве фильтрационного элемента используется мелкая сетка, изготовленная из меди или нержавеющей стали.

На второй стадии расплавленная канифоль очищается от минеральных примесей путем фильтрации через плотную бязевую ткань. Важным фактором для получения качественной канифоли является температура нагреваемых поверхностей. В ходе эксперимента установлено, что температура нагреваемых поверхностей должна составлять: в плавильнике – 100°C, в канифолеварочной части – 180°C [20].

Опытным путем установлено, что толщина слоя живицы не должна превышать 1 см, при этом продолжительность процесса варки канифоли составляет 20 мин.

Одним из перспективных направлений переработки сосновой живицы является глубокое и исчерпывающее модифицирование ее компонентов диенофильными веществами (в частности, малеиновым и цитраконовым ангидридами), которые позволяют при переработке терпентина получать продукты, по своим физико-химическим свойствам значительно превосходящие стандартные канифоль и скипидар.

Терпеноидномалеиновые аддукты (ТДМА) являются сложными многокомпонентными смесями, состав которых определяется видом сырья и условиями его получения. Исследовали возможность анализа методом ЯМР-спектроскопии группового состава ТДМА: канифолетерпеномалеиновый аддукт (КТМА), канифолетерпеностирольномалеиновый аддукт (КТСМА), канифольномалеиновый аддукт, модифицированный олеиновой кислотой (ОКМА), канифольномалеиновый аддукт (КМА) и терпеномалеиновый аддукт (ТМА).

Для синтеза аддуктов использовали терпентин, стирол, сосновую живичную канифоль, малеиновый ангидрид, олеиновую кислоту и живичный скипидар. Синтез проводили при температуре $((170-195) \pm 2)^\circ\text{C}$ в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным и прямым холодильниками, термометром и помещенной в песчаную баню. Полученные аддукты – твердые стекловидные вещества светло-желтого цвета. Используя экспериментальные и расчетные данные, установлен состав полученных аддуктов.

Так, отмечены следующие закономерности. С увеличением глубины модифицирования терпентина состава от 30/70 до 70/30% МА наблюдаются значительные изменения составов полученных КТМА. Так, содержание малеопимаровой кислоты возрастает с 24,3 до 51,9%, смеси смоляных кислот – с 5,7 до 18,1%, в том числе дегидроабетиновой – с 2,0 до 3,7%, изопимаровой – с 1,2 до 6,2%, пимаровой – с 1,4 до 7,4%. В смеси присутствуют кислоты неустановленного состава (0,8–1,1%). Содержание ТМА снижается с 70 до 30%.

На основе КТМА получен ряд новых продуктов (амиды, имиды, сложные эфиры, резинаты), которые могут найти применение в промышленности.

В табл. 1 приведены условия получения и физико-химические свойства новых малеиновых аддуктов [21].

Для синтеза ТМА использовали скипидар и малеиновый ангидрид в соотношении 1 : 0,72 мас. %. Исходным веществом для синтеза ОКМА была смесь канифоли, малеинового аддукта и олеиновой кислоты в соотношении 1 : 0,3 : (0,03–0,05) мас. %, для синтеза КТСМА – смесь терпентина, стирола и малеинового ангидрида.

Как видно из табл. 1, по своим физико-химическим свойствам более предпочтительны для синтеза новых продуктов аддукты КТМА, КМА, ОКМА и КТСМА (95/5–40/60%) по сравнению с сосновой живичной канифолью.

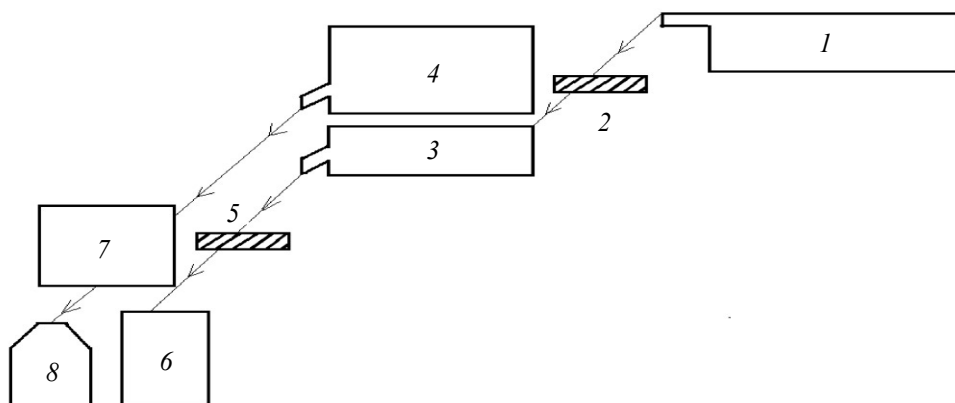


Рис. 1. Схема технологического процесса переработки сосновой живицы:
1 – плавильник; 2 – фильтр очистки живицы; 3 – канифолеварочное устройство; 4 – холодильник;
5 – фильтр очистки канифоли; 6 – тара для канифоли; 7 – флорентина; 8 – тара для скипидара

Таблица 1

Физико-химические свойства аддуктов ТДМА ($T_p = 170-195^\circ\text{C}$, $\tau = 8-9$ ч)

Образец	Температура размягчения, $^\circ\text{C}$	Кислотное число, мг КОН/г	ν^{20} , сСт	Выход, %
ТМА*	54,0	312,0	45,2	94,1
КТМА _{30/70}	67,3	277,4	77,8	88,0
КТМА _{40/60}	69,0	274,6	103,8	89,0
КТМА _{50/50}	70,3	273,0	123,0	90,0
КТМА _{60/40}	72,8	272,0	142,2	91,8
КТМА _{70/30}	78,1	267,1	158,6	93,0
КМА**	135,0	265,0	177,8	99,0
КТСМА _{95/5} ***	84,0	276,0	–	93,6
КТСМА _{90/10} ***	88,0	280,0	–	94,0
КТСМА _{80/20} ***	93,0	288,0	–	95,0
КТСМА _{70/30} ***	97,0	296,0	–	96,0
КТСМА _{60/40} ***	100,0	304,0	–	97,0
КТСМА _{50/50} ***	105,0	312,0	–	98,0
КТСМА _{40/60} ***	108,0	320,0	–	98,0
ОКМА	128,0	271,0	–	99,0
СЖК	65,0	165,0	15,6	–

* Использован катализатор P_2O_5 (0,15 мас. %).

** Промышленный аддукт КМА. Исходными веществами для синтеза КМА были смесь канифоли и малеинового ангидрида.

*** Нижний индекс показывает соотношение содержания в реакционной смеси терпентина и стирола (мас. %).

Вторым не менее важным и промышленно доступным диенофильным веществом, значительно повышающим физико-химические свойства канифоли и не требующим специального технологического оборудования при ее модификации, является цитраконовый ангидрид (итаконовая кислота).

Поэтому в Институте химии новых материалов НАН Беларуси (ИХНМ НАН Беларуси) был разработан способ получения [22] и изучено взаимодействие [23] канифоли и цитраконового ангидрида при $(180 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 4–8 ч, в том числе с использованием каталитических добавок H_2SO_4 (0,5 мас. %), MgCl_2 (1 мас. %), AlCl_3 (1 мас. %), FeCl_3 (1 мас. %), и определено влияние условий реакции (температура, катализатор) на свойства реакционного продукта.

Используя методы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и спектроскопии ЯМР ^1H , было установлено, что в результате взаимопревращения смоляных кислот абиетинового типа (абиетиновой 1, неоабиетиновой 2, паллустровой 3) в левопимаровую кислоту 4, которая необратимо вступает в реакцию Дильса – Альдера, происходит образование аддуктов канифоли и цитраконового ангидрида (КЦА), содержащих до ~70% цитраконопимаровой кислоты (ЦПК) (преимущественно соединения 5а, 5б на рис. 2), а также дегидроабиетиновую, пимаровую и изопимаровую кислоты.

Условия получения аддуктов КЦА и их свойства приведены в табл. 2.

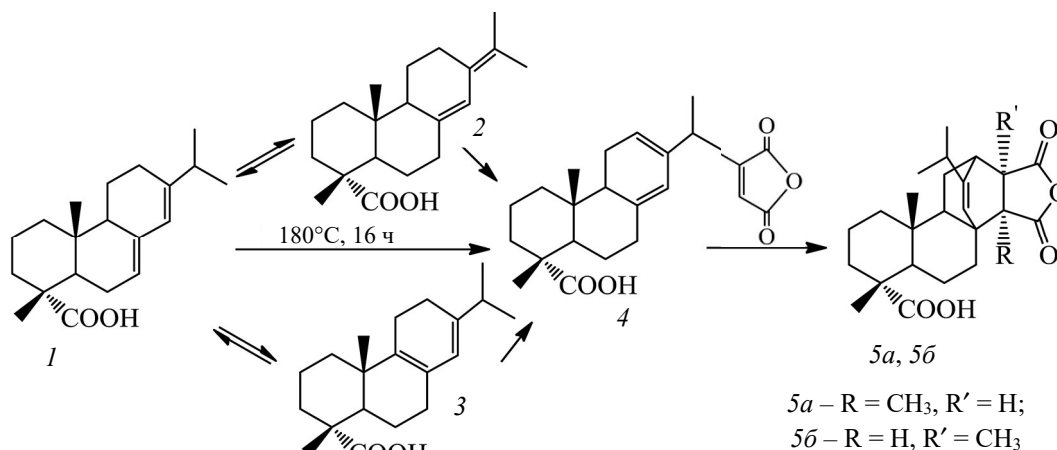


Рис. 2. Схема реакции смоляных кислот канифоли и цитраконового ангидрида

Таблица 2
Условия получения аддуктов КЦА ($T_p = 180^\circ\text{C}$)

Катализатор	Время реакции, ч	Свойства аддуктов	
		температура размягчения, $^\circ\text{C}$	кислотное число, мг КОН/г
–	4	70–74	245,0
–	8	98–103	266,6
0,5% H_2SO_4	4	70–75	265,3
0,5% H_2SO_4	8	83–86	269,3
1% H_2SO_4	4	74–76	267,7
1% H_2SO_4	8	88–91	276,3
2% H_2SO_4	4	76–85	265,3
2% H_2SO_4	8	88–97	279,3
1% MgCl_2	4	73–77	265,3
1% MgCl_2	8	89–92	269,3
1% AlCl_3	4	72–74	251,8
1% AlCl_3	8	92–95	261,0

На рис. 3 показана схема переработки сосновой живицы и ее применение в разных отраслях промышленности и сельском хозяйстве стран ЕАЭС.

Как видно из рис. 3, при переработке сосновой живицы получаемые из нее исходная живичная канифоль, скипидар и их производные находят широкое применение в резиновой, шинной, лакокрасочной, фармакологической, бытовой, радио- и электротехнической, текстильной, пищевой промышленности, в полимерной и мыловаренной отраслях, в сельском хозяйстве, являются ингредиентами антисептических составов, лекарственных препаратов, термоотверждаемых композиций, составов точного литья. Скипидар (используется преимущественно как растворитель) и его производные в виде аддуктов ТМА могут применяться в качестве отвердителя эпоксидных смол.

Модифицированная канифоль используется при изготовлении силовых кабелей подземной прокладки и как исходное вещество для производства эфиров канифоли, диспропорционированной и гидратированной канифоли, амидов, канифольно-малеиновых аддуктов.

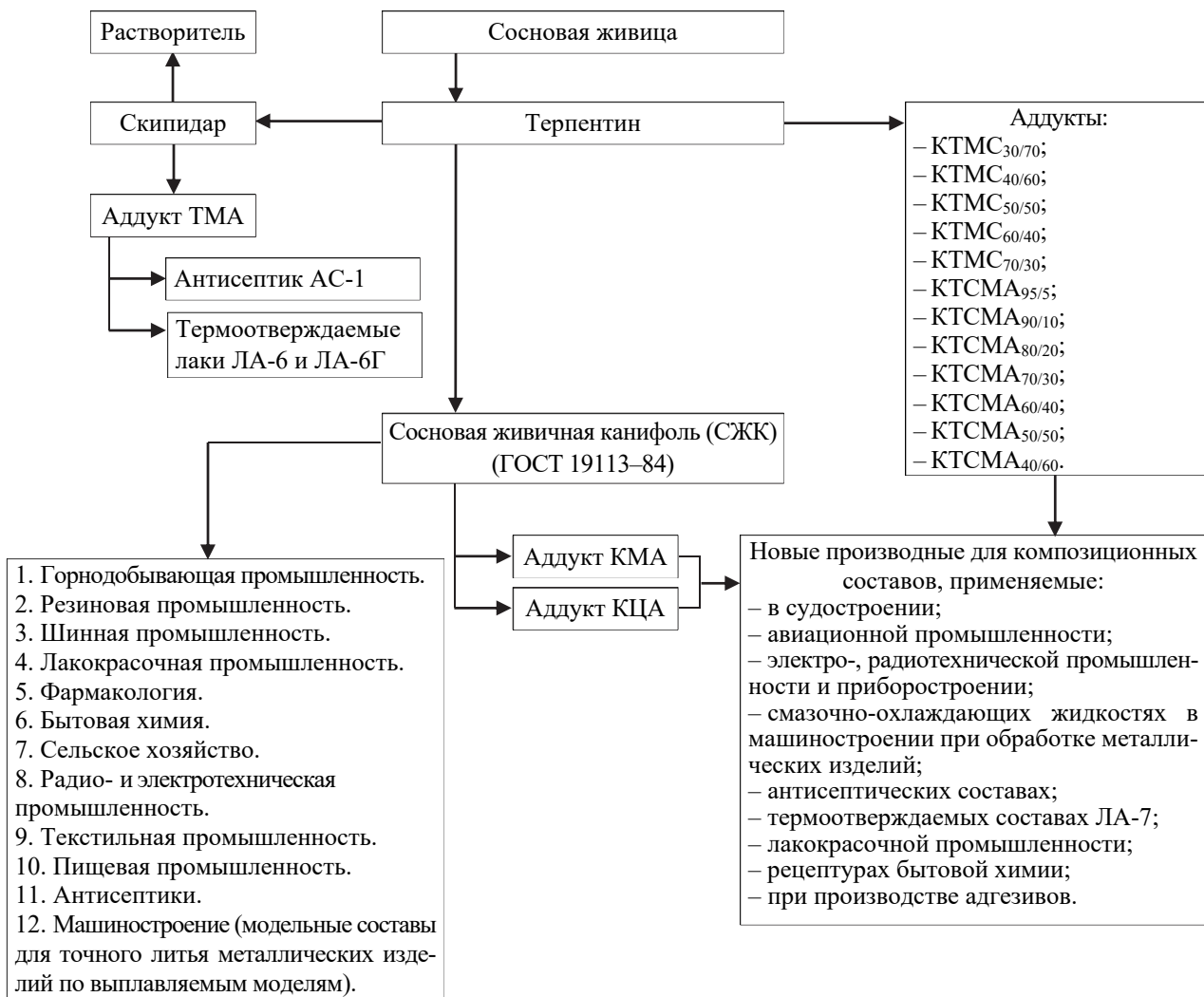


Рис. 3. Схема использования продуктов переработки сосновой живицы в различных отраслях промышленности стран ЕАЭС

Новые высокоэффективные заменители канифоли, такие как КТМА_{30/70}–КТМА_{70/30}, КТСМА_{95/5}–КТСМА_{40/60}, ОКМА, КМА, ТМА, ждут своего применения в новых отраслях промышленности. Поскольку живичная канифоль и скипидар являются продуктами наиболее высокого качества, то совершенно необходимо развитие отечественного подсобного хозяйства – одной из важнейших отраслей лесохимии.

Заключение. В литературном обзоре приведены физические и химические способы переработки сосновой живицы (терпентина). Первые включают высокую температуру, острый пар и давление, вторые позволяют при высоких температурах и использовании диенофильных веществ получать продукты с более высоким кислотным числом и температурой размягчения.

Как видно из приведенной усовершенствованной схемы глубокой переработки сосновой живицы, представлен широкий спектр как традиционных, известных, так и новых продуктов: исходной живичной канифоли и скипидара, производных на их основе, терпеноидномалеиновых и кани-

фольно-цитраконовых аддуктов и их производных. Традиционные продукты успешно применяются в различных отраслях промышленности. Новые же более эффективные продукты и их производные в будущем также могут быть более востребованы в различных композиционных составах целевого назначения.

Страны ЕАЭС, обладающие самой большой площадью хвойных лесов, мощной коммуникационной транспортной сетью и водными путями, имеющие исключительно благоприятные условия для развития канифольно-терпентинного производства, вынуждены до сих пор импортировать лесохимические продукты. В связи с этим актуальными становятся возрождение подсобного хозяйства и реконструкция канифольно-терпентинных заводов, создание совершенно новых высокоэффективных продуктов.

Материалы статей [22, 23] предоставлены ведущими научными сотрудниками ИХНМ НАН Беларуси кандидатами химических наук Беем М. П., Ювченко А. П., научным сотрудником Пучковой Н. В.

Список литературы

1. Ногин К. И. Живица, ее добывание и переработка. Л.: Науч. хим.-техн. изд-во Всехимпром ВСНХ СССР, 1930. 205 с.
2. Зандерман В. Природные смолы, скипидары, талловое масло. М.: Лесная пром-сть, 1964. 576 с.
3. Process for refining pine oleoresin: pat. US 2359980 / E. E. Fleck. Publ. date 10.10.1944.
4. Brus G., Legendre P., Nioll G. New methods of fractionation of oleoresins // Peintures, Pigments Vernis. 1952. Vol. 28, no. 10. P. 690.
5. Способ комплексной переработки сосновой живицы: а. с. SU 113132 / А. Г. Соколов. Оpubл. 01.01.1958.
6. Смирнова Е. Б., Падерин В. Я. К вопросу получения малеопимаровой кислоты // Синтетические продукты из канифоли и скипидара. М.: Наука и техника, 1964. С. 77–82.
7. Смирнова Е. Б. Синтетические продукты на основе смоляных кислот сосновой живицы // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1970. № 6. С. 7–8.
8. Kalnins A. Glue preparation process // Abstract Bulletin of the Institute of Paper Chemistry. 1967. Vol. 38, no. 3. P. 354–356.
9. Способ получения клея: а. с. SU 181644 / А. И. Калниньш, Д. Я. Свикле, Я. Г. Зандерсон. Оpubл. 21.04.1966.
10. Клей из живицы для проклейки бумаги / А. И. Калниньш [и др.] // Бумажная промышленность. 1966. № 5. С. 4–5.
11. Способ получения из живицы клея для проклейки бумаги / А. И. Калниньш [и др.] // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1967. № 3. С. 25–26.
12. Способ переработки живицы, содержащей лигносульфонаты: а. с. SU 546635 / П. П. Поляков, А. М. Чашин, Е. Б. Смирнова, В. С. Емельянов, В. Я. Падерин, А. И. Седельников, Г. В. Бронникова, А. А. Радюшин, В. Н. Федорышин, Ю. Д. Гохман, Ф. К. Сикорский. Оpubл. 15.02.1977.
13. Способ переработки живицы, содержащей лигносульфонаты: а. с. SU 910711 / Б. А. Радбиль, Н. К. Степанова, А. А. Павлов, В. И. Ушаков, Н. В. Машкин. Оpubл. 07.03.1982.
14. Способ переработки живицы: пат. RU 2047635 / Т. Н. Александрова, Т. Г. Горюнова, О. В. Злобин, Н. Р. Матюнин. Оpubл. 10.11.1995.
15. Способ переработки живицы: пат. RU 94027325 / Т. Н. Александрова, Т. Г. Горюнова, О. В. Злобин, Н. Р. Матюнин. Оpubл. 27.05.1996.
16. Способ переработки живицы: пат. RU 2010829 / Н. Р. Матюнин, Е. Н. Калугин, В. И. Лисов, Г. П. Савельева. Оpubл. 15.04.1994.
17. Получение вторичных продуктов на основе терпеноидов живицы *Pinus sylvestris* L. / И. С. Почекутов [и др.] // Химия растительного сырья. 2002. № 2. С. 151–152.

18. Переработка живицы с использованием цеолита «Сахаптин» / И. С. Почекутов [и др.] // Химия и химическая технология. 2006. Т. 49. Вып. 9. С. 62–64.
19. Альтернативный способ получения сосновой живицы методом сверхкритической экстракции диоксидом углерода / С. Бакнер [и др.] // Известия вузов. Лесной журнал. 2016. № 6. С. 130–141.
20. Горкин А. И. О возможности переработки сосновой живицы на местах ее заготовки // Известия вузов. Лесной журнал. 2019. № 1. С. 96–105.
21. Ключев А. Ю., Прокопчук Н. Р. Новые направления переработки и использования сосновой живицы. Минск: БГТУ, 2020. 412 с.
22. Способ получения цитраконопимаровой кислоты: пат. ВУ 13646 / М. П. Бей, А. П. Ювченко. Опубл. 30.10.2010.
23. Новые аддукты скипидара, канифоли с цитраконовым ангидридом и итаконовой кислотой / М. П. Бей [и др.] // Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series. 2018. Vol. 54, no. 4. P. 434–441.

References

1. Nogin K. I. *Zhivitsa, yeye dobyvaniye i pererabotka* [Zhivitsa, its extraction and processing]. Leningrad, Nauch. khim.-tekhn. izd-vo Vsekhimprom VSNKh SSSR Publ., 1930. 205 p. (In Russian).
2. Zanderman V. *Prirodnyye smoly, skipidary, tallovoye maslo* [Natural resins, turpentine, tall oil]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1964. 576 p. (In Russian).
3. Fleck E. E. Process for refining pine oleoresin. Patent US 2359980, 1944.
4. Brus G., Legendre P., Nioll G. New methods of fractionation of oleoresins. *Peintures, Pigments Vernis*, 1952, no. 28, no. 10, p. 690.
5. Sokolov A. G. Method for complex processing of pine oleoresin. Copyright certificate SU 113132, 1958 (In Russian).
6. Smirnova E. B., Paderin V. Ya. On the issue of obtaining maleopimaric acid. *Sinteticheskiye produkty iz kanifoli i skipidara* [Synthetic products from rosin and turpentine]. Moscow, Nauka i tekhnika Publ., 1964, pp. 77–82 (In Russian).
7. Smirnova E. B. Synthetic products based on resin acids of pine oleoresin. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and wood chemical industry], 1970, no. 6, pp. 7–8 (In Russian).
8. Kalnins A. Glue preparation process. *Abstract Bulletin of the Institute of Paper Chemistry*, 1967, vol. 38, no. 3, pp. 354–356.
9. Kalnins A. I., Svikle D. Ya., Zanderson Ya. G. Glue production method. Copyright certificate SU 181644, 1966 (In Russian).
10. Kalnins A. I., Kalnins Ya. G., Zanderson D. Ya. Resin glue for paper sizing. *Bumazhnaya promyshlennost'* [Paper industry], 1966, no. 5, pp. 4–5 (In Russian).
11. Kalnins A. I., Svikle D. Ya., Zanderson Ya. G. A method for obtaining glue for paper sizing from resin. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and wood chemical industry], 1967, no. 3, pp. 25–26 (In Russian).
12. Polyakov P. P., Chashchin A. M., Smirnova E. B., Emel'yanov V. S., Paderin V. Ya., Sedel'nikov A. I., Bronnikova G. V., Radyushin A. A., Fedoryshin V. N., Gokhman Yu. D., Sikorskiy F. K. Processing method for resin containing lignosulfonates. Copyright certificate SU 546635, 1977 (In Russian).
13. Radbil' B. A., Stepanova N. K., Pavlov A. A., Ushakov V. I., Mashkin N. V. Processing method for resin containing lignosulfonates. Copyright certificate SU 910711, 1982 (In Russian).
14. Aleksandrova T. N., Goryunova T. G., Zlobin O. V., Matyunin N. R. Method for processing resin. Patent RU 2047635, 1995 (In Russian).
15. Aleksandrova T. N., Goryunova T. G., Zlobin O. V., Matyunin N. R. Method for processing resin. Patent RU 94027325, 1996 (In Russian).
16. Matyunin N. R., Kalugin E. N., Lisov V. I., Savel'yeva G. P. Method for processing resin. Patent RU 2010829, 1994 (In Russian).
17. Pochekutov I. S., Klimanskaya T. V., Ryazanova T. V., Tikhomirova G. V. Obtaining secondary products based on terpenoids of *Pinus sylvestris* L. resin. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya* [Chemistry of vegetable raw materials], 2002, no. 2, pp. 151–152 (In Russian).
18. Pochekutov I. S., Ryazanova T. V., Tikhomirova G. V., Klimanskaya T. V. Recycling resin using zeolite “Sakhapтин”. *Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya* [Chemistry and chemical technology], 2006, vol. 49, issue 9, pp. 62–64 (In Russian).
19. Bakner S., Bayko E., Chernaya N. V., Fleisher V. L. Alternative method for obtaining pine oleoresin by supercritical extraction of carbon dioxide. *Izvestiya vuzov. Lesnoy zhurnal* [News of universities. Forest magazine], 2016, no. 6, pp. 130–141 (In Russian).

20. Gorkin A. I. On the possibility of processing pine resin at the site of its preparation. *Izvestiya vuzov. Lesnoy zhurnal* [News of universities. Forest magazine], 2019, no. 1, pp. 96–105 (In Russian).
21. Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R. *Novyye napravleniya pererabotki i ispol'zovaniya sosnovoy zhivitsy* [New directions for the processing and use of pine resin]. Minsk, BGTU Publ., 2020. 412 p. (In Russian).
22. Bey M. P., Yuvchenko A. P. Method for obtaining citracopimaric acid. Patent BY 13646, 2010 (In Russian).
23. Bey M. P., Puchkova N. V., Yuvchenko A. P., Baranovskiy A. V. New adducts of turpentine, rosin with citraconic anhydride and itaconic acid. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 434–441 (In Russian).

Информация об авторах

Клюев Андрей Юрьевич – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры технологии деревообрабатывающих производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: andrey_kluev_bstu@mail.ru

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nrprok@gmail.com

Мазало Надежда Александровна – аспирант. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: mazalo@belstu.by

Information about the authors

Klyuev Andrey Yur'yevich – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Woodworking Production. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andrey_kluev_bstu@mail.ru

Prokopchuk Nikolay Romanovich – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nrprok@gmail.com

Mazalo Nadezhda Aleksandrovna – PhD student. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mazalo@belstu.by

Поступила 02.03.2023