

УДК 634.986.2+668.47/48

## Продукты переработки терпеноидов живицы

Т. В. Рязанова, Г. В. Тихомирова, И. С. Почекутов

ТАТЬЯНА ВАСИЛЬЕВНА РЯЗАНОВА — доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой химической технологии древесины и биотехнологии Сибирского государственного технологического университета (СГТУ). Область научных интересов: химия и химическая технология древесины и ее компонентов, биотехнология.

ГЕНОВЕФА ВИКЕНТЬЕВНА ТИХОМИРОВА — кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии древесины и биотехнологии СГТУ. Область интересов: химия и химическая технология древесины и ее компонентов.

ИВАН СЕРГЕЕВИЧ ПОЧЕКУТОВ — аспирант кафедры химической технологии древесины и биотехнологии СГТУ. Область научных интересов: химия и технология экстрактивных веществ дерева.

660049 Красноярск, просп. Мира, д. 82, Сибирский государственный технологический университет, тел. (3912)27-36-54, E-mail pavlov@sibstu.kts.ru

### Живица и первичные продукты ее переработки

В России сосредоточено около 40% мировых ресурсов хвойных деревьев. В основном произрастают растения семейства *Pinaceae*, принадлежащие к 4 родам: *Pinus* (сосна), *Picea* (ель), *Abies* (пихта), *Larix* (лиственница). Среди растений рода *Pinus* практический интерес представляет *Pinus silvestris* (сосна обыкновенная) [1, 2].

Особенностью хвойных пород является присутствие в древесине системы смоляных ходов. В каналах смоляных ходов накапливается смола — бальзам или живица, которая синтезируется в эпителиальных клетках и выделяется при различных повреждениях верхних слоев древесины, заживляет рану, закрывает ткани древесины от проникновения микроорганизмов и насекомых [3, 4].

Компонентам живицы, известным под названием терпеноиды (изопреноиды), свойственна антимикробная и антивирусная активность. Они стимулируют физиологические процессы в древесине, могут нести сигнальную информацию, влияют на устойчивость и продуктивность древесных растений и выполняют много других биологических функций.

Добывают живицу путем подсочки. В России наиболее пригодна для подсочки сосна обыкновенная (*Pinus silvestris* L.). Из сосны добывают около 99% всей живицы. В небольшом количестве проводят заготовку и других видов живицы.

Добычу живицы производят в европейской части России, Сибири и на Дальнем Востоке. Так, например, в среднем в 1986—1988 гг. добыча живицы составила 147,4 тыс. т в год, из них на долю европейской части приходилось 67,6 тыс. т. В настоящее время трудно точно оценить объем добываемой живицы, но существенное снижение его (примерно в 10 раз) очевидно. Первое место в мире по объему добываемой и перерабатываемой

живицы принадлежит Китаю, где добывается более 500 тыс. т живицы в год.

Терпеноиды живицы представлены моно-, сескви- и дитерпеновыми углеводородами и их кислородсодержащими производными [5]. Основную часть различных живиц составляют смеси монотерпеновых углеводородов ( $C_{10}H_{16}$ ) и смеси смоляных (дитерпеновых) кислот ( $C_{19}H_{29}COOH$ ), несколько ниже содержание нейтральных сескви- и дитерпеноидов. По составу терпеноидов и физико-химическим свойствам живицы хвойных отличаются друг от друга [6]. Живица сосновая является основным сырьем для получения канифоли и скипидара. При переработке живицы получают до 70—75% канифоли и 16—20% скипидара (терпентинное масло).

Химический состав скипидара, полученного из живицы различных хвойных деревьев, практически постоянен. В его состав входят:  $\alpha$ -пинен **1**,  $\beta$ -пинен **2**,  $\Delta^3$ -карен **3**, дипентен **4**, камфен **5**,  $\beta$ -мирцен **6**,  $\alpha$ -терпинен **7**, терпинолен **8**,  $\beta$ -фелландрен **9**, трициклен **10** [7] (схема 1).

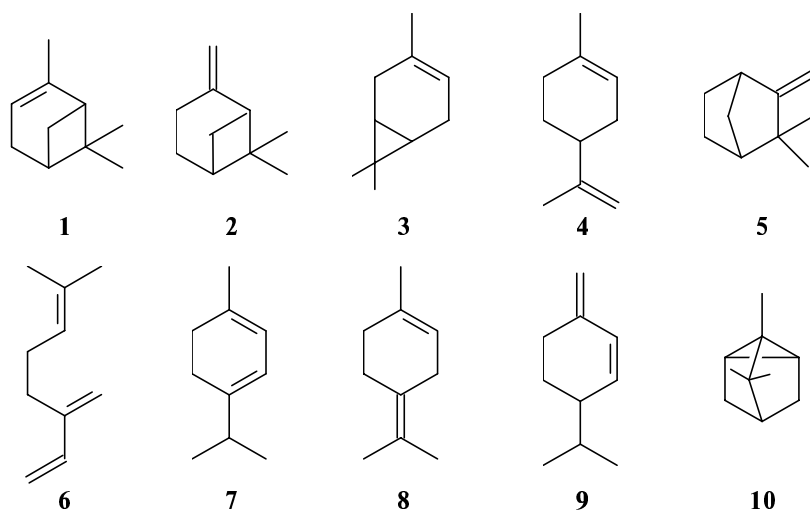
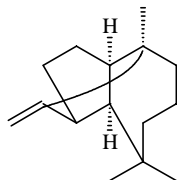


Схема 1

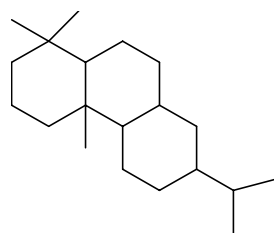
Основными компонентами скипидара живичного соснового являются  $\alpha$ -пинен **1** и  $\Delta^3$ -карен **3**. В скипидаре, выделенном из живицы крымской сосны, доля  $\alpha$ -пинена достигает 87–92%. Следует отметить, что в индийском скипидаре содержится значительное количество (до 25%) сесквитерпеновых углеводов, прежде всего, лонгифолена **11**:



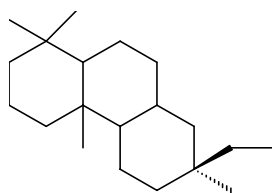
**11**

Для скипидаров, выделенных из живицы лиственницы и особенно ели, характерно повышенное содержание  $\beta$ -пинена **2**. Исключением являются лиственница японская и амурская, в первой на долю  $\Delta^3$ -карена **3** приходится до 85% от содержания углеводов, вторая продуцирует в основном  $\alpha$ -пинен **1**. Отличительной особенностью пихтовой живицы является присутствие в углеводородной части в заметных количествах  $\beta$ -фелландрена **9**.

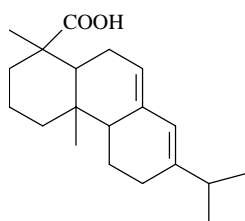
Дитерпеновые кислоты представляют собой трициклические, ненасыщенные, в основном с двумя двойными связями монокарбоновые кислоты, классифицируемые по типу углеродного скелета — абиетина **12** и пимарана **13**:



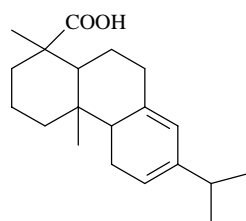
**12**



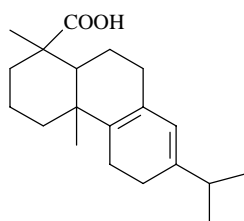
**13**



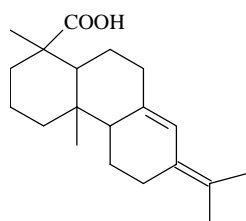
**14**



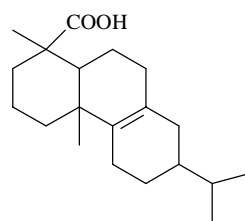
**15**



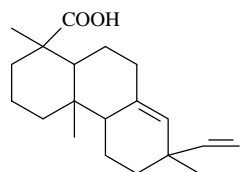
**16**



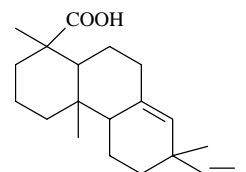
**17**



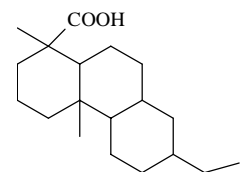
**18**



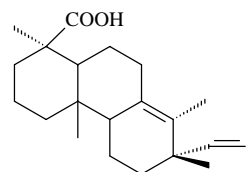
**19**



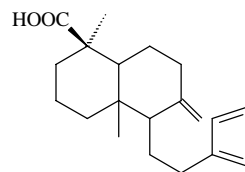
**20**



**21**



**22**



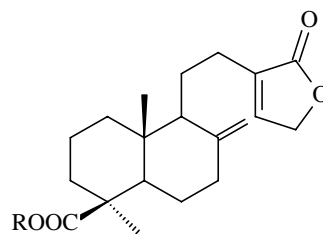
**23**

Схема 2

Установлено, что в живице хвойных и канифоли из нее содержится в основном один и тот же набор смоляных кислот: абиетиновая **14**, левопимаровая **15**, палюстровая **16**, неоабиетиновая **17**, дигидроабиетиновая **18**, пимаровая **19**, изопимаровая **20**, тетрагидроабиетиновая **21**, сандаракопимаровая **22** и ламбертиановая **23**, но наблюдаются существенные различия в их количественном составе (схема 2).

Среди смоляных кислот в живице сосны обыкновенной доминируют кислоты с сопряженными двойными связями: левопимаровая **15**, палюстровая **16**, абиетиновая **14** и неоабиетиновая **17**, на их долю приходится более 80% от массы кислотной части.

В живице сосны сибирской доминируют изопимаровая **20** и абиетиновая **14** кислоты. Кроме того, в составе смолистых веществ сосны сибирской обнаружены лабдан-13-еновые производные, бициклические дитерпеновые оксикислоты: пинусолевая (выделена в виде метилового эфира **24**), *изо*-купрессовая и *транс*-циадолевая.



**24**

Особенностью живицы сосны сибирской (кедра сибирского) является присутствие в ней ламбертиановой кислоты **23**, которая в живице других видов хвойных не обнаружена.

В живице лиственницы сибирской [6] доминируют левопимаровая **15** и палюстровая **16** кислоты (их совместная доля составляет около 40%), в живице ели сибирской и аянской доминирует дигидроабиетиновая кислота **18**.

В живице пихты преобладает абиетиновая кислота **14**.

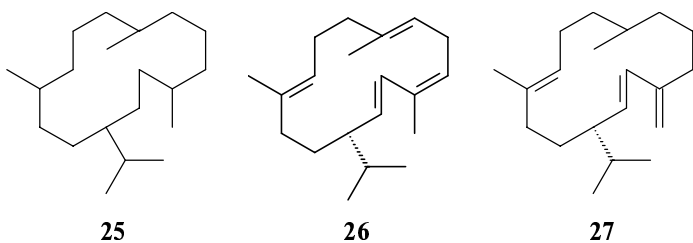


Схема 3

Нейтральные дитерпеноиды представляют собой моно-, би-, три- и тетрациклические соединения, содержащие различные функциональные группы (гидроксильные, альдегидные, кетонные и др.).

Доля нейтральных дитерпеноидов в живице сосны обыкновенной не велика и составляет 2,0–5,0%. Канифоль из живицы сосны обыкновенной обладает высоким качеством и наилучшими потребительскими свойствами. Доля нейтральных веществ в живице кедра сибирского составляет 8–10% от нелетучей части живицы. Основными дитерпеноидами являются моноциклические соединения с 14-ти членным циклом, относящиеся к цембрановому ряду: цембран **25**, цембрен **26**, изоцембрен **27** (схема 3), изоцемброл и др.

Они являются физиологически активными соединениями и могут быть использованы в качестве ингибитора роста растений и для синтеза аналогов ювенильного гормона для нужд сельского хозяйства.

Для нейтральных дитерпеноидов живицы лиственницы характерны бициклические соединения лабданового типа. В живице лиственницы сибирской найдены эпиманол **28**, лариксол **29**, лариксолацетат **30**, 13-эпипитуролозол **31** и его ацетат **32** и др. (схема 4). Основными компонентами являются эпиманол и эпипитуролозол (схема 4).

Доля дитерпеноидов в живице лиственницы сибирской составляет около 20%. Это обстоятельство делает живицу лиственницы сравнительно недорогим и относительно доступным сырьем для синтеза душистых веществ амбрового типа и получения ценных продуктов, используемых в парфюмерии и косметике, в частности смолы нейтральной лиственничной [8].

В живице ели сибирской основным нейтральным дитерпеноидом является неоабиенол. Доля нейтральных дитерпеноидов в живице пихты сибирской составляет 12,0–15,0%. Среди них преобладают бициклические спирты — цис-абиенол **33**, транс-абиенол **34**, цис-неоабиенол

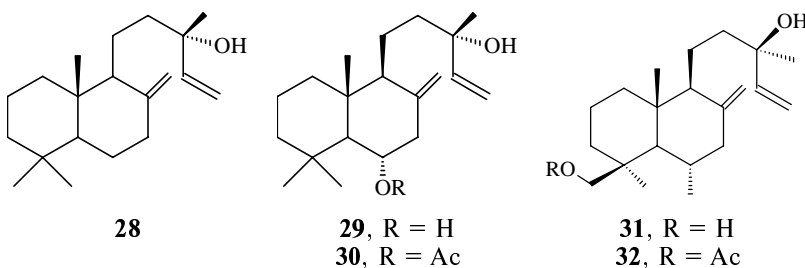


Схема 4

**35**. Найдены также абиетиналь **36**, моноилоксины **37** и **38**, дитерпеновый кетон **39** и др. (схема 5).

Из живиц пихты, кедра и ели получают ценный продукт — бальзам [8], который благодаря склеивающей способности и близости показателя преломления к таковому для оптических стекол, нашел применение в оптической промышленности, микротехнике, а также может использоваться в кондитерской промышленности в качестве основы для жевательной резинки (25% от массы).

ВНИИСНДВ совместно с Центральным научно-исследовательским лесохимическим институтом (ГУП ЦНИЛХИ) на основе продуктов переработки живицы: смолы нейтральной пихтовой (ТУ 13-1281172-46-87, марка СНП), смолы нейтральной лиственничной (ТУ 13-1281172-46-87, марка СНЛ), бальзама пихтового косметического (ТУ 13-4000177-23-86) и бальзама кедрового косметического (ТУ 12-0281078-120-89) разработали и внедрили в производство целый ряд косметических изделий. Помимо основных качеств они обладают бактерицидными, противовоспалительными и ранозаживляющими свойствами [9].

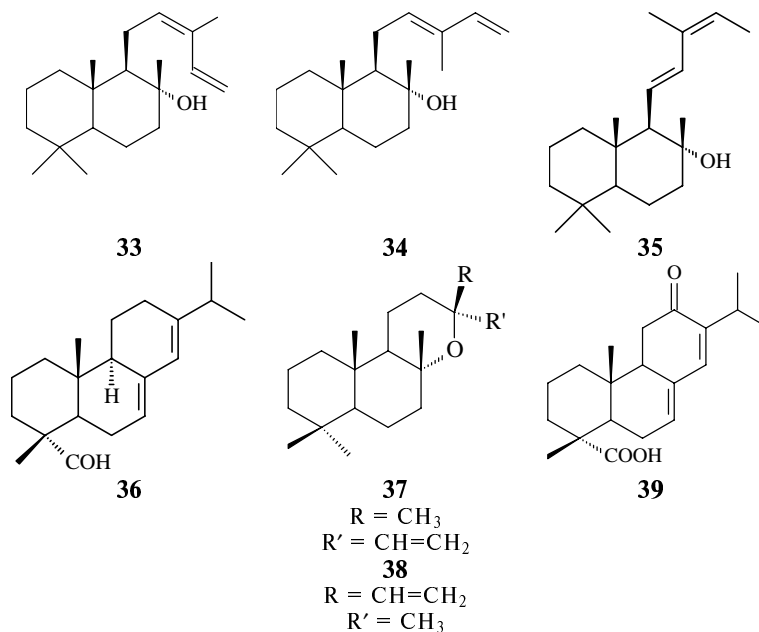


Схема 5

Полифункциональные, так называемые «окисленные» смоляные кислоты, в молекуле которых кроме карбоксильной группы имеется хотя бы еще одна кислородсодержащая группа, исследованы мало.

Несмотря на уникальность химического состава живицы в промышленном масштабе ее переработка ведется для получения канифоли и скипидара. Эти продукты имеют весьма широкое применение, потребителями их являются около 70 отраслей промышленности.

Одним из крупнейших потребителей канифоли является производство бумаги и картона. Для улучшения проклеиваю-

щих свойств канифоли ее подвергают различным видам модификации, что повышает сортность бумаги [10].

Крупный потребитель живичной канифоли — производство синтетического каучука, в основном бутадиенстирольного [11]. В резино-технической промышленности канифоль используется и как добавка для придания эластичности и морозостойкости изделиям, в приготовлении резинового клея, линолеума и др.

Из продуктов переработки канифоли можно получать эффективные поверхностно-активные вещества — гидрофобизаторы для обработки древесноволокнистых плит, эмульгаторы для битумных покрытий в дорожном строительстве [12]. Амины канифоли могут быть использованы для регенерации каучука, пропитки бумаг, производства ядохимикатов и гербицидов, флотореагентов и др. [11]. Полиграфическая промышленность широко использует сиккативы — резинаты канифоли на основе цветных металлов, главным образом марганца, меди, свинца, кобальта, цинка и др. Сиккативы улучшают пластичность красок и ускоряют высыхание олиф, изготовленных на основе растительных масел.

Канифоль может применяться для производства кожзаменивателей, эмульсионных смазок, дезинфицирующих веществ (креолина). В жировой промышленности канифоль применяется в мыловарении вместо пищевых жиров и для повышения моющих свойств мыла; в составе хозяйственного мыла содержание канифоли составляет 40%. Кроме того, канифоль используют в производстве сургуча, она входит в состав хирургического пластыря, лыжных мазей, не обходится без канифоли и скрипачи, используя ее для натирания смычков [12].

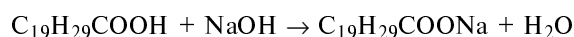
### Вторичные продукты на основе канифоли

Несмотря на все достоинства товарная канифоль в том виде, в каком она выпускается на рынок, не может полностью соответствовать современным требованиям тех отраслей промышленности, где она применяется. Многие свойства канифоли являются нежелательными, например ее склонность к кристаллизации, легкая окисляемость кислородом воздуха, хрупкость, низкая температура размягчения, влагоемкость, химическая нестойкость и кислотный характер. В связи с этим уделяется большое внимание вопросу облагораживания канифоли, ликвидации ее отрицательных свойств [13].

Процессы вторичной переработки канифоли, позволяющие повысить химическую стойкость и придать ей ряд новых полезных свойств, называют модификацией канифоли. Модифицирование канифоли можно проводить в двух направлениях в соответствии со свойствами смоляных кислот, связанными с наличием в них как карбоксильных групп, так и двойных связей [14].

#### Резинаты канифоли

Для канифоли, которая представляет собой смесь смоляных кислот, характерны все реакции кислот. Канифоль способна вступать в реакции с солями, щелочами и гидроксидами металлов:



Соли канифоли, как и смоляных кислот, называются резинатами, в частности резинат натрия называют канифольным мылом [15, 16].

Соли канифоли с щелочными металлами аналогичны мылам жирных кислот. Они не обладают кристаллическими свойствами и никогда не бывают твердыми. Соли гидрофильны, растворимы в воде и гидроксилсодержащих растворителях, нерастворимы в углеводородах. Соли тяжелых металлов аморфны, гидрофобны, растворяются только в неполярных органических растворителях; их получают плавлением или осаждением. Плавленные резинаты приготавливают путем введения в расплавленную канифоль тонкораздробленных основных карбонатов, оксидов или гидроксидов металлов.

Осажденные резинаты получают обменной реакцией между раствором натриевого канифольного мыла и солью соответствующего металла в осаждающих растворителях.

Как было отмечено выше, одним из крупнейших потребителей канифоли является производство бумаги и картона. Писчую бумагу и бумагу для печати обязательно проклеивают для создания на ее поверхности гидрофобной пленки, препятствующей растеканию красок и чернил, и для проклейки бумаги до сих пор используют канифольный клей, изготавливаемый исключительно на основе живичной канифоли.

Канифольный клей представляет собой пасту или сухой порошок, состоящий из сплава резината натрия и 30% свободных смоляных кислот. Для проклейки бумаги используется 2—5%-ный водный раствор клея. При сушке бумажного полотна канифоль плавится и заклеивает поры бумаги, что придает ей гидростойкость [12].

Резинаты калия и натрия являются хорошими эмульгаторами при эмульсионной полимеризации в производстве синтетического каучука и улучшают свойства каучука и резиновых изделий. Модифицированная канифоль придает этим изделиям нужные свойства, такие как клейкость, пониженное теплообразование при нагрузках, сопротивление истиранию и разрастанию порезов и т. д. В результате значительно повышается качество шин.

Резинаты в качестве связующих и сиккативов нашли широкое применение в производстве лаков. В качестве связующих для лаков используют резинаты кальция, цинка и алюминия, у которых около половины кислотных групп канифоли остаются незамещенными. Перечисленные резинаты представляют собой слегка окрашенные смолы, более твердые, чем канифоль: они размягчаются при 120 °С, в то время как канифоль при 70—75 °С [17]. В качестве сиккативов применяют главным образом резинаты марганца, свинца и кобальта, плавленные или осажденные. Осажденные резинаты обычно содержат 8% металлов, это больше чем в плавленных. Однако последние можно получать с повышенным количеством металла, если изготавливать их с применением солей органических кислот, а не оксидов металлов. Большое количество резинатов выпускается в виде растворов, а не в виде порошков. Это облегчает введение резинатов в краски и лаки, что повышает их стабильность [18].

Аммониевые соли смоляных кислот обладают склонностью к гелеобразованию, соли смоляных кислот с аминами обычно растворимы в воде и в углеводородах.

Особый интерес представляют резинаты модифицированной канифоли, в частности полимеризован-

ной. Процесс солеобразования полимеризованной канифоли протекает без кристаллизации реакционной массы, в результате получают резинаты улучшенного качества. Полимеризованная канифоль может содержать больше металла, чем обычная. При взаимодействии плавленной полимеризованной канифоли с гидроксидом кальция массовая доля кальция в продукте достигает 4%, а температура размягчения резината на 20–40 °С выше, чем у обычного [19]. Резинат кальция применяется в производстве полировочных масел, типографских красок, в качестве связующего для стержней в литейном производстве.

Для получения резината цинка в расплавленную полимеризованную канифоль при интенсивном перемешивании вводят ацетат цинка. Массовая доля цинка в резинате достигает 9%, температура размягчения 150–155 °С, вязкость в растворе толуола 35–50 сСт [20]. Резинат цинка используется для приготовления типографских красок глубокой печати. Он превосходит импортные смолы по показателю вязкости, блеску, скорости высыхания и растворимости.

#### Модифицированная канифоль

*Свойства канифоли, связанные с неопределенностью смоляных кислот.* Реакционная способность канифоли обусловлена главным образом тем, что молекулы смоляных кислот имеют как правило по две двойные связи, поэтому канифоль неустойчива к кислороду воздуха [21].

Наиболее высокой окисляемостью обладает абиетиновая кислота **14**, что связано с наличием у нее двух сопряженных двойных связей. Она легко присоединяет 2 моль кислорода, давая сложную смесь продуктов, в то время как левопимаровая **15** присоединяет только 1 моль. Такие кислоты как декстропимаровая и дигидроабиетиновая **18** проявляют большую стойкость к воздействию кислорода.

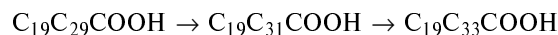
Основными реакционными центрами смоляных кислот являются углеродные атомы, расположенные в цикле, содержащем в качестве заместителя изопропильную группу. Об этом свидетельствует образование при окисамонолизе аминокислот и иминокислот изостроения. Так, например, из абиетиновой кислоты может образовываться валин [21] (схема 6).

В ряде случаев химическая активность канифоли приводит к снижению ее качества. Например, окисление канифоли, входящей в состав лаков и мыла, всегда сопровождается их потемнением, в бумаге этот процесс вызывает ее пожелтение. Лучший способ устранения этого недостатка — это уменьшение суммарного количества двойных связей, в том числе сопряженных, в молекулах смоляных кислот. Достичь этого можно путем их прямого гидрирования.

Модифицирование канифоли возможно не только в результате прямого гидрирования водородом. В определенных условиях имеет место диспропорционирование с одновременным дегидрированием и гидрированием смоляных кислот.

Необходимо отметить, что некоторые реакции, затрагивающие двойные связи смоляных кислот, видоизменяя товарную канифоль, придают ей ряд положительных качеств, позволяющих получить новые ценные продукты.

*Гидрирование.* Устойчивую к окислению канифоль получают гидрированием двойных связей молекул смоляных кислот [22].



При обычных температуре и давлении в присутствии платинового или никелевого катализаторов сравнительно легко насыщается одна двойная связь с образованием дигидроабиетиновой кислоты **18**. Гидрирование второй двойной связи с образованием тетрагидроабиетиновой кислоты **21** протекает с большим трудом и в более жестких условиях.

Известно несколько способов получения гидрированной канифоли: периодический с использованием в качестве катализатора никеля, осажденного на кизельгуре, и непрерывный, по которому расплавленная канифоль, насыщенная водородом, прокачивается через батарею реакторов, заполненных Ni Ренея. В другом непрерывном способе сосновую живичную канифоль в виде 35%-ного раствора в бензине и водород прокачивают через батарею реакторов колонного типа, заполненных гранулированным палладиевым катализатором и работающих по принципу форконтакта. Гидрированная канифоль имеет температуру размягчения 66–68 °С, кислотное число 166–168 мг КОН/г, немомыляемых веществ до 9%, кислот абиетинового типа не более 5%, она светлее исходной канифоли [23].

Полученный продукт используется при изготовлении светостойких мыл и клея для склеивания линз, киноплёнки, липких пластырей, в качестве добавок к пропитывающим смесям в электронике, к пластмассам, жевательной резинке и др. В соединении с поливиниловыми продуктами — для изготовления пленок, лент и лаков [24].

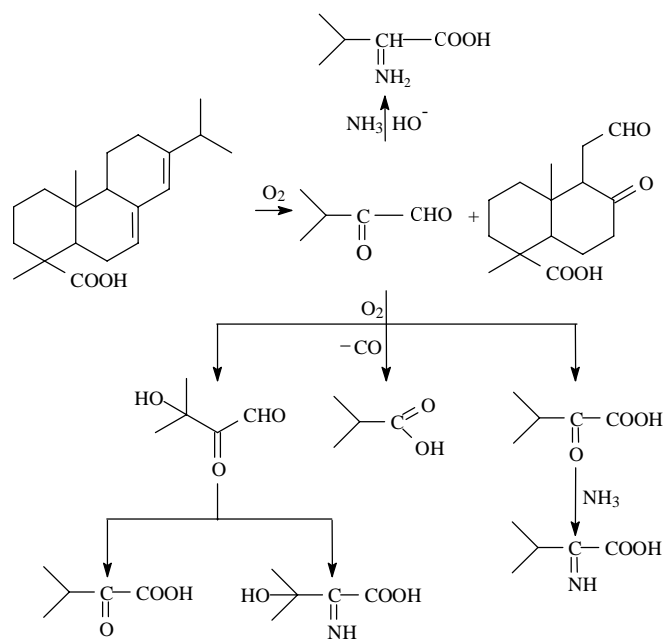


Схема 6

В резиновой промышленности гидрированная канифоль может быть использована при изготовлении шлангов, ремней, конвейерных лент, белых резин и других изделий, не имеющих сажевых наполнителей. В каучуке она не изменяет структуры полимера, служит активным наполнителем и может быть введена в каучук до 33% без ухудшения его свойств.

Этерификацией гидрированной канифоли получают смолу Элкан А-120. Область ее применения — получение суперконцентратов пигментов и красителей в производстве ударопрочного полистирола взамен импортного продукта Staybeliteester-10.

**Диспропорционирование канифоли.** Ликвидация сопряженных двойных связей в молекулах смоляных кислот может быть осуществлена в результате диспропорционирования. Это вариант, который не требует притока водорода извне. В определенных условиях имеет место одновременное протекание двух процессов: дегидрирование одних молекул смоляных кислот и гидрирование других отщепляющимися атомами водорода.

Процесс диспропорционирования абиетиновой кислоты **14** — это межмолекулярное перераспределение атомов водорода в ее молекулах с образованием более устойчивых структур — дегидро-, дигидро- и тетрагидроабиетиновых кислот (схема 7).

Получаемый продукт характеризуется повышенной устойчивостью к окислению.

В промышленности диспропорционирование канифоли осуществляют с использованием в качестве катализатора палладия на активированном угле. Расход катализатора составляет около 2% от массы канифоли. Продолжительность процесса 10—15 ч при 220 °С и атмосферном давлении. Диспропорционированная канифоль содержит: дегидроабиетиновой кислоты 65%, дигидроабиетиновой 21%, тетрагидроабиетиновой 5% и не более 3% абиетиновой кислоты, имеет кислотное число 158 мг КОН/г и температуру размягчения  $\geq 65$  °С [25].

В настоящее время на лесохимических предприятиях диспропорционирование канифоли осуществ-

ляют с использованием в качестве катализатора иода в количестве 0,5% от массы канифоли. Полученный продукт содержит не более 3% абиетиновой кислоты и имеет кислотное число 160—165 мг КОН/г [26]. Кислотное число живичной (немодифицированной) канифоли 168—169 мг КОН/г.

Диспропорционированную канифоль используют в производстве бутадиенстирольных каучуков для приготовления канифольного эмульгатора, для изготовления резинатов, эфиров и других производных с иными свойствами и лучшего качества, чем аналогичные производные немодифицированной канифоли.

**Полимеризация канифоли.** Повышение качества канифоли за счет сокращения числа двойных связей в молекулах смоляных кислот можно осуществить с помощью так называемой реакции каталитической полимеризации. Технический термин «полимеризация» неточно отражает процесс, происходящий со смоляными кислотами, так как в результате этой реакции образуются димерные, а не полимерные соединения. Процесс ведут в среде органического растворителя в присутствии кислых катализаторов. Для этого используют бензол, толуол, четыреххлористый углерод, *n*-гексан, скипидар и др. [27, 28]. Катализаторами служат серная и фосфорная кислоты, четыреххлористое олово, двуххлористый цинк, треххлористый бор, фтористый водород, борная кислота, бром, иод, катионит СБВ-1, отбельные глины и природный цеолит, в частности «Сахаптин». Основной продукт реакции — димер абиетиновой кислоты, строение которого пока не доказано.

Ряд авторов считают [28, 29], что при участии перечисленных катализаторов происходит не только димеризация, но и диспропорционирование смоляных кислот с образованием дегидроабиетиновой и тетрагидроабиетиновой кислот. При изучении состава и свойств «полимеризованной» канифоли, полученной при воздействии на 50%-ный раствор канифоли в бензине фторида водорода в количестве 30% от массы канифоли и продолжительности процесса 1,5—3 ч, было найдено, что в этом случае димеризуется только 21% смоляных кислот, содержащихся в исходной канифоли. Очень важным положительным качеством «полимеризованной» канифоли является отсутствие склонности к кристаллизации.

В ЦНИИЛХИ [29] разработана технологическая схема получения «полимеризованной» канифоли с использованием в качестве катализатора 80—85% серной кислоты, которая была апробирована на опытном заводе. Полученный канифольный продукт имел следующие характеристики: кислотное число 155—158 мг КОН/г, вязкость 60%-ного раствора канифоли в толуоле 34,5—39,8 сСт, температура размягчения 92—99 °С, иодное число (стандартный метод) 89—99 г/100 г.

Благодаря пониженному кислотному числу «полимеризованная» канифоль может широко использоваться для получения эфиров канифоли. При получении глицериновых эфиров глицерина расходуеться меньше, чем для обычной канифоли. Получаемые эфиры имеют более высокую температуру размягчения и большую вязкость.

«Полимеризованная» канифоль является основой для получения резинатов канифоли, необходимых

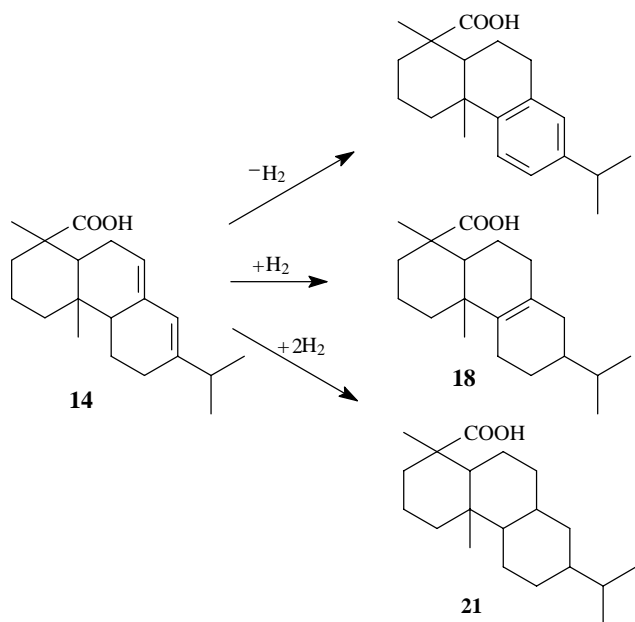


Схема 7

для полиграфической промышленности. Процесс их получения можно проводить в расплаве, что приводит к большому содержанию металлов (кроме олова). Резинаты «полимеризованной» канифоли отличаются от других большей твердостью, кислородоустойчивостью и высокой вязкостью. Кроме того, эта канифоль приобретает еще одно очень важное свойство — она не кристаллизуется [29].

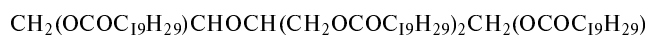
Наличие этих свойств является необходимым условием для ее использования в электротехнической промышленности, в электронике, радиотехнике и при изготовлении специальных сортов красок и лаков.

### Эфиры канифоли

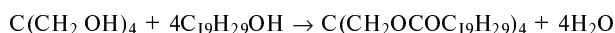
Канифоль легко вступает в реакцию этерификации с различными спиртами, причем реакция с многоатомными спиртами протекает легче, чем с одноатомными [30, 31]. Канифоль вступает в реакцию с метиловым, этиловым и бутиловым спиртами, с ксилитом и сорбитом. Этерификация ксилитом проходит значительно труднее, чем пентаэритритом. Чаще всего получают глицериновые и пентаэритритовые эфиры канифоли. Могут быть получены продукты как частичной, так и полной этерификации.

Образование полного глицеринового эфира канифоли **40** идет по схеме 8.

Возможно образование диглицеринабинового эфира:



При взаимодействии с пентаэритритом канифоль образует пентаэритритовый эфир (техническое название — пенталиновая смола):



Из всех эфиров канифоли наибольшее практическое значение имеет глицериновый эфир, называемый эфиром Гарпиуса. Промышленный эфир состоит из глицеринтриабиетата с примесью моно- и диэфиров смоляных кислот [32].

Глицериновый эфир канифоли — это твердое вещество, его цвет по иодометрической шкале не должен быть темнее 60 единиц для высшего сорта и 80 единиц для 1 сорта, кислотное число не более 11–12 мг КОН/г вещества, температура размягчения не ниже 75–77 °С, массовая доля золы не более 0,1–0,15% [33].

Глицериновый эфир канифоли широко используется в лакокрасочной и полиграфической промышленности. В масляных лаках часто применяют глифта-

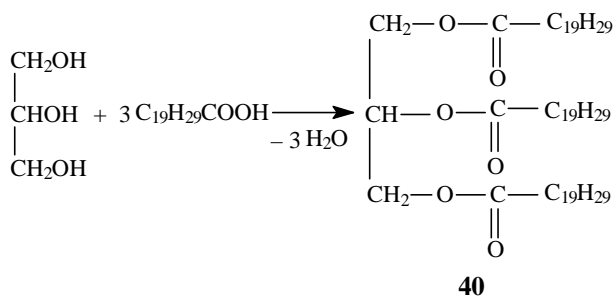
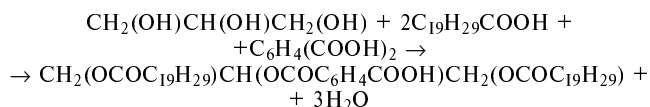


Схема 8

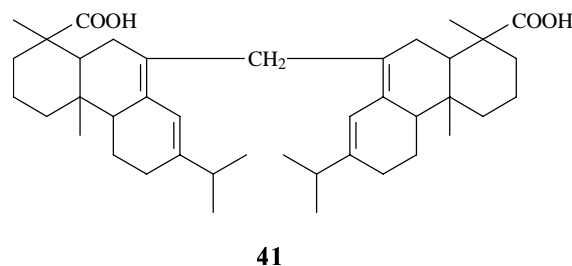
левую смолу, представляющую собой сложный эфир глицерина, канифоли и фталевой кислоты:



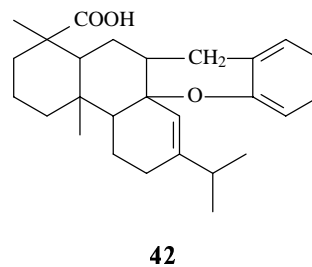
Возможно получение подобного производного еще более сложного состава на основе глицерина, канифоли, фталевой и линолевой кислот. Канифоль хорошо вступает в реакцию этерификации с ксилитом и сорбитом. Большие возможности имеются для использования в этих целях дульцита — одного из самых дешевых многоатомных спиртов. Качество эфиров, полученных на основе многоатомных спиртов, часто превышает качество глицеринового эфира.

В работе [34] было установлено, что эфиры канифоли можно получать этерификацией живицы, причем реакция проходит в 5 раз быстрее, чем при этерификации канифоли. С реакцией этерификации совмещается процесс отгонки скипидара.

Получение продуктов конденсации на основе канифоли можно осуществлять для целого ряда органических соединений. Наиболее важными продуктами являются фенолальдегидные смолы, модифицированные эфирами канифоли — альбетроли. Один из продуктов конденсации канифоли с формальдегидом — соединение **41**:



При конденсации фенола и канифоли в присутствии формальдегида получают соединение **42**:



В результате этерификации глицерином «полимеризованной» канифоли получают смолу элкан А-110, которая предназначена для использования в составе клеев-расплавов.

Эфиры канифоли используют в лакокрасочной промышленности, при изготовлении различных лаков и эмалей, водонепроницаемых и щелочустойчивых красочных покрытий, типографских красок, цветных карандашей и др. Вместе с тунгвым маслом эфиры канифоли применяют для изготовления лаков, которыми покрывают корпуса кораблей, крылья самолетов, огнестойкие и водонепроницаемые ткани и т.д. Пленки лаков и красок, изготовленных с применением некоторых эфиров и аддуктов канифоли, обладают

хорошим блеском, повышенной твердостью, тепло-, свето-, водостойкостью и сопротивляемостью истиранию. В качестве пластификаторов эфиры канифоли широко используют в производстве пластических масс и резинотехнических изделий, они усиливают морозостойкость и повышают эластичность изделий. В кожевенной промышленности их применяют для жиrowания кож вместо пищевых растительных масел.

Высокие электроизоляционные свойства канифоли и ее производных обеспечили им большой спрос в электро- и радиотехнической промышленности. Для этих отраслей выпускают специальную канифоль, обладающую высокими электроизоляционными свойствами и некристаллизующуюся.

Кабельная канифоль для электротехнической промышленности используется в качестве загустителя нефтяных масел при изготовлении изоляционных пропиточных составов. Последние служат для пропитки специальных сортов бумаги, которые затем используют в качестве электроизоляционного материала при производстве силовых высоковольтных кабелей.

Необходимо отметить, что склонность к кристаллизации у живичной канифоли в первую очередь объясняется тем, что добывать живицу стали с применением различных химических стимуляторов смолыделения и смолообразования (фосфорная и серная кислоты, хлорная известь, сульфитно-дрожжевой состав и др.), которые способствуют процессу кристаллизации канифоли. Известно, что кислоты оказывают каталитическое воздействие на первичные смоляные кислоты (левопимаровую **15**, неоабиетиновую **17**, палюстровую **16**), приводящее к их изомеризации в абиетиновую кислоту **14**. Канифоль, в состав которой входит более 30% абиетиновой кислоты, имеет тенденцию к кристаллизации в массе и особенно из ее растворов в органических растворителях.

Кроме того, авторами [35] установлено, что нерастворимые в петролейном эфире продукты окисления (канифольное масло), которые присутствуют в канифоли, значительно снижают ее электроизоляционные свойства. Аналогичное воздействие оказывает наличие в канифоли небольших количеств хлоридов металлов. Одновременно с этим продукты окисления и хлориды металлов способствуют кристаллизации канифоли.

Устранить эти недостатки можно путем ее модификации — частичной этерификации канифоли живичной марки А первого сорта многоатомными спиртами и получением канифоли некристаллизующейся модифицированной кабельной (КНМК) [36]. При использовании пентаэритрита получен продукт КНМК-1, глицерина — КНМК-2, ксилита-КНМК-3, диэтиленгликоля-КНМК-4, смесей этих спиртов-КНМК-5, удельное электрическое сопротивление которых по сравнению с исходной канифолью повышается в 12,0, 6,0, 4,5, 3,5 и 7,5 раза, а тангенс угла диэлектрических

потерь понижается в 4,0, 2,5, 2,0, 1,5 и 3,0 раза соответственно.

Пропиточные составы МП-1 и МП-2, полученные на основе КНМК-1 и КНМК-2, обладают улучшенными показателями по диэлектрическим свойствам и вязкости. Испытания пропиточных составов МП-1 и МП-2, полученных с использованием полимеризованной живичной канифоли, показали, что они имеют улучшенные показатели удельного объемного сопротивления и тангенса диэлектрических потерь по сравнению с составами, полученными на основе канифоли марки А. Так, первый показатель возрастает в среднем в 5,8 раза, а второй уменьшается в 4,1 раза. Полученные пропиточные массы не меняют эти показатели при старении в присутствии катализаторов (меди, свинца и алюминия).

### Канифольно-малеиновые продукты

Получение этих продуктов основано на способности канифоли к конденсации с малеиновым ангидридом [37, 38]. Ангидрид используется в количестве 4—5% от массы канифоли. При обработке живичной канифоли малеиновым ангидридом **43** получают малеинизированную канифоль, которая содержит аддукт смоляных кислот с ангидридом **43**, например малепимаровую кислоту **44** — аддукт левопимаровой кислоты **15** и ангидрида **43** (схема 9).

При модификации живичной канифоли малеиновым ангидридом с последующей этерификацией продукта глицерином получают смолу КМ.

Смолу элкан А-201 получают в результате частичной этерификации пентаэритритом канифольно-малеинового продукта. Она имеет теплоемкость 1,21 кДж/К, удельную электропроводность  $0,1 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1}$  и используется как диэлектрик.

Модифицированная канифоль имеет высокие показатели: кислотное число 170—180 мг КОН/г, температура размягчения 60—70 °С, она не склонна к кристаллизации. Получаемые продукты применяются для приготовления клеевых композиций при проклейке высших сортов писчей бумаги, ее производные используют в лакокрасочной, полиграфической и текстильной промышленности.

Смоли ПЭМАК, ПКМ-130 и синерезол М-80 получают путем модификации живичной канифоли малеиновым ангидридом с последующей этерификацией пентаэритритом. Эти смолы используются в полиграфической промышленности для изготовления офсетных красок.

### Вторичные продукты на основе скипидара

Основная область применения скипидара в отечественной промышленности — использование его в качестве растворителя при производстве масляных и художественных красок, лаков, мастик, вакс и других товаров бытовой химии. Однако практика использования скипидара за рубежом и в нашей стране показывает, что наиболее целесообразно и экономически выгодно перерабатывать его во вторичные продукты.

Особая ценность скипидара заключается в том, что

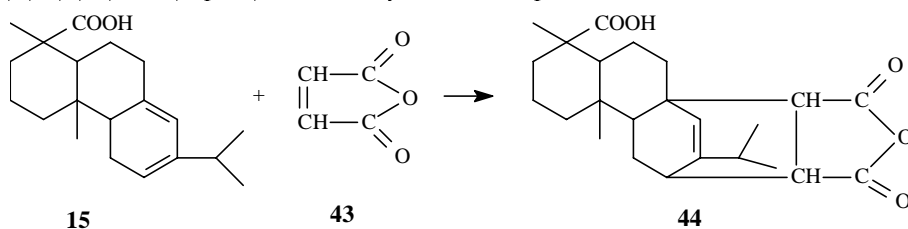


Схема 9

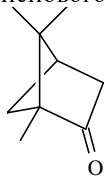


он является единственным крупным источником природных терпенов, которые широко используются в химической промышленности для синтеза целого ряда важных веществ. Компоненты скипидара являются основой синтеза синтетического соснового масла, терпинеола и терпингидрата, производных пинена, полихлоридов камфена, окситерпеновых смол, окситерпеновых растворителей и политерпенов. Из индивидуальных компонентов скипидара синтезируется целый ряд продуктов для парфюмерной промышленности.

Присутствие в структуре терпеновых углеводородов двойных связей и мостиковых циклических структур определяет их высокую реакционную способность: им свойственны реакции присоединения, алкилирования, изомеризации, полимеризации и др.

### Изомеризация $\alpha$ - и $\beta$ -пинена

Изомеризационные превращения  $\alpha$ -пинена **1** в камфен **5** в присутствии кислотных катализаторов различного типа подробно описаны в монографии [39]. Реакция изомеризации  $\alpha$ -пинена в камфен на диоксиде титана положена в основу промышленного синтеза камфоры — бициклического кетона монотерпенового ряда:



В природе камфора встречается в шалфейном, розмариновом и других эфирных маслах. Практическим источником камфорного масла является камфорный лавр, произрастающий в Японии и Китае. Камфору отгоняют при помощи острого пара из измельченных листьев и корней камфорного лавра. Для синтеза камфоры хорошим сырьем является также пихтовое эфирное масло. Известно, что оно содержит в среднем до 40% борнилацетата и борнеола.

Большое количество работ посвящено изомеризации  $\alpha$ -пинена **1** и  $\beta$ -пинена **2** с образованием в качестве основных продуктов дипентена **4** и терпинолена **8** [40—43]. В качестве кислотного катализатора использовались цеолиты типа 13X и 13Y различных модификаций, катионообменные смолы [40], а также концентриро-

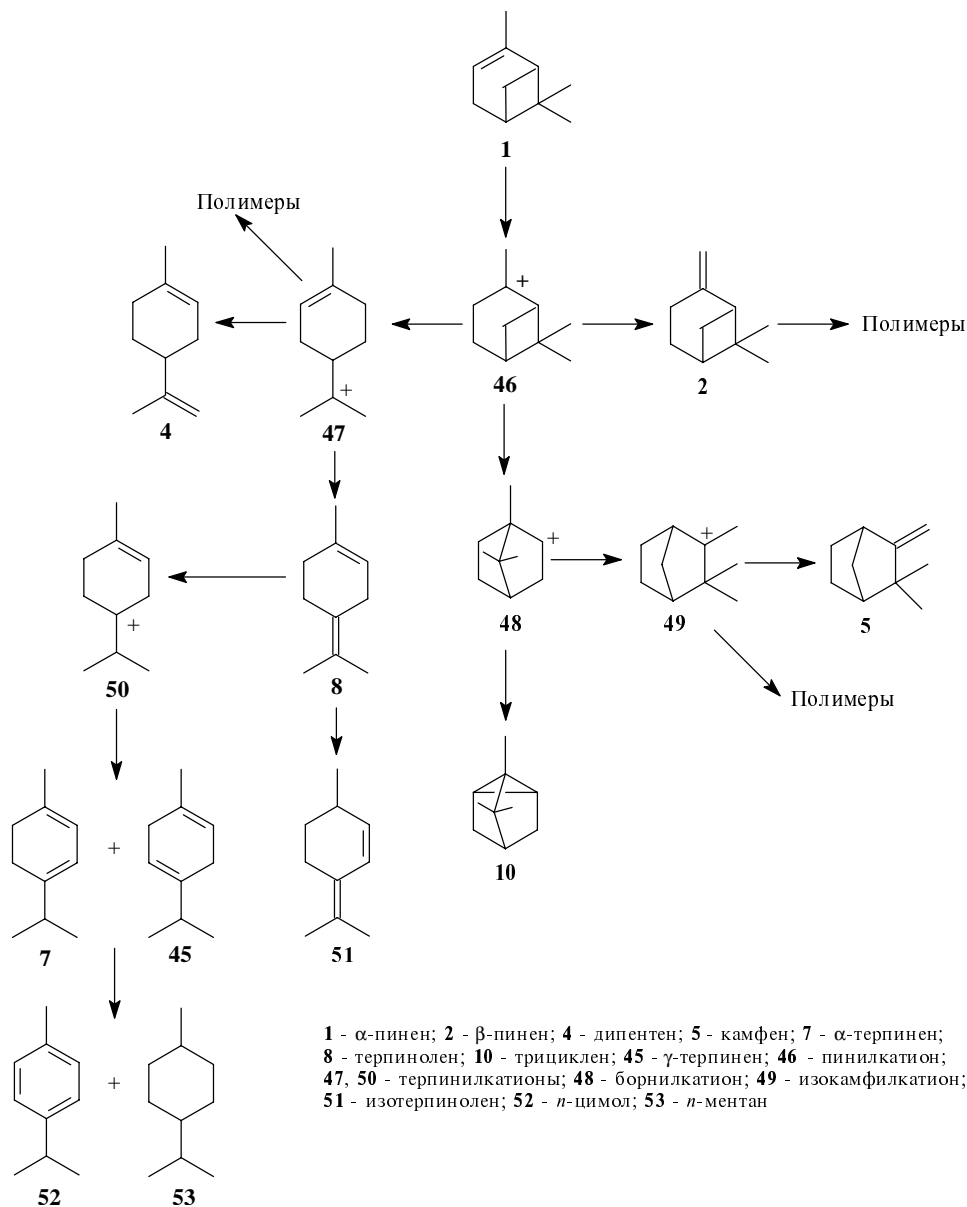
ванные минеральные кислоты [41]. В последнем случае наряду с дипентеном и терпиноленом в продукте изомеризации обнаружено значительное количество  $\alpha$ - и  $\gamma$ -терпиненов.

Основные превращения  $\alpha$ -пинена в присутствии кислотных катализаторов представлены на схеме 10.

Образующиеся в результате изомеризации  $\alpha$ -пинена несопряженные диены (дипентен **4**, терпинолен **8**,  $\gamma$ -терпинен **45**) могут, в свою очередь, изомеризоваться в циклические монотерпены с сопряженными двойными связями. Эти соединения нашли широкое применение для получения различных смол, используемых в лакокрасочной, электротехнической и в других отраслях промышленности [44, 45].

$\alpha$ -Пинен может служить исходным сырьем для производства терефталевой кислоты (схема 11).

Терефталевая кислота служит ценным сырьем для синтеза синтетических полиэтилентерефталатных волокон [17].



1 -  $\alpha$ -пинен; 2 -  $\beta$ -пинен; 4 - дипентен; 5 - камфен; 7 -  $\alpha$ -терпинен; 8 - терпинолен; 10 - трициклен; 45 -  $\gamma$ -терпинен; 46 - пинилкатион; 47, 50 - терпинилкатионы; 48 - борнилкатион; 49 - изокамфилкатион; 51 - изотерпинолен; 52 - *n*-цимол; 53 - *n*-ментан

Схема 10

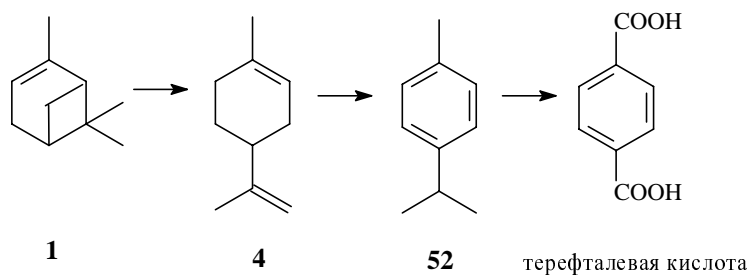


Схема 11

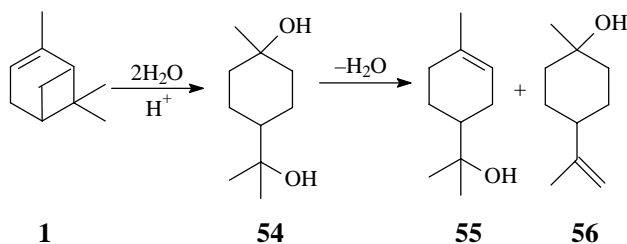


Схема 12

#### Гидратации бициклических терпеновых углеводов

Опубликовано большое число работ по гидратации  $\alpha$ -пинена [46–51]. Гидратация  $\alpha$ -пинена **1**, катализируемая кислотами, приводит к терпингидрату **54**, который далее превращается в смесь  $\alpha$ -терпинеола **55** и  $\beta$ -терпинеола **56** [43] (схема 12).

На основе пинена организован также синтез пластификаторов и смазочных масел, которые применяются при работе механизмов в условиях очень высоких и очень низких температур.

Производство  $\alpha$ -терпинеола является наиболее крупнотоннажным потребителем  $\alpha$ -пинена (более 40 тыс. т ежегодно) [52]. При гидратации  $\alpha$ -пинена **1** с использованием синтетических цеолитов А-3, А-4, А-5, F-9, TSZ-301 при 40–80 °С [46] с выходом 87–100% образуется  $\alpha$ -терпинеол **54**.  $\alpha$ -Терпинеол и его ацетаты имеют приятный цветочный запах и обладают бактерицидными свойствами, что определяет их применение в качестве отдушек для мыл, детергентов и дезинфектантов [44]. Важное значение может приобрести  $\beta$ -терпинеол, обладающий запахом гиацинта [47, 52], однако доступного технологического способа его получения пока не найдено.

Предложен новый способ получения терпингидрата из  $\alpha$ -пинена [53, 54]. В качестве катализатора используют 25,5–28%-ный водный раствор хлорной кислоты при объемном соотношении  $\alpha$ -пинен: раствор кислоты 1:2. Процесс ведут при температуре 30–35 °С в течение 6–7 ч. Терпингидрат требуемого качества выделяют общепринятым методом — перекристаллизацией. Выход субстанции 72% в расчете на  $\alpha$ -пинен.

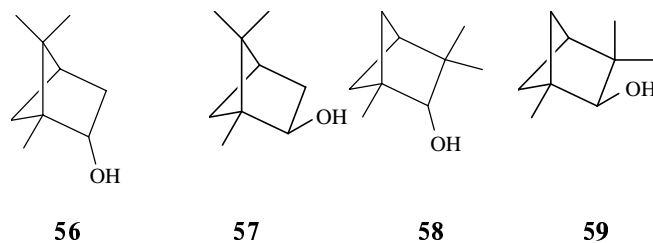
Терпингидрат, образующийся при гидратации  $\alpha$ -пинена, находит широкое применение не только как ис-

ходное соединение для синтеза парфюмерного терпинеола, но и как субстанция для изготовления лекарственных препаратов [54].

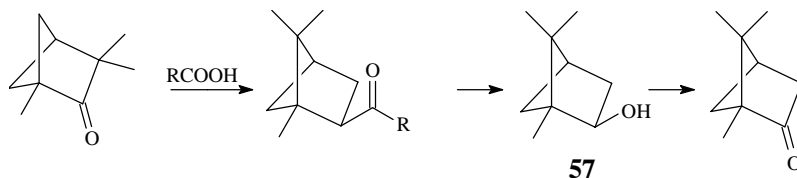
Гидратация  $\alpha$ -пинена **1**, катализируемая морденитом [48] при температурах 40–70 °С, приводит к образованию преимущественно изоборнеола, а в присутствии твердого кислого катализатора GC-82 образуется борнеол [49].

Наряду с многочисленными работами по гидратации  $\alpha$ -пинена, несомненный интерес представляют исследования в области гидратации камфена, поскольку продукт этой реакции — изоборнеол является промежуточным соединением при синтезе камфоры в промышленности.

Гидратация бициклических терпеновых углеводов в кислых средах приводит к образованию соответствующих бициклических терпеновых спиртов — борнеола **56**, изоборнеола **57**, фенхола **58**, изофенхола **59**.



В промышленном способе [34] изоборнеол **57** получают косвенным путем — омылением сложных эфиров, которые образуются в результате реакции камфена с муравьиной (реже уксусной) кислотой (схема 13).



Чтобы упростить многостадийный промышленный синтез камфоры, проводятся широкие исследования, направленные на разработку метода синтеза изоборнеола путем прямой гидратации камфена. Авторами [53, 55, 56] исследована гидратация камфена, катализируемая водными растворами гетерополиоксидов  $H_4SiW_{12}O_{40}$  и  $H_3PW_{12}O_{40}$  в гомогенных условиях в водном ацетоне. Эти кислоты оказались эффективными катализаторами гомогенной гидратации камфена: в результате реакции с выходом около 35% и селективностью 98–99% образуется изоборнеол.

Известно, что смесь терпеновых углеводов и монотерпеновых спиртов, главным образом,  $\alpha$ -,  $\beta$ -, и  $\gamma$ -терпинеолов (содержание спиртов 50–70%), обладает прекрасными флотуирующими свойствами и может быть использована для флотации руд цветных металлов, а продукт с содержанием спиртов не менее 95% (сосновое масло) входит в состав лакокрасочных композиций и применяется в машиностроении [17].

**Терпеновые смолы**

Обработкой терпенов фенолом, крезолом и некоторыми замещенными фенолами в присутствии катализаторов реакции Фриделя—Крафтса получают терпено-фенольные смолы [11, 25]. Они хорошо совмещаются с большинством пленкообразователей и растворяются в большинстве органических растворителей. Кроме того, эти смолы представляют интерес для получения вспомогательных средств для текстильной промышленности, как инсектициды, как стабилизаторы каучука, а также применяются в синтезе душистых веществ и для приготовления искусственных иммерсионных масел [57, 58]. Следует лишь заметить, что как любой фенолосодержащий продукт, терпено-фенольные смолы далеко небезупречны с экологической точки зрения. Поэтому в последнее время происходит их вытеснение более экологически безопасными продуктами.

Одними из таких продуктов являются смолы на основе монотерпеновых углеводородов с сопряженными двойными связями (сопряженных ментадиенов), которые используются в лакокрасочном, электротехническом и некоторых других производствах [46—48, 52, 59]. Кроме того, в отличие от скипидара, сопряженные 1,3-ментадиены имеют лучшую растворяющую способность и окисляются кислородом воздуха с образованием практически бесцветных продуктов. По этой причине можно полагать, что использование сопряженных ментадиенов в качестве растворителя лакокрасочных материалов более перспективно, чем скипидара.

Перспективными продуктами переработки скипидара являются и политерпеновые смолы, как жидкие, так и твердые. Они представляют собой нейтральные углеводородные соединения и являются продуктом полимеризации изомеризованного скипидара в присутствии катализатора [60—68]. Жидкие политерпеновые смолы — это маслообразные жидкости светло-желтого или желтого цвета, плотностью не менее 940 кг/м<sup>3</sup> и вязкостью не менее 8 · 10<sup>-3</sup> м<sup>2</sup>/с. Основная область применения политерпеновых смол — различные адгезивы, куда они входят в качестве компонента, придающего клейкость основному полимеру (натуральному или синтетическому каучуку, полиэтилену). Особенно широко используют эти смолы в клеях-расплавах и клеях, чувствительных к давлению (для липких лент).

В промышленности политерпены синтезируют по технологии, включающей стадии: изомеризации компонентов скипидара, полимеризации мономеров и отгонки мономеров от политерпенов [66]. Выход полимеров 80—90%.

Полимеризация терпеновых углеводородов протекает по катионному механизму. В качестве катализаторов авторы [39, 69] предлагают использовать алюмосиликатные катализаторы (природные и активированные глины), катализаторы реакции Фриделя—Крафтса (апротонные кислоты Льюиса), минеральные кислоты (протонные кислоты Бренстеда), катализаторы Циглера—Натта, катионообменные смолы, природный цеолит «Сахаптин» [69—78]. Преимуществом последнего катализатора является то, что в его присутствии образуются в основном димеры, на их долю приходится около 90%. По реакционной способности в реакции полимеризации терпеновые углеводороды можно рас-

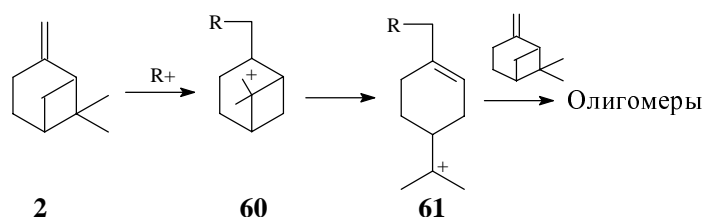


Схема 14

положить в следующий ряд: β-пинен > дипентен > α-пинен > Δ<sup>3</sup>-карен > камфен.

Процесс полимеризации β-пинена 2 до олигомерных продуктов [70] приведен на схеме 14. Первоначальная атака катионного агента на реакционноспособную экзо-метиленовую связь β-пинена приводит к образованию «спрятанного» циклического карбониевого иона 60. Затем происходит раскрытие напряженного четырехчленного цикла с образованием стерически благоприятного растущего третичного катиона 61.

Полимеризация α-пинена [79] также проходит с раскрытием напряженного четырехчленного кольца и образованием относительно стабильной двойной связи внутри кольца. Предполагают, что димеры образуются непосредственно из α-пинена, а образованию высокомолекулярных политерпенов предшествует изомеризация α-пинена в лимонен.

Жидкие политерпеновые смолы можно применять в качестве замазливателя для стекловолокна [80], в составах для «жирования» изделий из натуральной кожи [81], в качестве антикомкующей добавки для изготовления абразивного инструмента [82], в пленкообразующих полимерных композициях, используемых для изготовления электроизоляционных терморезистивных пленок и покрытий [83], для приготовления лыжных масел, в качестве пластификаторов, повышающих прочность, свето- и водостойкость пленкообразующих веществ, сиккативов, ускоряющих высыхание масляных лаков и красок, в производстве иммерсионных масел, а также в составе олифы, включающей оксидированное подсолнечное масло.

В США производят до 12 тыс. т в год твердых политерпеновых смол (с температурой размягчения выше 100 °С), которые благодаря нейтральному характеру используются в качестве эффективных адгезионных добавок в производстве клеевых материалов (в том числе клеев-расплавов) и в герметизирующих составах.

**Окситерпеновые продукты**

Окситерпеновые продукты — окситерпеновая смола, окситерпеновый растворитель — являются продуктами окисления «обеспиленного» скипидара, отхода камфорного производства. В промышленности процесс получения окситерпеновых смолы и растворителя состоит из следующих стадий: окисление терпенового сырья кислородом воздуха, промывка окисленного продукта водой и перегонка летучих продуктов с отбором легких фракций окисленного скипидара и окситерпенового растворителя. Получаемый продукт содержит 80—85% окситерпеновой смолы и 15—18% окситерпенового растворителя. Кислотность продукта не более 6 мг КОН/г, цветность не темнее 40 мг иода по иодометрической шкале [84, 85].

Окситерпеновая смола с растворителем используется в основном в качестве компонента нитроцеллюлозного лака НЦ-224. На основе нитроцеллюлозного лака организовано производство нитроэмали НЦ -264. Лак используют для отделки мебели, нитроэмаль — для окраски деревянных и металлических изделий, эксплуатируемых внутри помещения. Смола применяется в производстве олифы «Оксоль» в качестве частичного заменителя окисленного подсолнечного масла [86].

#### Другие продукты переработки скипидара

Из других направлений использования скипидара и скипидарных продуктов следует отметить производство гидропероксида пинана, используемого как инициатор эмульсионной полимеризации при получении сополимерных каучуков и латексов, получение гидропероксидов *n*-ментана, применяемых в качестве добавки для вулканизации резиновых смесей и воспламенения дизельного топлива [59], а также производство хлорпроизводных терпенов, применяемых как сельскохозяйственные инсектициды.

В последние годы из живиц выделено большое число ранее неизвестных соединений. Обнаружение высокой биологической активности у ряда терпеноидов хвойных обуславливает необходимость разработки новых путей рациональной и комплексной переработки живиц, создает предпосылки для более широкого их использования как в органическом синтезе, в парфюмерии и косметике, так и синтезе биологически активных веществ: гормонов, репеллентов, гиббереллинов, аттрактантов и др. [8—12, 87].

Скипидар несомненно является уникальным сырьем для получения хиральных синтонов. Большинство компонентов его оптически деятельны, их можно сравнительно просто получать с достаточно высокой степенью чистоты. Так, например, в результате гидрирования  $\alpha$ -пинена **1** легко образуется дигидромирцен **62**.

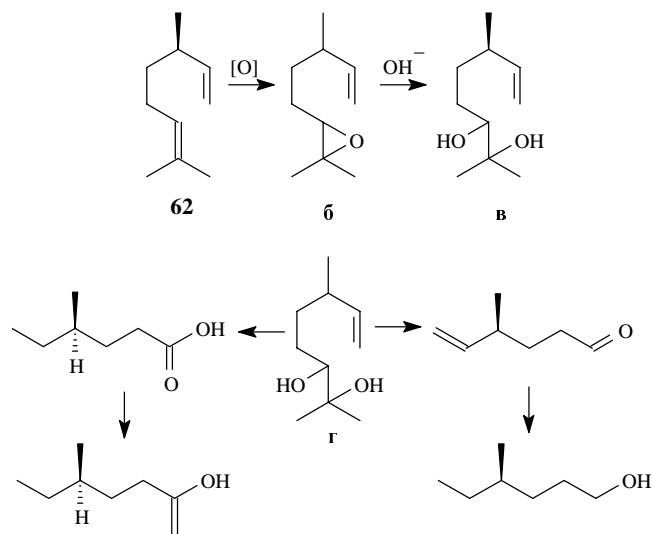


Схема 15

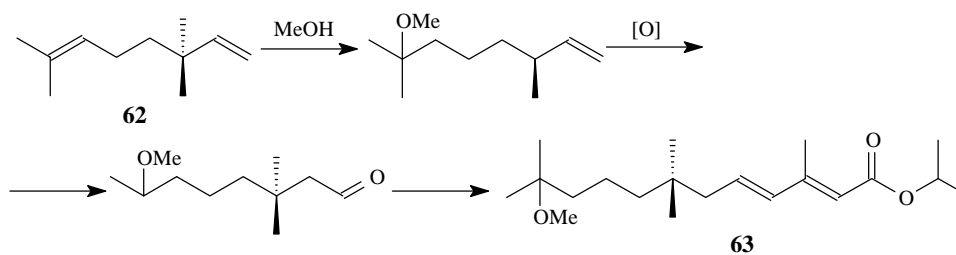


Схема 16

Наличие двух двойных связей позволяет получать широкий набор вторичных соединений (схема 15).

Хиральный синтон **62** успешно использовали в синтезе метопрена **63** — аналога ювенильного гормона, препарата инсектицидного действия, выпускаемого в США и Швейцарии (схема 16).

По этой схеме получают оптически деятельный препарат, активность которого в 1,5 раза выше активности рацемического [9].

Несмотря на успехи в изучении процессов переработки живицы и ее компонентов, технология производства большинства продуктов в лесохимии не реализована. Лесохимическая отрасль пока не готова использовать процессы большой химии. Это обусловлено как бедственным материальным положением лесохимических предприятий, так и отсутствием по некоторым разработкам серьезных научных исследований. Решение задач по глубокой переработке терпеноидов живицы и в целом экстрактивных веществ дерева — это будущее отрасли, насчитывающей многовековую историю.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бобров Е.Г. Лесообразующие хвойные СССР. Л.: Наука, 1972, 187 с.
2. Флора СССР. Под ред. В.Л. Комарова. Л.: изд-во АН СССР, 1934, т. 1, 300 с.
3. Иванов Л.А., Косович П.Л., Малевская С.С. и др. Смолистые вещества древесины и целлюлозы. М.: Лесн. пром-сть, 1968, 339 с.
4. Кадочников Н.А. Сб. тр. СибТИ. Красноярск, 1962, т. 29, с. 254.
5. Медников Ф.А. Подсочка леса. М.: Гослесбумиздат, 1955, 280 с.
6. Пентегова В.А., Дубовенко Ж.В., Ралдугин В.А. и др. Терпеноиды хвойных растений. Новосибирск, 1987, 96 с.
7. Бардышев И.И., Пирятинский А.Н., Бардышева К.В. Докл. АН СССР, 1950, т. 75, с. 75—77.
8. Радбиль Б.А. Лесохимия и подсочка. (Обзор информ.) М.: ВНИИПИЭИлеспром, 1990, вып. 2, 64 с.
9. Трофимов А.Н., Шавырин С.В. Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1992, № 2, с. 22—25.
10. Падерин В.Я., Романова Г.Н. Лесохимия и подсочка: Реф. информ. М.: ВНИИПИЭИлеспром, 1980, вып. 4, с. 8—12.
11. Заводчиков В.А. Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1972, № 1, с. 20—24.
12. Чудинов С.В., Трофимов А.Н., Узлов Г.А. и др. Справочник лесохимика. 2-е изд. М.: Лесн. пром-сть, 1987, 272 с.
13. Наумова С.Ф., Лойко Ж.Ф. Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1982, № 5, с. 11—12.
14. Жильников В.И., Хлопотунов Г.Ф. Модифицированная канифоль. М.: Лесн. пром-сть, 1968, с. 128.
15. Барабанова А.В. Химическая промышленность за рубежом, 1978, вып. 9, с. 23—48.
16. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов. (Справочное пособие) М.: Химия, 1978, с. 252—254.

17. Выродов В.А., Кислицин А.Н., Глухарева М.И. и др. Технология лесохимических производств. (Учебник для вузов) М.: Лесн. пром-сть, 1987, 352 с.
18. Шапнатье Г., Рабате Г. Химия лаков, красок и пигментов, 1960, т. 1, с. 521.
19. Бардышев И.И., Бронникова Г.В., Полуйко Е.Г. Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1968, № 2, с. 14—15.
20. Бронникова Г.В., Падерин В.Я., Седельников А.И. Обзор информ. М.: ВНИИПИЭИлеспром, 1984, вып. 2, 60 с.
21. Неует Н.Т.М. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. С.-Петербург, 2004, 14 с.
22. Шаталов В.П., Хлопотунов Г.Ф. Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1964, № 6, с. 22.
23. Шаталов В.П., Хлопотунов Г.Ф. Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1964, с. 22.
24. Савиных В.И., Радбиль Б.А. Там же, 1992, № 3, с. 19.
25. Журавлев П.И. Канифоль, скипидар и продукты их переработки. М.: Лесн. пром-сть, 1988, 78 с.
26. Полуйко Е.Г., Зыкова Е.П. Лесохимия и подсочка. (Реф. сборник) ВНИИПИЭИлеспром, 1982, вып. 2, с. 13.
27. Шапиро Л.Н. Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1962, № 2, с. 11.
28. Алексеева И.А., Радина Л.Б., Потоков Н.П. Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1968, № 2, с. 11.
29. Теоретические и практические вопросы производства и переработки канифоли и скипидара. Сб. тр. ЦНИИЛХИ. Горький, 1986, 95 с.
30. Бронникова Г.В., Киреева. Р.И. Лесохимия и подсочка. (Обзорн. информ.) М.: ВНИИПИЭИлеспром, 1981, вып. 1, с. 7.
31. Бардышев И.И., Лабусов А.А. Синтетические продукты из канифоли и скипидара. Минск, 1964, 86 с.
32. Авт. свид. СССР № 802342, Бюлл. изобр., № 5, 1982.
33. Медников Ф.А. Переработка первичных лесохимических продуктов. Ч. 1. Л.: РИО ЛТА, 1974, 82 с.
34. Свикле Д.Я., Сергеев В.Н. Изв. АН Латвийской ССР, 1961, № 4, с. 133—136.
35. Шляшинский Р.Г., Уваров Б.Г. Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1985, № 3, с. 21—23.
36. Шляшинский Р.Г., Угаров Б.Г., Ключев А.Ю., Григорьянц Т.И. Там же, 1983, № 3, с. 21—23.
37. Смирнова Е.Б. Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1970, № 6, с. 7.
38. Полуйко Е.Г., Паришук А.С. Лесохимия и подсочка. (Реф. сборник) М.: ВНИИПИЭИлеспром, 1971, вып. 5, с. 7.
39. Рудаков Г.А. Химия и технология камфары. М.: Лесн. пром-сть, 1976, 208 с.
40. Chaves das Neves H.J., Marques Vital J. S. Rev. Port. Quim., 1984, v. 26, № 3—4, p. 183—196.
41. Nuotinen J. Paperi ja Puu (Finland), 1979, v. 18, № 3, p. 165.
42. Патент Великобритании № 1353119, 1974.
43. Патент США № 3700746, 1972.
44. Журавлев П.И. Лесохимия и подсочка. (Обзор. информ.) М.: ВНИИПИЭИлеспром., 1983, 36 с.
45. Matynia T. Polymery, 1980, v. 25, № 6—7, p. 227—230.
46. Nomura Masato, Fujihara Yoshinoto. Kinki Daigaku Kokakubu Kenkyu Hokoku, 1985, v. 19, № 1, p. 1—5.
47. Исагулянц В.И. Синтетические душистые вещества. Ереван, 1947, 586 с.
48. Liu Chu-Tsin, Chen Qing-Zhi, Yu Zheng. Acta Chim. China, 1986, v. 44, № 6, p. 545—550.
49. Tan Ruiquan, Chen Qingzhi. Linchan Huaxue Yu Gongye, 1988, v. 8, № 3, p. 1—8.
50. Schwegler M.A., van Bekkum H. Bull. Soc. Chim. Belg., 1990, v. 99, № 6, p. 113—121.
51. Седельников А.И. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1976, 22 с.
52. Осадчий С.А., Толстиков Г.А. Химия в интересах устойчивого развития, 1997, т. 5, № 1, с. 79—93.
53. Золин Б.А., Климанский В.И., Радбиль А.Б. и др. Сб. докл. Всеросс. науч.-практич. конф. «Лесной комплекс — проблемы и решения». Красноярск, 1999, с. 158—159.
54. Радбиль А.Б., Золин Б.А., Радбиль Б.А. и др. Положительное решение о выдаче патента на изобретение по заявке 99115155 от 20 июля 1999 г.
55. Радбиль А.Б., Золин Б.А., Куликов М.В. и др.: Мат. Всеросс. заочной конф. «Катализ в биотехнологии, химии и химических технологиях». Тверь, 1999, с. 8—9.
56. Радбиль А.Б., Куликов М.В., Соколова Т.Н. и др. Ж. прикл. химии, 1999, т. 72, № 12, с. 2012—2017.
57. Авт. свид. СССР № 172946, Бюлл. изобр., 1965, т. 65, № 14, с. 65.
58. Нестерова Е.Т., Старостина Е.Б. Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1988, № 6, с. 86—89.
59. Журавлев П.И. Лесохимия и подсочка. (Обзор информ.) М.: ВНИИПИЭИлеспром, вып. 2, с. 8.
60. Патент США № 4487901, 1984.
61. Roberts W.J., Day A.R. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 3, p. 1226—1230.
62. Попов А.А., Старостина Е.Б., Ларионов В.П. и др. Совершенствование производства канифольно-скипидарных продуктов. Сб. тр. ЦНИЛХИ. Горький: Волго-Вятское книжное изд-во, 1986, с. 64—73.
63. Авт. свид. СССР № 1597362, 1987, Бюлл. изобр., 1990, № 37.
64. Бардышев И.И., Шляшинский Р.Г., Мельников М.З. Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1979, № 6, с. 23—24.
65. Авт. свид. СССР № 1482906, ИСМ, 1989, вып. 60, № 16.
66. Ламоткин А.И., Проневич А.Н., Турук Г.С. и др. Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1988, № 3, с. 18—20.
67. Патент США № 3314981, 1967.
68. Выродов В.А., Старцева Л.Г., Степанова Г.А. Химическая переработка древесного сырья. Л.: Наука, 1984, с. 97—100.
69. Соболева С.В., Рязанова Т.В., Тихомирова Г.В. и др.: Сб. докл. науч.-прак. конф. «Инновационный потенциал лесопромышленного комплекса Красноярского края», г. Лесосибирск, 5—6 сент. 2001 г. Красноярск, 2001, с. 121—124.
70. Попов А.А., Старостина Е.Б., Ларионов В.П. и др. Сб. тр. ЦНИЛХИ. Горький: Волго-Вятское книжное изд-во, 1986, с. 64—73.
71. Авт. свид. СССР № 1597362, 1987, Бюлл. изобр., 1990, № 37.
72. Бардышев И.И., Шляшинский Р.Г., Мельников М.З. Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1979, № 6, с. 23—24.
73. Выродов В.А., Старцева Л.Г., Степанова Г.А. Сб. Химическая переработка древесного сырья. Л.: Наука, 1984, с. 97—100.
74. Осадчий С.А., Толстиков Г.А. Химия в интересах устойчивого развития, 1997, т. 5, № 1, с. 79—93.
75. Радбиль А.Б., Куликов М.В., Соколова Т.Н. и др. Ж. прикл. химии, 1999, т. 72, № 12, с. 2012—2017.
76. Черткова С.И., Плюснин В.Г., Бабин Е.П. Там же, 1956, т. 29, № 12, с. 1865—1869.
77. Почекутов И.С., Климанская Т.И., Рязанова Т.В. и др. Химия растительного сырья, 2002, № 2, с. 151—152.
78. Соболева С.В., Рязанова Т.В., Тихомирова Г.В. Вестник СибГТУ. Красноярск, 2000, № 2.
79. Roberts W.J., Day Allan R. J. Amer. Chem. Soc., 1950, v. 72, № 3, p. 1226—1230.
80. Авт. свид. СССР № 988788. Открытия. Изобретения, 1983, № 2, с. 99.
81. Авт. свид. СССР № 1158587. Там же, 1985, № 20, с. 106.
82. Авт. свид. СССР № 960000. Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки, 1982, № 35, с. 63.
83. Авт. свид. СССР № 1027180. Открытия. Изобретения, 1983, № 25, с. 89.
84. Матешкина Л.П., Медведева А.В., Горланова Т.Г. Лесохимия и подсочка. (Обзорн. информ.) М.: ВНИИПИЭИлеспром, 1970, вып. 8, с. 3.
85. Стрижаков О.Д., Кочергина Э.И., Мастюкова Г.В. Там же, 1975, 29 с.
86. Авт. свид. СССР № 1030392. Открытия. Изобретения, 1983, № 27, с. 111.
87. Войцеховская А.Л., Зильберг Л.Л., Косильникова Н.А. Гидролиз. и лесохим. пром-сть, 1992, № 2, с. 25—26.