

678  
П81

БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УДК 678.744.342 (043.3)

ПРОНЕВИЧ Анатолий Никифорович

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ  
ТЕРПЕНОМАЛЕИНОВЫХ СМОЛ

05.21.03 - Технология и оборудование химической переработки  
древесины; химия древесины

АВТОРЕЗЕРВАТ

ДИССЕРТАЦИМ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

Минск 1999

Работа выполнена в Белорусском государственном технологическом университете.

Научный руководитель кандидат химических наук,  
доцент Ламоткин А.И.

Официальные оппоненты: доктор технических наук,  
профессор Выродов В.А.;


кандидат химических наук,  
ст. науч. сотр. Чуйко В.А.

Оппонирующая организация Институт химии новых  
материалов НАНБ

Защита состоится "8" апреля 1999 г. в 10 часов на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 в Белорусском государственном технологическом университете (г. Минск, ул. Свердлова, 13а, зал заседаний совета по защите диссертаций).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского государственного технологического университета

Автореферат разослан "30" апреля 1999 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций  Снопков В.Б.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертации. Несмотря на некоторые успехи, достигнутые в разработке новых направлений по использованию скипидара и его компонентов, поиски новых путей квалифицированного их применения остается актуальной задачей, требующей дальнейших решений особенно в нашей Республике, в которой имеется крупное производство канифоли и скипидара в г.Борисове. Разработка новых технологий по переработке скипидаров в товарные продукты высокого качества на канифольно-терпентинных и других химических предприятиях позволит повысить их экономическую эффективность и найти пути широкого использования данных видов продукции в различных отраслях народного хозяйства. С этой точки зрения значительный интерес представляет использование скипидара для получения терпеномалеиновых смол (ТМС), представляющих собой продукт взаимодействия терпеновых углеводородов скипидара с малеиновым ангидридом. Однако состав и свойства ТМС, получаемых из различных видов скипидара (живичный, экстракционный и сульфатный), изучены недостаточно полно, что сдерживает их широкое применение в составах полимерных композиционных материалов. Не изучено влияние технологических параметров на свойства и состав терпеномалеиновых смол, что затрудняет их производство с заранее заданными свойствами. Кроме того как в нашей Республике так и на лесохимических предприятиях стран СНГ производство ТМС до сих пор не налажено.

Связь работы с крупными научными программами, темами. Работа является частью комплексных исследований, проводимых в Белорусском государственном технологическом университете по направлению "Научные основы переработки и использования древесины" по проблеме "Строение и химические превращения экстрактивных веществ дерева", которая координировалась АН СССР.

Цель и задачи исследования. Цель диссертационной работы состоит в разработке технологии получения терпеномалеиновых смол из различных видов скипидара (живичный, живичный без пинена, экстракционный и сульфатный), с заранее заданными свойствами, позволяющими использовать их вместо дефицитной канифоли в рецептурах полимерных композиционных материалов, в частности, шинном производстве, а также поиск новых направлений по их эффективному использованию.

В задачи исследования входило:

- разработка синтеза терпеномалеиновых



дов скипидара с заранее заданными свойствами, позволяющими использовать их в композициях полимерных материалов вместо дефицитной канифоли;

- изучение группового состава терпеномалеиновых смол, а также определение их основных физико-химических свойств;

- разработать метод определения свободного малеинового ангидрида в терпеномалеиновых смолах и сточных водах их производства;

- разработать метод определения количественного и качественного состава моноаддуктов, содержащихся в терпеномалеиновых смолах;

- поиск эффективных промоторов, позволяющих интенсифицировать процесс получения терпеномалеиновых смол, а также повысить выход и качество конечного продукта;

- формулирование и решение задачи оптимизации по определению основных технологических параметров получения ТМС;

- разработка технических решений по повышению качества изомеризованного скипидара;

- разработка технологии и необходимой нормативно-технической документации для организации производства терпеномалеиновых смол;

- проведение промышленной выработки терпеномалеиновых смол с последующим использованием их в резиновых смесях взамен канифоли при производстве шин, а также в других областях промышленности.

Объект и предмет исследования. Объект исследования - скипидар (живичный, живичный без пинена, экстракционный, сульфатный), малеиновый ангидрид, моноэтаноламин, терпеномалеиновые смолы и их производные.

Предмет исследования - получение ТМС, изучение состава и свойств, а также поиск конкретных областей их применения.

Методология и методы проведенного исследования. В процессе экспериментальных исследований использовали методы: ИК-спектроскопии, дифференциального термического анализа, ПМР-спектроскопии, масс-спектроскопии, газофазной хроматографии (ГЖХ), элементного анализа, а также разработанные нами метод определения свободного малеинового ангидрида в терпеномалеиновых смолах и сточных водах их производства и метод определения качественного и количественного состава моноаддуктов терпеномалеиновых смол.

Некоторые свойства терпеномалеиновых смол и изомеризованного скипидара определяли по стандартным методикам.

Научная новизна и значимость полученных результатов. Впервые

изучен процесс получения высокореакционных терпеномалеиновых смол из различных видов скипидара, обладающих высокими технологическими и эксплуатационными свойствами, позволяющими использовать их вместо канифоли и октофора в рецептурах полимерных композиционных материалов. Найдены эффективные катализаторы, обеспечивающие повышение выхода, снижение продолжительности процесса и улучшение качества целевого продукта. Впервые разработан метод количественного и качественного анализа состава моноаддуктов терпеномалеиновых смол. Изучен групповой состав терпеномалеиновых смол и определены основные их свойства. Разработаны технические мероприятия по повышению качества изомеризованного скипидара.

Впервые показана возможность использования терпеномалеиновых смол в производстве шин, и терпеномалеиновых смол, модифицированных моноэтанололамином, в кабельной промышленности.

Впервые синтезированы N-оксиэтилимиды  $\alpha$ -терпинена и  $\alpha$ -фелландрена, изучены их свойства, а также проведены испытания на их биологическую активность.

Практическая значимость полученных результатов. На основании полученных экспериментальных данных была разработана технология и нормативно-техническая документация получения терпеномалеиновых смол. Технология получения терпеномалеиновых смол впервые была внедрена на Борисовском АО "Лесохимик" в 1990 году.

Экономическая значимость полученных результатов. Экономический эффект от выпуска на Борисовском АО "Лесохимик" в 1990-1992 годах 126,3 тонны ТМС составил 1531,7 тысячи рублей.

Полученные партии терпеномалеиновых смол испытаны в рецептурах резиновых смесей при производстве шин взамен канифоли и октофора на ПО "Бобруйскшина". Экономический эффект от замены 65 тонн канифоли терпеномалеиновой смолой в рецептурах резиновых смесей при производстве шин составил в 1990 году 100 тысяч рублей.

Кроме того, на АО "Лесохимик" совместно с сотрудниками НАНБ была разработана и внедрена технология получения антимикробной и антикоррозионной добавки для пропитки кабельной пряжи и крепированной бумаги, используемых для предохранения элементов защитных покровов кабелей подземной прокладки от микробного повреждения, а металлические оболочки кабелей - от коррозионного повреждения. Разработанная технология продана по лицензии N 708/98071 фирме (ОВФ) Финляндии. Стоимость лицензии 1 млн. финских марок.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту.

1. Научное обоснование технологических параметров получения

высокореакционных ТМС из различных скипидаров, обладающих повышенными технологическими и эксплуатационными свойствами.

2. Результаты исследований по установлению состава терпено-малеиновых смол, полученных из различных видов скипидара.

3. Научное обоснование использования терпеномалеиновых смол и их производных в шинной, кабельной и лакокрасочной промышленности, а также в производстве флюса для низкотемпературной пайки.

Личный вклад соискателя. Автор лично проводил планирование эксперимента, реализацию его в лабораторных и промышленных условиях, обработку и обсуждение полученных экспериментальных данных. Все опытно-промышленные испытания и внедрение технологии проходили при его личном присутствии и руководстве.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты работы докладывались на отраслевой конференции молодых специалистов "Молодые лесохимики - ускорению научно-технического прогресса" (Горький, 1988 г.), на III Всесоюзной научно-технической конференции "Химия и использование экстрактивных веществ дерева" (г. Горький, 1990 г.), а также на юбилейной научно-технической конференции ВТИ им. С.М. Кирова (г. Минск, 1990 г.).

Опубликованность результатов. По теме диссертации опубликовано 15 статей и тезисов докладов, получено 7 авторских свидетельств на изобретение и 1 патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, 7 глав, заключения, списка использованных источников и приложения. Работа изложена на 158 страницах машинописного текста, содержит 7 приложений на 32 страницах, иллюстрирована 23 рисунками на 21 странице и 28 таблицами на 17 страницах. Список литературы содержит 174 наименования.

#### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Обзор литературы. В аналитическом обзоре диссертации приведены и обобщены литературные данные о методах диенового и енового синтеза в химии моноциклических и алифатических терпеновых углеводов с различными диенофилами, рассмотрены химические свойства синтезированных аддуктов индивидуальных терпеновых углеводов и основные способы получения циклических имидов дикарбоновых кислот. На основании анализа литературных источников оп-

ределены цель и задачи исследований.

2. Объекты и методы исследований. В методической части приведены свойства применяемых веществ и изложены методики определения основных физико-химических показателей терпеномалеиновых смол, непрореагировавшего скипидара, принципиальная схема лабораторной установки, используемой для экспериментальных исследований. Описаны разработанные нами методы определения свободного малеинового ангидрида в терпеномалеиновых смолах и сточных водах их производства с помощью газожидкостной хроматографии, а также метод качественного и количественного анализа моноаддукта терпеномалеиновой смолы. Разделение терпеномалеиновых смол на моно- и диаддукты проводили путем раагонки их под вакуумом 3 мм рт. ст. в температуре 190-200 °С.

3. Исследование состава и свойств продуктов взаимодействия индивидуальных терпеновых углеводородов с малеиновым ангидридом.

Исходные образцы  $\alpha$ -фелландрена и  $\alpha$ -терпинена были получены путем ректификации укропного масла и концентрата  $\alpha$ -терпинена соответственно, а образцы 2,4-п-ментадиена и 3,8(9)-п-ментадиена были любезно предоставлены сотрудниками лаборатории химии терпеноидов ЦНИЛХИ. Анализ исходных терпенов показал, что они были хроматографически чистыми и их физико-химические константы соответствовали литературным данным. На основе выделенных терпеновых углеводородов были синтезированы терпеномалеиновые аддукты  $\alpha$ -терпинена,  $\alpha$ -фелландрена, 2,4-п-ментадиена и 3,8(9)-п-ментадиена, свойства которых приведены в табл.1.

Таблица 1

Основные свойства индивидуальных терпеномалеиновых аддуктов

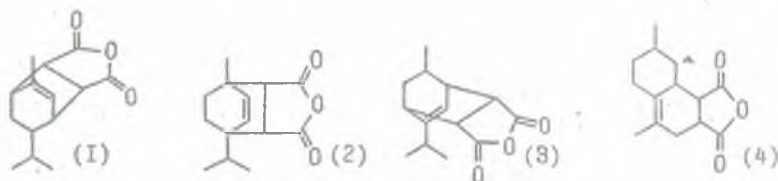
№ аддукта	Название соединения	Кислотное число, мг КОН/г	Т. пл, °С	Найдено, %		Вычислено, %	
				С	Н	С	Н
1	Аддукт $\alpha$ -фелландрена	479	128,0	71,95	7,92	71,79	7,89
2	Аддукт $\alpha$ -терпинена	478	62-63,0	72,00	7,95	71,79	7,89
3	Аддукт 2-4-п-ментадиена	477	65-66,0	71,43	7,46	71,79	7,89
4	Аддукт 3,8(9)-п-ментадиена	478	68,0	71,64	7,49	71,79	7,89

Молекулярную массу синтезированных аддуктов определяли масс-спектрометрически и она равна 234 у.е.

В ИК-спектрах терпеномалеиновых аддуктов индивидуальных терпеновых углеводов имеются интенсивные полосы поглощения в области 1765, 1830 и 1835  $\text{см}^{-1}$ , характерные для ангидридов кислот, а также полосы поглощения в области 1235, 1240  $\text{см}^{-1}$  группы C-O-C. ИК-спектры синтезированных аддуктов дают информацию о том, что в ходе реакции раскрытия циклического ангидридного кольца не произошло.

Кроме того, ПМР-спектры данных аддуктов полностью соответствовали предлагаемому строению, а значения химических сдвигов в спектрах ПМР были аналогичны значениям химических сдвигов соответствующих протонов в ПМР-спектрах описанных в литературе.

На основании элементного состава, ИК-, ПМР- и масс-спектров установлена структура синтезированных вышеозначенных аддуктов (1-4) общей формулы  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ .



Синтезированные аддукты индивидуальных терпеновых углеводов использованы нами в дальнейшем для получения метилпроиводных данных аддуктов с последующим использованием их в качестве стандартных веществ для установления качественного состава моноаддуктов терпеномалеиновых смол с помощью ГЖХ.

Одновременно нами были синтезированы и исследованы N-оксиэтилимиды терпеномалеинового аддукта  $\alpha$ -фелландрена и  $\alpha$ -терпинена. Чистота и структура синтезированных N-оксиэтилимидов была подтверждена элементным анализом, ИК-, ПМР- и масс-спектрами.

Основные характеристики полученных N-оксиэтилимидов приведены в табл. 2.

Молекулярную массу определяли масс-спектрометрически.

В ИК-спектрах N-оксиэтилимидов терпеномалеиновых аддуктов наблюдаются интенсивные полосы поглощения C=O группы в области 1690 и 1760  $\text{см}^{-1}$ , которые регистрируются в виде дублета и характерны для имидов, а также имеется интенсивная полоса поглощения OH-группы в области 3430  $\text{см}^{-1}$ .

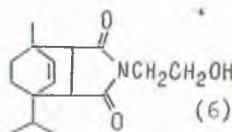
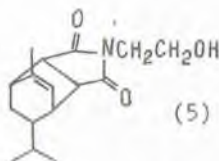


Таблица 2

Основные свойства N-оксиэтилимидов аддуктов терпеновых углеводов

Название имида	Молекулярная		Темпе- ратура	Найдено, %						Вычислено, %		
	масса, у.е.			плавле- ния, °C	C	H	N	C	H	N		
	Най- дено	Вычис- лено	плавле- ния, °C								C	H
N-оксиэтил- имид аддукта $\alpha$ -терпинена	279	277,4	88	69,97	8,52	5,01	69,31	8,30	5,05			
N-оксиэтил- имид аддукта $\alpha$ -фелландрена	278,5	277,4	108	70,08	8,77	5,35	69,31	8,30	5,05			

ПМР-спектры синтезированных N-оксиэтилимидов терпеномалеиновых аддуктов  $\alpha$ -фелландрена и  $\alpha$ -терпинена полностью соответствовали по протонам водорода предлагаемому строению (5,6) соответственно:



Данные элементного анализа, ИК-, ПМР- и масс-спектров однозначно подтверждают структуру синтезированных N-оксиэтилимидов терпеномалеинового аддукта  $\alpha$ -фелландрена (5) и  $\alpha$ -терпинена (6) общей формулы  $C_{16}H_{24}O_3N$ .

Синтезированные N-оксиэтилимиды были испытаны на их биологическую активность. Установлено, что они обладают фунгицидным действием в отношении дереворазрушающих грибов *Pleurotus ostreatus* и *Coniophora cerebella*, кроме того, N-оксиэтилимид терпеномалеинового аддукта  $\alpha$ -терпинена проявил среднюю противовирусную активность в отношении вируса простого 1 типа и респираторно-синцитиального вируса.

4. Синтез, исследование состава и свойств терпеномалеиновых смол на различных скипидаров. В настоящем разделе приведены ре-

Результаты исследований по синтезу терпеномалеиновых смол из различных видов скипидара с заранее заданными свойствами, то есть их эксплуатационные свойства должны быть близки или выше, чем канифоли (такие как температура размягчения, массовая доля неомыляемых веществ, кислотное число и т.д.), что позволило бы найти их применение в шинном производстве и в композициях резиновых изделий в качестве высокоэффективных модификаторов взамен канифоли и октофора. Кроме того, был изучен состав и основные свойства терпеномалеиновых смол.

В начале нами было изучено влияние мольного соотношения живичного скипидара и малеинового ангидрида на выход терпеномалеиновой смолы. Мольное соотношение скипидар : малеиновый ангидрид варьировали в пределах 1,0:0,9; 1,0:1,0 и 1,0:1,1. Продолжительность реакции во всех опытах составляла 10 часов. Конечная температура реакции была выбрана предельной 190°C. Это обусловлено тем, что выше данной температуры происходило сильное вскипание реакционной смеси и могло привести к выбору реакционной массы из реактора. На основании полученных результатов установлено, что максимальный выход целевого продукта терпеномалеиновой смолы достигается при эквимолярном соотношении живичный скипидар : малеиновый ангидрид. Избыток малеинового ангидрида приводит к загрязнению сточных вод малеиновым ангидридом и повышению кислотного числа непрореагировавшего скипидара. Более низкое соотношение данных компонентов приводит к не полному расходованию скипидара.

Также было изучено влияние конечной температуры и продолжительности малеинизации скипидара на выход терпеномалеиновой смолы и ее свойства. Температура процесса изменялась в пределах 150-190 °C, а продолжительность реакции от 8 до 24 часов. На основании проведенных исследований можно считать, что оптимальными параметрами малеинизации живичного, экстракционного и сульфатного скипидаров является конечная температура процесса 170 °C, продолжительность 12 часов, а для живичного скипидара без пинена продолжительность реакции - 5 часов, температура процесса - 170 °C. Результаты по получению терпеномалеиновых смол при оптимальных условиях приведены в табл.3.

Из приведенных данных табл.3 можно отметить, что терпеномалеиновые смолы, полученные из различных скипидаров, имеют близкие показатели качества за исключением терпеномалеиновой смолы из живичного скипидара без пинена, которая имеет температуру размягчения более низкую.

Таблица 3  
Основные свойства ТМС, полученных из различных скипидаров

Вид скипидара	Выход ТМС, %	Свойства ТМС			Количество, в непрореагировавших веществах, %	
		температура плавления, °C	кислотное число, мг КОН/г	массовая доля неомыляемых веществ, %	изомеризованный скипидар	малеиновый ангидрид
Живичный	87,7	67,2	394,9	2,3	9,9	2,4
Живичный беа пинена	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

Для изучения состава вышеназванных терпеномалеиновых смол осуществляли разделение их на моно- и диаддукты путем рагонки под вакуумом 3 мм.рт.ст. Результаты исследований по определению основных свойств моно- и диаддуктов ТМС представлены в табл.4.

Таблица 4  
Основные свойства моно- и диаддуктов терпеномалеиновых смол из различных видов скипидара

Вид скипидара	Вид аддукта	Содержание в ТМС, %	Молекулярная масса, y.e.	$d_{4}^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	Кислотное число, мг КОН/г	Вязкость при 100 °C, Па*с	Температура размягчения, °C
Живичный	моноаддукт	41	234	1,1385	364	39,1	
	диаддукт	59	460	1,2318	390		85
Экстракционный	моноаддукт						
	диаддукт	42	236	1,1386	460	39,2	
Сульфатный	диаддукт	58	470	1,2392	400		87
	моноаддукт						
Живичный беа пинена	аддукт	43	233	1,1384	465	39,0	
	диаддукт	57	465	1,2320	398		86
Живичный беа пинена	моноаддукт						
	диаддукт	58	235	1,1318	462	39,1	
	диаддукт	42	420	1,2315	395		79

Проведенные исследования (табл.4.) показывают, что моноаддукты и диаддукты терпеномалеиновых смол, полученных из различных скипидаров, имеют близкие физико-химические показатели и содержание их в ТМС колеблется в среднем на одном уровне за исключением ТМС, полученных из живичного скипидара без пинена.

До настоящего времени в литературе отсутствуют данные о качественном и количественном составе моноаддуктов терпеномалеиновых смол. Поэтому нами была разработана методика анализа моноаддуктов с применением ГЖХ. Результаты проведенных исследований приведены в табл. 5.

Таблица 5  
Качественный и количественный состав моноаддуктов ТМС

Вид моноаддукта ТМС	Массовая доля аддукта, %				
	аддукт α-фелландрена	аддукт α-терпинена	аддукт 12,4-п-ментадиена	аддукт 13,8(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 живичного скипидара без пинена	34,0	44,9	4,4	7,5	9,2

Из табл.5 следует, что моноаддукты терпеномалеиновых смол в основном состоят из терпеномалеиновых аддуктов α-фелландрена и α-терпинена, массовая доля которых достигает 78,9-85,0 %. Кроме того, в моноаддукте терпеномалеиновой смолы, полученной из живичного скипидара без пинена, массовая доля аддукта α-терпинена преобладает над массовой долей аддукта α-фелландрена на 10,9 %. В то время, как в моноаддуктах терпеномалеиновых смол, полученных из живичного, экстракционного и сульфатного скипидаров, массовая доля аддукта α-фелландрена преобладает над массовой долей аддукта α-терпинена на 1,0-7,0 %. Это, по-видимому, есть одна из причин то-

го, что температура размягчения терпеномалеиновой смолы из живичного скипидара без пинена на  $12^{\circ}\text{C}$  ниже температуры размягчения ТМС, полученных из живичного, экстракционного и сульфатного скипидаров. Второй из причин разной температуры размягчения ТМС является; вероятно, соотношение в них моно- и диаддукта.

Кроме того, нами были проведены исследования по получению терпеномалеиновых смол с применением промоторов: фосфорного ангидрида и воды. В процессе экспериментальных исследований установлено, что оптимальное количество воды в процессе малеинизации (0,3-0,5 % от массы малеинового ангидрида) способствует повышению выхода терпеномалеиновых смол на 3,6-5,2 %, снижению цветности их и сокращению продолжительности процесса в 1,5 раза по сравнению с процессом без использования промотора малеинизации. Оптимальное количество фосфорного ангидрида (0,05-0,15 % от массы терпеновых углеводородов) приводит к повышению выхода терпеномалеиновых смол на 3,1-6,7 %, к снижению их цветности и сокращению продолжительности процесса в 2,4 раза по сравнению с процессом малеинизации без использования фосфорного ангидрида.

В процессе получения терпеномалеиновых смол образуется 9-10% изомеризованного скипидара, который может в дальнейшем использоваться как растворитель. В этой связи мы исследовали образцы изомеризованных скипидаров, результаты которых представлены в табл.6

Таблица 6  
Основные показатели изомеризованных скипидаров

Вид изомери- зованного скипидара	$d_4^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	$n_D^{20}$	Кислот- ное число, мг КОН/г	Темпера- тура начала кипения, $^{\circ}\text{C}$	Объемная доля отго- на, % до $170^{\circ}\text{C}$	до $190^{\circ}\text{C}$
Живичный	0,871	1,4748	32,3	153	50	90
Живичный без пинена	0,881	1,4847	32,2	156	50	90
Экстрак- ционный	0,871	1,4765	30,5	153	49	91
Сульфатный	0,871	1,4760	30,1	153	48	90
Скипидар изомеризованный по ТУ 13-0280196-23- 145-87	0,865	1,4750	0,5	145	60	90

Из табл.6 следует, что полученные образцы изомеризованных скипидаров имеют кислотное число в пределах 30,1-32,3 мг КОН/г,

значения которых значительно выше по сравнению с требованиями торговой марки "Скипидар изомеризованный" ТУ 13-0280196-28-145-87. Поэтому для реализации данного скипидара как товарного продукта предусмотрена его очистка методами нейтрализации изомеризованного скипидара водным раствором щелочи или экстракцией изомеризованного скипидара этиленгликолевыми растворами щелочи. Анализ показал, что для очистки изомеризованного скипидара в заводских условиях наиболее приемлемым с экономической точки зрения и простоты технологического решения данной проблемы является способ нейтрализации изомеризованного скипидара 10%-ным водным раствором щелочи.

Методами термогравиметрии и ИК-спектроскопии изучена термическая стабильность образцов ТМС, выдержанных при различных температурах. Установлено, что нагревание терпеномалеиновых смол при температурах выше 200<sup>0</sup>С приводит к глубоким деструктивным изменениям их структуры со значительной потерей массы.

Б. Оптимизация расходных и режимных параметров получения терпеномалеиновой смолы с использованием ЭВМ. Задача оптимизации решена методом случайного локального поиска с ограничением на независимые переменные температура процесса ( $X_1$ , <sup>0</sup>С), продолжительность процесса ( $X_2$ , ч) и расход малеинового ангидрида ( $X_3$ , г), влияющие на обеспечение максимального выхода терпеномалеиновой смолы ( $Y$ ) по следующему полиномиальному уравнению:

$$Y = -352,669 + 0,799X_1 + 1,799X_2 - 0,0094X_1 * X_2 + 0,0012X_2 * X_3 - 0,0017X_1^2 - 0,015X_2^2 - 0,0021X_3^2$$

Адекватность уравнения оценивалась по числовому значению критерия Фишера ( $F_{расч.} = 6,14$ ), которое оказалось меньше табличного значения ( $F_{табл.} = 7,51$ ). При этом доверительный интервал составил 1,09, среднее квадратичное отклонение -1,84, дисперсия воспроизводимости - 0,55 и дисперсия адекватности - 3,78.

Задача оптимизации формулировалась следующим образом: найти такие значения независимых переменных  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$ , которые обеспечивают выход терпеномалеиновой смолы в диапазоне  $90\% \leq Y \leq 92\%$  и минимизируют функцию цели - технико-экономические затраты (СТ) в заданной области факторного пространства  $150 \text{ }^0\text{C} \leq X_1 \leq 190 \text{ }^0\text{C}$ ,  $8 \leq X_2 \leq 24$  и  $377 \leq X_3 \leq 461$ г. Техничко-экономические затраты (СТ) на производство 1т конечного продукта рассчитывали по формуле:

$$СТ = X_1 * Ц_1 * P_1 + X_2 * Ц_2 * P_1 + X_3 * Ц_2,$$

где  $Ц_1$  - стоимость электроэнергии, руб;  $Ц_2$  - стоимость малеинового ангидрида, руб;  $P_1$  - расход электроэнергии на подъем температуры реакционной смеси и реактора на 1<sup>0</sup>С, кВт\*ч;  $P_2$  - расход алек-

троэнергии на поддержание температуры на заданном уровне и на работу мешалки в течение 1 часа, кВт·ч.

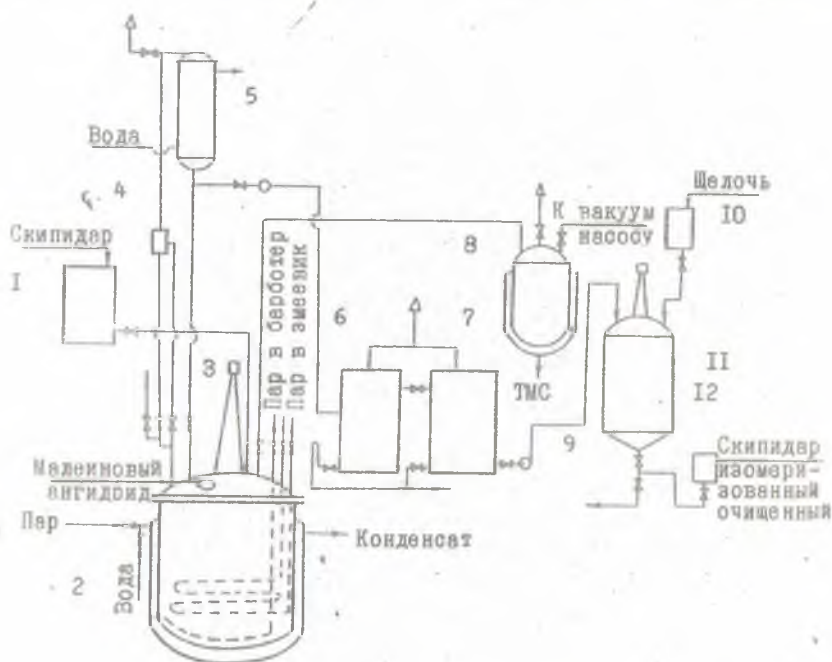
В результате компьютерной обработки на ЭВМ установлено, что максимальный выход терпеномалеиновой смолы (90,4 %) обеспечивается при температуре процесса 170 °С, его продолжительности 16 ч и при эквимолярном соотношении скипидар : малеиновый ангидрид. При этом технико-экономические затраты являются минимальными. Воспроизведение полученных оптимальных расходных и режимных параметров получения терпеномалеиновой смолы и определение ее выхода подтверждает достоверность полученных результатов.

#### 6. Разработка технологии получения терпеномалеиновой смолы.

На основании полученных экспериментальных данных нами разработана технология производства терпеномалеиновой смолы, которая внедрена впервые на Борисовском заводе АО "Лесохимик" и технологическая схема ее представлена на рисунке.

Скипидар из сборника 1 поступает по трубопроводу в реактор 2. После загрузки скипидара в реактор через люк загружают малеиновый ангидрид в необходимом количестве. Затем люк плотно закрывают, содержимое реактора подогревают через паровую рубашку до 70 °С и включают мешалку 3. После этого подачу пара прекращают, так как реакционная смесь разогревается за счет экзотермической реакции взаимодействия терпеновых углеводородов скипидара с малеиновым ангидридом. С прекращением повышения температуры реакционной массы начинают нагрев ее глухим паром давлением 1,0-1,2 МПа через змеевик до температуры 170 °С и выдерживают при этой температуре в течение 12-16 часов. В процессе реакции легколетучие компоненты скипидара поступают в холодильник 5, а из него конденсат обратно направляется в реактор 2. Контроль за ходом реакции осуществляют путем отбора проб и определения в них содержания малеинового ангидрида. Реакция считается законченной при достижении содержания свободного малеинового ангидрида в реакционной смеси не более 2,5 %. При достижении этого показателя выход из холодильника 5 в реактор 2 перекрывают и начинают отгонку из реакционной смеси непрореагировавшего скипидара и малеинового ангидрида острым паром, подаваемым в барботер реактора. Пары скипидара, малеинового ангидрида и воды в процессе отгонки поступают через сепаратор 4 в холодильник 5, а затем после конденсации и охлаждения - во флорентину 6, где разделяются на скипидар и воду. Непрореагировавший (изомеризованный) скипидар из флорентины 6 поступает в сборник скипидара 7, из которого изомеризованный скипидар насосом 9 пода-

ется в реактор 11 для нейтрализации, туда же подается из мерника 10 щелочь. Из реактора 11 скипидар, пройдя соляноватный фильтр 12, поступает в емкость для хранения или сборник оборотного скипидара.



Технологическая схема производства терпеномалеиновой смолы. 1 - сборник скипидара; 2 - реактор; 3 - мешалка; 4 - сепаратор; 5 - холодильник; 6 - флорентина; 7 - сборник изомеризованного скипидара; 8 - сборник ТМС; 9 - насос; 10 - мерник щелочи; 11 - реактор-нейтрализатор; 12 - соляноватный фильтр.

Непрореагировавший maleиновый ангидрид в процессе отгонки переходит в конденсат. Вода и флорентины направляются для приготовления 37%-ного раствора едкого натра с последующим использованием его в процессе получения укрепленных клеев. Таким образом, получается замкнутый цикл утилизации образующихся сточных вод, что позволило создать экологически чистую технологию получения ТМС.

Процесс отгонки изомеризованного скипидара считается законченным, когда соотношение дистиллята скипидар:вода из холодильника достигает 1:100 или дистиллят имеет нейтральную реакцию, после чего подзучу острого пара в барботер реактора прекращают и прово-



дят сушку терпеномалеиновой смолы глухим паром 1,0-1,2 МПа при температуре 170 °С в течение 1 часа при постоянном перемешивании. По окончании сушки при помощи сжатого воздуха давлением 0,05-0,08 МПа, подаваемого в реактор 2, и после создания вакуума в сборнике 8, реакционную массу пережимают в сборник 8, из которого терпеномалеиновую смолу разливают в картонные барабаны.

Нами разработаны технологический регламент на производство терпеномалеиновой смолы и технические условия ТУ 13-028108-175-90 (вводятся впервые). Данная технология (А.С. N 1599385 СССР) внедрена на Борисовском АО "Лесохимик".

7. Новые направления использования терпеномалеиновой смолы в народном хозяйстве. Одним из перспективных потребителей терпеномалеиновой смолы является шинная промышленность. Проведенные испытания показали, что возможна полная замена канифоли и октофора на новый мягчитель - терпеномалеиновую смолу без корректировки его дозировки и вулканизирующей группы (А.с.1680725).

Кобальтовые, никелевые и марганцевые соли ТМС испытаны в качестве модификаторов резиновых смесей, позволяющих повысить прочность связи резины с металлокордом в сравнении с традиционными модификаторами.

Значительный интерес представляет использование модифицированной ТМС в кабельной промышленности. Нами совместно с институтом физико-органической химии АНБ и ВНИИКП г Москва на основе ТМС разработана технология получения антисептического состава, которая внедрена на Борисовском АО "Лесохимик" (А.с.1807051). Лицензия N 708/98071 на данную технологию продана фирме "ОВФ" Финляндии.

Производные ТМС могут быть использованы в производстве лаковой смолы, лакокрасочных материалов, флюса для низкотемпературной пайки, а также для очистки глянцевых листов от нагара при производстве древесноволокнистых плит. Данные работы защищены авторскими свидетельствами (Пат.2028355 РФ, А.с.1351942, 1552490, 1784468).

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Изучены параметры процесса малеинизации различных видов скипидара с целью получения терпеномалеиновых смол с заранее заданными свойствами. Установлено, что оптимальными параметрами процесса получения ТМС на основе живичного, экстракционного и сульфатного скипидаров являются: температура процесса 170°С, продолжительность 16 часов, в то время как для скипидара живичного без пинена оптимальные параметры процесса температура 170°С, про-

должительность 5 часов [1].

2. Изучен состав терпеномалеиновых смол и их основные физико-химические свойства. Установлено, что терпеномалеиновые смолы состоят из моно- и диаддукта, содержание которых находится в пределах 39-55% и 45-61% от массы терпеномалеиновой смолы соответственно. Показано, что моноаддукты терпеномалеиновых смол содержат аддукты  $\alpha$ -терпинена,  $\alpha$ -фелландрена, 2,4-п-ментадиена и 3,8(9)-п-ментадиена, а также аддукты неустановленного строения [3].

3. Получены N-оксизтилимиды терпеномалеинового аддукта  $\alpha$ -терпинена и  $\alpha$ -фелландрена, строение которых установлено методом ИК-, ПМР- и масс-спектрологии, изучена термическая их устойчивость, а также проведены испытания на их биологическую активность. Установлено, что они обладают фунгицидным действием в отношении дереворазрушающих грибов *Pleurotus ostreatus* и *Coniophora cerebella*, кроме того N-оксизтилимид терпеномалеинового аддукта  $\alpha$ -терпинена проявил среднюю противовирусную активность в отношении вируса простого I типа и респираторно-синцитиального вируса [4].

4. Исследовано влияние промоторов (фосфорного ангидрида и воды) на процесс взаимодействия терпеновых углеводов с малеиновым ангидридом. Установлено, что оптимальное количество воды в процессе взаимодействия скипидара с малеиновым ангидридом (0,3-0,6 % от массы малеинового ангидрида) способствует повышению выхода терпеномалеиновых смол на 3,6-5,2 % и снижению продолжительности процесса в 1,5 раза [18]; оптимальное количество фосфорного ангидрида (0,05-0,15 % от массы скипидара) приводит к повышению выхода терпеномалеиновых смол на 3,1-6,7 % и снижению продолжительности процесса в 2,4 раза [19].

5. Разработан метод определения свободного малеинового ангидрида в терпеномалеиновых смолах и сточных водах их производства с помощью ГЖХ [2]. Изучена термическая стабильность ТМС. Установлено, что интенсивный распад их наблюдается при температуре выше 200 °С [6,7,14]. Исследован процесс очистки изомеризованного скипидара от примесей карбоновых кислот путем нейтрализации водными растворами щелочи, а также путем экстракции кислых продуктов этиленгликолевыми растворами щелочи [5]. Для очистки изомеризованного скипидара в заводских условиях рекомендован способ нейтрализации скипидара 10%-ным водным раствором щелочи.

6. Разработана технология получения ТМС, которая внедрена на Борисовском АО "Лесохимик" [8,13], а также найдены новые области их эффективного использования [9-10, 15-17, 20-23].

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Ламоткин А.И., Проневич А.Н. Получение терпеномалеиновых смол из скипидаров и некоторых индивидуальных терпенов // Гидролизная и лесохимическая промышленность.- 1989.- № 6.- С. 22-23.
2. Ламоткин А.И., Проневич А.Н. Определение содержания малеинового ангидрида в терпеномалеиновых смолах и в сточных водах их производства // Гидролизная и лесохимическая промышленность.- 1991.- № 2.- С. 6-7.
3. Ламоткин А.И., Проневич А.Н. Исследование состава моноаддукта терпеномалеиновых смол методом газожидкостной хроматографии // Химия и технология органических веществ: Тр./БГТУ.- Минск, 1993.- Вып. 1.- С. 43-46.
4. Ламоткин А.И., Проневич А.Н. Получения и свойства N-оксиэтил-имидов терпеномалеинового аддукта  $\alpha$ -фелландрена и  $\alpha$ -терпинена // Вести АНБ, сер. хим. наук.-1995.- № 3. - С. 72-75.
5. Ламоткин А.И., Бутько Т.А., Лещев С.М., Проневич А.Н. Экстракционная очистка скипидара, не прореагировавшего в процессе синтеза терпеномалеиновых смол, от примесей карбоновых кислот // Гидролизная и лесохимическая промышленность.- 1991.- №5.-С.8-9.
6. Ламоткин А.И., Бутько Т.А., Проневич А.Н., Каленникова С.И. Термическая стабильность терпеномалеиновых смол // Химия древесины. - 1991. - № 1. - С. 109-112.
7. Ламоткин А.И., Бутько Т.А., Проневич А.Н. Термическая деструкция терпеномалеиновых смол // Химическая переработка древесины: Межвуз. сбор. научн. трудов / ЛТА. - Санкт-Петербург, 1992. - С. 34-37.
8. Опытнo-промышленная выработка терпеномалеиновой смолы /А.И.Ламоткин, А.Н.Проневич, Г.С.Турук, О.А.Новиков, Л.А.Михайлова // Гидролизная и лесохимическая промышленность.- 1990.- №1.- С.27-28.
9. Ламоткин А.И., Проневич А.Н., Липлянин П.К. Получение, свойства и применение имида терпеномалеиновой смолы //Химия и химическая технология: Тр./БГТУ. - Минск, 1997.- Вып.5.- С.99-101.
10. Васильев И.А., Ламоткин А.И., Проневич А.Н. Синтез и свойства солей тяжелых металлов терпеномалеиновых смол //Молодые лесохимики-ускорению научно-технич. прогресса: Тез. докл.отрасл. конф. молодых специалистов, Горький, 20-21 окт. 1988 г./ Горький обл. правл. ВХО им. Д.И.Менделеева. ЦНИЛХИ.- Горький, 1988.- С. 11-12.
11. Ламоткин А.И., Проневич А.Н., Турук Г.С. Взаимодействие ан-

57 ар

БИБЛИОТЕКА

Минерально-лесохимический институт

Минский филиал

- гидрида с некоторыми монотерпеновыми углеводородами // Химия и использование экстрактивных веществ дерева: Теа. докл. на III Всесоюз.научно-технич. конф. Горький, 15-18 мая 1990 г./Науч. Совет АН СССР по проблеме "Химия дров. и ее основн. компонентов". ЦНИЛХИ. - Горький, 1990. - С. 21-22.
12. Ламоткин А.И., Мамоненко И.В., Проневич А.Н. Изамеризация 3-карена в процессе взаимодействия с малеиновым ангидридом // Химия и исследования экстрактивных веществ дерева: Теа. докл. на III Всесоюз.научно-технич. конф., Горький, 15-18 мая 1990 г./Науч. совет АН СССР по проблеме "Химия дров. и ее основн. компонентов". ЦНИЛХИ.-1990.- 59 с.
  13. Ламоткин А.И., Проневич А.Н., Шляшинский Р.Г., Кловев А.Ю. Терпеномалеиновая смола - новый лесохимический продукт, выпускаемый на Борисовском бумажно-лесохимическом заводе // Химия и использование экстрактивных веществ дерева: Теа. докл. на III Всесоюз. научно-технич. конф. Горький, 15-18 мая 1990 г./ Научн. совет АН СССР по проблеме "Химия дров. и ее основн. компонентов". ЦНИЛХИ. - Горький, 1990.- С. 21-22.
  14. Бутько Т.А., Проневич А.Н., Ламоткин А.И. Устойчивость терпеномалеиновых смол к термическому воздействию в атмосфере воздуха // Материалы юбилейной научно-технич. конф. по итогам научно-исследов. работ: Теа. докл. 55-й научно-техн. конф./БГТУ.- Минск, 1990. - С. 142-143.
  15. Терпеномалеиновая смола - новый ингредиент каучук-олигомерных композиций / Г.В.Васильев, А.А.Шумский, И.А.Васильев, А.И.Ламоткин, А.Н.Проневич //Материалы юбилейной научно-технич. конфер. по итогам научно-исслед. работ: Теа. докл. 55-й научно-технич. конф./БГТУ - Минск, 1990. - С. 154-155.
  16. А.с. 1851942 СССР, МКИ С 08 G 8/30. Способ получения терпенофенолформальдегидной смолы / А.И.Ламоткин, А.Н.Проневич, В.А.Гурьян, Е.А.Калеников (СССР). - N 3795516/23-05; Заявл. 13.08.84; Оpubл. 15.11.87, Бюл. N 42.// Открытия. Изобретения.-1987.- N 42.- С. 83-84.
  17. А.с. 1552490 СССР, МКИ В 23 К 35/363. Флюс для низкотемпературной пайки / Б.Г.Ударов, Э.Н.Мануков, О.Г.Выглазов, А.И.Ламоткин, Л.В.Изагова, А.Н.Проневич, В.И.Талапин, А.Л.Перцовский (СССР). - N 4470057/31-27; Заявл. 05.08.88; Оpubл. 30.12.89, Бюл. N 48.//Открытия. Изобретения.- 1989.- N 48.
  18. А.с. 1599385 СССР, МКИ С 08 F 222/06. Способ получения терпеномалеиновой смолы / А.И.Ламоткин, А.Н.Проневич, А.К.Страж,

- О.А.Новиков, И.И.Лыщенко, М.З.Мельников (СССР). - N 4456689/  
23-05; Заявл.08.07.88; Оpubл. 15.10.90, Бюл. N 38 //Открытия.  
Изобретения.- 1990.- N 38. - С. 102.
19. А.с. 1678011 СССР, МКИ С 08 F 122/06. Способ получения терпе-  
номалеиновой смолы / А.И.Ламоткин, А.Н.Проневич, Р.Г.Шляшин-  
ский, А.Ю.Клюев, С.С.Пуят, И.В.Пешков, А.Е.Иараилев, Д.И.Бе-  
лый, А.К.Страх, М.З.Мельников (СССР). - N 4721136/05; Заявл.  
19.07.89; Оpubл. 15.09.91, Бюл. N 35 // Открытия. Изобрете-  
ния. 1991.- N 35.
20. А.с. 1680725 СССР, МКИ С 08 L 9/00 // С 08 К 13/02. Реаиновая  
смесь /П.К.Липлянин, П.В.Васильев, А.А.Шумский, И.А.Васильев,  
ев, Б.С.Гришин; А.И.Ламоткин, А.Н.Проневич, А.Я.Шишкин, О.А.  
Новиков (СССР). - N 4645896/05; Заявл. 09.01.89; Оpubл.30.09.  
91, Бюл. N 36. //Открытия. Изобретения. - 1991.- N36.- С.111.
21. А.с. 1807051 СССР, МКИ С 07 D 209/48 // С 23 F 11/14. Способ  
получения антимицробной и антикоррозионной добавки для про-  
питки кабелей / Р.Г.Шляшинский, А.Е.Иараилев, И.В.Пешков,  
Д.И.Белый, А.С.Дегтяренко, А.Д.Чередниченко, С.С. Пуят,  
А.Ю.Клюев, А.И.Ламоткин, А.К.Страх, О.А.Новиков, А.К.Рудако-  
ва, Л.В.Саранин, А.Н.Проневич (СССР). - N 4685332/04; Заявл.  
25.04.89; Оpubл. 07.04.93, Бюл. N 13 // Открытия. Изобрете-  
ния.-1993.- N 13.- С. 42.
22. А.с. 1784468 СССР, МКИ В 29 С 45/24 // D 21 F 13/12. Способ  
очистки глянцевых листов производства древесноволокнистых  
плит / А.И.Ламоткин, В.Н.Марцудь, А.Н.Проневич, Т.В.Соловь-  
ева, В.И.Хорошун (СССР). - N 4908657/12; Заявл. 07.02.91;  
Оpubл. 30.12.92, Бюл. N 48.//Открытия. Изобретения.- 1992.- N  
48.- С.58.
23. Пат. 2028355 РФ, МКИ С 09 F 1/04. Способ получения лаковой  
смолы / Р.Г.Шляшинский, А.Ю.Клюев, А.Я.Валендо, В.С.Солдатов,  
А.Е.Иараилев, Д.И.Белый, А.И.Ламоткин, С.С.Пуят, И.В.Антоно-  
вич, А.К.Страх, Е.Р.Краскина, А.Н.Проневич, А.А.Эрдман,  
А.С.Стромский (РФ, РФ). - N 4927810/05; Заявл. 16.04.91;  
Оpubл. 09.02.95, Бюл. N 4.//Изобретения.- 1993.- N4.-С. 85.

*Дубов*

РЭЗЮМЭ

ПРАНЕВІЧ Анатолій Нікіфаравіч

АТРЫМАННЕ, УЛАСЦІВАСЦІ І ПРЫМЯНЕННЕ ТЭРПЕНАМАЛЕІНАВЫХ СМОЛ

ШКІПІНАР, МАЛЕІНАВЫ АНГІДРЫД, ТЭРПЕНАМАЛЕІНАВАЯ СМАЛА, МОНААДДУКТ, ДЫАДДУКТ, ІЗАМЕРЫЗОВАНЫ ШКІПІНАР, ГАЗАВАДКАСНАЯ ХРАМАТАГРАФІЯ

Аб'ект даследавання- жывічны, жывічны без пінена,экстракцыйны,сульфатны шкіпінары, малеінавы ангідрыд, монаэтаноламін,тэрпенамалеінавыя смолы і іх вытворныя.

Прадмет даследавання - атрыманне тэрпенамалеінавых смол, іх састаў, уласцівасці і канкрэтныя галіны прымянення.

Мэта работы- абгрунтаванне і распрацоўка тэхналагічнага працэсу атрымання тэрпенамалеінавых смол з ровных шкіпінараў з загадыя зададзенымі ўласцівасцямі, якія дазваляюць у далейшым выкарыстоўваць іх замест канифолі ў рэцэптурах палімерных кампазіцыйных матэрыялаў, а таксама пошук новых напрамкаў па іх эфектыўнаму прымяненню.

У рабоце вызначаны оптимальныя параметры працэсу атрымання ТМС з ровных шкіпінараў. Вывучаны групавы састаў тэрпенамалеінавых смол, а таксама вызначаны іх асноўныя ўласцівасці. Распрацавана методка вызначэння якаснага і колькаснага саставу монааддукта тэрпенамалеінавых смол з дапамогай газавадкаснай хроматаграфіі Даследаваны ўплыў прамотараў на працэс узаемадзеяння тэрпенавых вугляродаў шкіпінару з малеінавым ангідрыдам. Распрацавана методка вызначэння свабоднага малеінавага ангідрыду ў тэрпенамалеінавых смолах і сцёкавых водах іх вытворчасці. Даследаваны працэс ачысткі непрарэагаванага шкіпінару ад прымесей карбонавых кіслот.

Тэхналогія вытворчасці тэрпенамалеінавых смол упершыню ўкаранена на Барысаўскім заводзе АТ "Лесахімік" у 1990 годзе. Эканамічны эфект ад выпуску ў 1990-1992 гадах 186,3 тоны тэрпенамалеінавай смалы склаў 1531,7 тысячы рублёў. Эканамічны эфект ад замены 86 тон канифолі тэрпенамалеінавай смалой у рэцэптурах гумавых сумесей пры вытворчасці шын склаў у 1990 годзе 100 тысяч рублёў.

РЭЗЮМЕ

ПРОНЕВИЧ Анатолий Никифорович

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРПЕНОМАЛЕИНОВЫХ СМОЛ

СКИПИДАР, МАЛЕИНОВЫЙ АНГИДРИД, ТЕРПЕНОМАЛЕИНОВАЯ СМОЛА, МОНОАДДУКТ, ДИАДДУКТ, ИЗОМЕРИЗОВАННЫЙ СКИПИДАР, ГАЗОЖИДКОСТНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ

Объект исследования- живичный, живичный без пинена,экстракционный, сульфатный скипидары, малеиновый ангидрид, моноэтаноламин, герпеномалеиновые смолы и их производные.

Предмет исследования - получение терпеномалеиновых смол, их состав, свойства и конкретные области применения.

Цель работы- обоснование и разработка технологического процесса получения терпеномалеиновых смол из различных скипидаров с заранее заданными свойствами, позволяющими в дальнейшем использовать их вместо канифоли в рецептурах полимерных композиционных материалов, а также поиск новых направлений по их эффективному применению.

В работе определены оптимальные параметры процесса получения терпеномалеиновых смол из различных скипидаров. Изучен групповой состав ТМС смол, а также определены их основные свойства. Разработана методика определения качественного и количественного состава моноаддукта терпеномалеиновых смол с помощью газожидкостной хроматографии. Исследовано влияние промоторов на процесс взаимодействия терпеновых углеводов скипидара с малеиновым ангидридом. Разработана методика определения свободного малеинового ангидрида в терпеномалеиновых смолах и сточных водах их производства. Исследован процесс очистки непрореагировавшего скипидара от примесей карбоновых кислот.

Технология производства терпеномалеиновых смол впервые внедрена на Борисовском заводе АО "Лесохимик" в 1990 году. Экономический эффект от выпуска в 1990-1992 годах 186,3 тонны ТМС составил 1531,7 тысячи рублей. Экономический эффект от замены 65 тонн канифоли терпеномалеиновой смолой в рецептурах резиновых смесей при производстве шин составил в 1990 году 100 тысяч рублей.

SUMMARY

PRONEVICH Anatoli Nikiforovich

PRODUCTION PROPERTIES AND APPLICATION OF  
TERPENE-MALEIC RESINS

OIL OF TURPENTINE, MALEIC ANHYDRIDE, TERPENE-MALEIC RESINS,  
MONO-ADDUCT, DI-ADDUCT, ISOMERIZATE OIL OF TURPENTINE, GAS  
CHROMATOGRAPHIC

Object of investigation- turpentine, turpentine without pine-  
ne, wood turpentine, sulphate oils, maleic anhydride, mono-ethano-  
lamin, terpene-maleic resins (TMR) and their derivatives.

Subject of investigation - is a production of terpene-maleic  
resins, its composition, properties and fields of their application.

The goal of the work is motivation and development of tech-  
nological process of the production of TMR of different oils of  
turpentine with the properties given in advance, enable to use  
them instead of conimon resin in the prescriptions of polymeric  
compositional materials and the searching of new directions on  
their effective application in future. The optimal parameters of  
the production of TMR of different oils of turpentine are determi-  
ned in the work. The group composition of terpene-maleic resins of  
different oils of turpentine are determined in the work. The meth-  
ods of determining of qualitative and quantitative composition  
monoproduct of TMR with a help of gas chromatographic are develo-  
ped. The influence of promotors on the process of interaction ter-  
pene hydrocarbons turpentine with maleic anhydride. The methods  
of determining of free maleic anhydride in and sewage of their  
production are developed. The process of refining unreacted oil  
of turpentine from admixtures of carboxylic acids is investigated.

The technology of production of TMR was first introduced on  
Borisow plant AS "Forestechemist" in 1990. The economic effect  
from producing 186,3 tons of TMR in 1990-1992 composed 1531,7  
thousands rubles. The economic effect from the substitution of 65  
tons of resin by TMR in the prescription of rubber solutions du-  
ring production of tyres composed in 100 thousands rubles in 1990.



Проневич Анатолий Никифорович

ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРПЕНОМАЛЕИНОВЫХ СМОЛ

Подписано в печать 28.04.99 г. Формат 60<sup>х</sup>84 1/16. Печать офсетная  
Усл. печ.л. 1,5. Усл.кр. - отт. 1,5. Уч. - изд.л. 1,8.

Тираж 100 экз. Заказ 227

Белорусский государственный технологический университет.

220050, г.Минск, ул. Свердлова, 13а.

Отпечатано на ротапринте Белорусского государственного  
технологического университета.

220050, г.Минск, ул.Свердлова, 13.