УЛК 630 866/.867:665. 947.828.001.2

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ КАНИФОЛЕТЕРПЕНОМАЛЕИНОВЫХ СМОЛ И ИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

А. Ю. КЛЮЕВ $^{1+}$, Н. Р. ПРОКОПЧУК 2 , О. А. НОВИКОВ 3

Химико-технологический центр НАНБ, ул. Купревича 16, 220141 г. Минск, Беларусь.

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова 13а, 220630 г. Минск, Беларусь.

3 AO «Лесохимик», ул. Демина 3, 222120 г. Борисов, Беларусь.

Приведены результаты исследований устойчивости к термоокислительной деструкции канифолетерпеномалеиновых смол, полученных на основе терпентина, и их сложных эфиров. Установлена линейная корреляция между величинами, характеризующими начало процесса термоокислительной деструкции в продуктах, и их физическими параметрами.

Введение. Разработка технологии получения канифолетерпеномаленновых смол (КТМС) и проведение дальнейших исследований по получению практически важных и высокоэффективных продуктов на их основе вызвали необходимость изучения их термической стойкости [1–4].

В связи с этим настоящая работа посвящена исследованию устойчивости к термоокислительной деструкции смол КТМС и их этиленгликолевых (ЭГ) и диэтиленгликолевых (ДЭГ) эфиров.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Для проведения исследований использовали терпеномалеиновую смолу (ТМС), канифольно-малеиновый аддукт (КМА), КТМС и сосновую живичную канифоль (СЖК). КМА получали обработкой СЖК при температуре 190±5 °С малеиновым ангидридом (содержание в реакционной смеси 25,8 мас.%), ТМС - обработкой соснового живичного скипидара при температуре 170±5 °C малеиновым ангидридом (в количестве 72,0 мас.%) с последующей отгонкой под вакуумом непрореагировавшего малеинового ангидрида и скипидара. КТМС получали из растворов сосновой живицы в живичном скипидаре (концентрация смоляных кислот 30-70, скипидара - 70-30 мас.%), обрабатывая их малеиновым ангидридом (в количестве 57,7-38,3 мас.%) при температуре 190±5 °C. От полученного продукта под вакуумом отгоняли непрореагировавшие скипидар и малеиновый ангидрид. СЖК использовали товарную. ЭГ и ДЭГ эфиры получали обработкой смол при 200-240 °C этиленгликолем и диэтиленгликолем с последующей отгонкой остатков спиртов, реакционной воды и неомыляемых веществ под вакуумом. Количество вводимого спирта определялось составом используемой смолы. Контроль реакции проводили по изменению кислотного числа (КЧ) реакционной смеси. Если КЧ смеси оставалось постоянным в течение часа, реакцию прекращали. Определение физико-химических характеристик температуры размягчения (T_p) , вязкости (v^{20}) и КЧ продуктов проводили по методике, приведенной в работе [5].

Физико-химические характеристики и состав КТМС и их сложных эфиров представлены в табл. 1 и 2.

Для определения параметров термоокислительной деструкции полученных продуктов были использованы методы динамической и изотермической термогравиметрии (ТГ) [6].

В методе динамической ТГ для более точного определения температуры начала разложения продукта по дериватограммам наряду с кривой ТГ были использованы кривые ДТГ и ДТА [7]. Исследования проводили на дериватографе фирмы МОМ типа ОД-103 в режиме программированного нагрева образца. Образец массой 0,1 г нагревали в платиновом тигле на воздухе, скорость нагрева 5,5 град/мин. Шкала весов 100 мг, гальванометра ДТА — 1/3, гальванометра ДТГ — 1/10.

На воздухе потеря массы исследованными смолами начинается при относительно низких температурах. Это связано с испарением воды и кипящих при 180–220 °С веществ (малеинового ангидрида, неомыляемых веществ), которые хи-

⁺ Автор, с которым следует вести переписку.

Таблица 1. Свойства и состав канифолетерпеномаленновых смол

Продукт		Физико ческие э геристик	Состав, мас.%						
	T _p , °C	КЧ, мг КОН/г	v ²⁰ , cCT	МПК	АТУ	СК	жк	внв	MA
TMC	60,0	320,0	45,2	-	97,0	_		2,0	1,0
KTMC30/70*	67,3	277,4	77,3	20,0	71,0	7,0	0,1	1,4	0,5
-//- _{40/60}	69,0	273,6	103,8	29,0	61,9	8,0	0,1	1,5	0,5
-//50/50	70,3	271,8	123,0	36,0	52,7	9,1	0,2	1,4	0,6
-//-60/40	72,8	269,3	142,2	44,0	44,0	9,7	0,3	1,3	0,7
-//70/30	78,1	267,1	158,6	52,0	35,0	10,6	0,4	1,6	0,4
KMA	81,0	232.0	177,8	72,0	_	24,2	0,9	2,1	0,8
СЖК	65,0	168,0	15,6	- 1		93,0	1,0	6,0	_

Примечание*. Даны соотношения смоляных кислот и скипидара.

мически не связаны с основными продуктами синтеза. Поэтому о термостойкости образцов судили по температурам начала деструкции: $T_{\rm A}^{\rm TTA}$ и $T_{\rm A}^{\rm TTA}$, а не по температурам 5%-ной или 10%-ной потери массы [7]. Для полной характеристики устойчивости смол к термоокислительной деструкции был использован метод изометрической ТГ. Для этого образцы ТМС, СЖК, КМА и КТМС (массой 0,5–1,3 г каждый) нагревали при 180, 200 и 220 °C, а их эфиры при 200, 220 и 240 °C в течение 4, 8 и 12 ч на воздухе. Остаточную массу измеряли на аналитических весах. По разности исходной и остаточной масс определяли потерю массы продукта.

Как видно из табл. 1, 2, физико-химические характеристики полученных малеиновых смол определяются их составом. Так, например, по мере уменьшения в них содержания аддуктов терпеновых углеводородов с малеиновым ангидридом и увеличения содержания малеопимаровой кислоты $T_{\rm n}$ и v^{20} малеиновых смол возрастают.

Анализ данных табл. 3 показывает, что по всем критериальным параметрам термолиза — $T_{\rm д}$, $T_{\rm д}$, $T_{\rm d}$, $T_{\rm d}$, $T_{\rm d}$, $T_{\rm m}$, $T_$

Из данных табл. 3 видно также, что СЖК по аналогичным параметрам находится на уровне смолы $KTMC_{70/30}$.

Поскольку изменение параметров $T_{5\%}$ и $T_{10\%}$ происходит с такой же закономерностью, как и параметра $T_{\rm H}^{\rm cp}$, можно утверждать, что наличие примесей (малеинового ангидрида и высококипящих терпеновых углеводородов) незначительно и примерно одинаково для всех исследованных смол.

Рассчитанная по данным динамической ТГ методом Бройдо [8] энергия активации $E_{\rm d}$ термо-окислительной деструкции смол возрастает от 56

Таблица 2. Свойства и состав сложных эфиров канифолетерпеномалеиновых смол

56.0		Физико	Состав, мас.%					
Продукт	1	ческие э						
62 - 12 13	Тр КЧ, мг		v ²⁰ ,	эфиры			СВК	внв
	°C	КОН/г	сСт	МПК	TMA	CK	CBK	DIID
ЭГТМС	76,5	15,6	75,8		90,1	-	7,9	2,0
ЭΓKTMC _{50/50}	80,0	18,7	191,4	35,0	45,0	4,0	14,2	1,8
-//- _{60/40}	82,7	20,4	223,7	40,0	40,0	5,0	13,0	2,0
-//- _{70/30}	85,8	19,7	257,3	45,0	35,0	6,0	13,0	1,0
ЭГКМА	91,0	13,4	290,0	70,0		15,5	12,8	1,7
ЭГСЖК	62,0	17,2	27,8	-	-	82,0	16,0	2,0
ДЭГТМС	72,5	17,8	76,8	320	90,0	3	8,0	2,0
ДЭГКТМС50/50	74,0	19,4	198,8	36,0	44,0	4,0	14,0	2,0
-//60/40	77,7	21,3	230,7	40,0	40,0	5,0	13,0	2,0
-// 	80,8	19,0	260,8	46,0	34,0	6,0	12,0	2,0
ДЭГКМА	83,0	16,4	291,0	70,0	141	15,5	12,8	1,7
ДЭГСЖК	50,0	19,1	28,3	_	-	83,0	15,0	2,0

до 66 кДж/моль с той же закономерностью. Данные изотермической термогравиметрии (табл. 4) показывают также, что наибольшая потеря массы продукта при 180, 200 и 220 °C наблюдается у образцов ТМС, а наименьшая – для образцов КМА. Для образцов КТМС наблюдалось снижение потери массы продукта по мере увеличения содержания в них малеопимаровой и смоляных кислот и уменьшения содержания аддуктов терпеновых углеводородов. Так, у образцов КТМС30/70 потеря массы (при температуре 180, 200 и 220 °C и времени нагрева 12 ч) составила соответственно (мас.%): 13,2, 26,0 и 32,0, в то время как у образцов КТМС $_{70/30}$ при тех же условиях – 5,1, 10,4 и 16,0. При этом содержание малеопимаровой кислоты в смоле КТМС_{30/70} - 20, аддуктов терпеновых углеводородов - 71, смоляных кислот - 7 мас.%. Для КТМС70/30 содержание малеопимаровой кислоты – 52, аддуктов терпеновых углеводо-

Таблица 3. Параметры термостойкости КТМС и ее эфиров по данным динамической термогравиметрии

		$E_{\mathrm{J\!L}},$						
Образец	$T_{\rm p}^{\rm pm}$	$T_{A}^{\overline{ATA}}$	TA	T5%	T _{10%}	T _{50%}	кДж/моль	
TMC	172	174	173	200	235	318	56	
KTMC30/70	175	190	183	222	245	331	57	
-//-40/60	183	198	191	228	255	335	58	
-//- _{50/50}	190	195	193	240	270	340	60	
-//- _{60/40}	193	202	198	240	270	340	62	
-// _{79/30}	220	214	217	250	280	350	65	
KMA	230	220	225	290	320	365	66	
СЖК	220	215	218	270	280	340	75	
ЭГТМС	250	220	235	275	305	388	70	
ЭГКТМС _{50/50}	256	240	248	290	315	394	102	
_// _{-60/40}	260	242	251	285	320	396	105	
-//- _{70/30}	266	244	255	295	325	399	108	
ЭГКМА	284	260	272	320	350	403	125	
ЭГСЖК	250	230	240	296	324	395	110	
ДЭГТМС	230	220	225	256	292	378	64	
ДЭГКТМС50/50	246	230	238	260	296	380	73	
-//60/40	248	240	244	280	306	383	82	
-//70/30	250	246	248	286	308	384	90	
ДЭГКМА	260	260	260	292	312	386	92	
ДЭГСЖК	230	226	227	286	310	384	- 10	

Условия эксперимента									
Температура нагревания, °С	Время нагревания, ч	TMC	KTMC _{30/70}	KTMC _{40/60}	KTMC50/50	KTMC _{60/40}	KTMC _{70/30}	КМА	СЖК
180	4	10,5	8,1	6,7	5,9	4,2	2,2	1,4	1,9
	8	15,7	12,4	8,8	6,7	4,9	4,4	1,6	2,9
	12	16,6	13,2	11,9	8,3	7,0	5,1	1,9	4,3
200	4	18,8	16,1	14,2	11,8	9,6	6,4	3,7	5,9
	8	26,7	23,3	19,0	16,0	10,4	8,5	4,1	7,8
	12	27,8	26,0	20,9	18,0	12,5	10,4	4,4	9,3
220	4	26,6	22,1	20,0	13,8	11,1	9,6	6,1	17,9
	8	35,1	29,6	26,4	19,0	17,5	13,2	6,7	20,6
	12	39,9	32,0	28,5	20,8	18,1	16.0	8.0	22.1

Таблица 4. Потеря массы Ат продуктов при нагревании в изотермических условиях (мас. %)

родов — 35,0, смоляных кислот — 10,6 мас.% (табл. 1). Более высокая термостабильность КМА объясняется и ее составом. Так, содержание малеопимаровой кислоты в нем — 72, смоляных кислот 24 мас.%. По данным табл. 4, потеря массы у СЖК в тех же условиях (при температуре 180, 200 и 220 °С и времени нагрева 12 ч) значительно ниже, чем у образцов ТМС, КТМС $_{30/70}$, КТМС $_{40/60}$, КТМС $_{50/50}$, КТМС $_{60/40}$, но выше, чем у образцов КТМС $_{70/30}$ и КМА. Для всех исследованных образцов наибольшая потеря массы приходится на первые 8 ч нагревания и составляет 80–96%.

Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что в условиях изотермического нагревания в первую очередь удаляются аддукты терпеновых углеводородов. Относительно устойчивыми к нагреванию оказались смоляные кислоты, а наиболее устойчивой — малеопимаровая кислота, что подтверждается данными табл. 3. Таким образом, выявлены общие закономерности устойчивости малеиновых смол к термоокислительной деструкции по данным динамической и изотермической термогравиметрии. Ввиду низкого содержания жирных кислот в КТМС (табл. 1), их влияние

на термостойкость исследованных продуктов не учитывали. Все исследованные малеиновые смолы по степени устойчивости к нагреванию в порядке убывания можно расположить в ряд:

$$KMA > KTMC_{70/30} KTMC_{60/40} > KTMC_{50/50} > KTMC_{40/60} > KTMC_{30/70} > TMC.$$

Представляло интерес сопоставить полученные данные по устойчивости малеиновых смол к термоокислительной деструкции с такими физическим параметрами смол, как температура размягчения $T_{\rm p}$ и вязкость v^{20} . Результаты такого сопоставления представлены на рис. 1, 2. Как видно из рис. 1, 2, наблюдается хорошая линейная корреляция между величинами $T_{\rm д}^{\rm cp}$ и $T_{\rm p}, \Delta m$ и $T_{\rm p}, T_{\rm d}^{\rm cp}$ и v^{20} , Δm и v^{20} . Наличие линейной зависимости между указанными величинами, характеризующими начало химических процессов разложения в смолах и их физическими параметрами, можно объяснить следующим. Для начала процесса термоокислительной деструкции смол необходим определенный уровень подвижности молекул, содержащих определенные функциональные группы

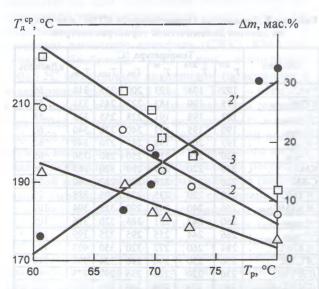


Рис. 1. Зависимость температуры термоокислительной деструкции $T_{\rm g}^{\rm CP}$ (2') и потери массы Δm от температуры размягчения $T_{\rm p}$ при изометрической ТГ для КТМС, температура нагревания: I = 180 °C; 2 = 200; 3 = 220 °C

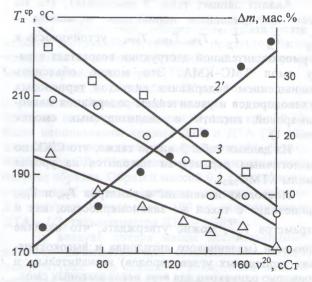


Рис. 2. Зависимость температуры термоокислительной деструкции $T_{\rm g}^{\rm CP}$ (2') и потери массы Δm от вязкости v^{20} при изометрической ТГ для КТМС, температура нагревания: I-180 °C; 2-200; 3-220°C

$$\begin{bmatrix}
COOH & -CH-C & O \\
-CH-C & O
\end{bmatrix}$$

а также возможность их контакта с кислородом воздуха. Поэтому с увеличением параметров $T_{\rm p}$ и v²⁰, связанных с энергией межмолекулярных взаимодействий в смолах, а, следовательно, и с подвижностью молекул в них, значения $T_{\Pi}^{\text{ ср}}$ возрастает, а Δm закономерно уменьщается. Кроме того, с возрастанием v^{20} способность кислорода воздушной среды диффундировать к химическим активным группам снижается. По этой причине с ростом вязкости смолы устойчивость к термоокислительной деструкции также возрастает. Полученные линейные корреляции (рис. 1, 2) хорошо согласуются с ростом активационного барьера E_n реакции термоокислительного разложения смол в зависимости от их параметров v^{20} и T_p (табл. 1, 3) и соответствуют современным представлениям о связи кинетики процессов термоокислительной деструкции вещества с его фазовым состоянием [9]. Полученные экспериментальные данные позволили рекомендовать КТМС для использования в клеях-расплавах (КР) [10] для склейки радиодеталей в отклоняющих системах телевизионных приемников. Одним из путей повышающих эксплуатационные свойства КР и расширяющих диапазон применения является дополнительная модификация КТМС. С этой целью на основе КТМС были получены ЭГ и ДЭГ эфиры и изучена их термическая стойкость.

Как видно из табл 2, физико-химические характеристики полученных эфиров также зависят от их состава. По мере уменьшения содержания в них эфиров ЭГТМА и ДЭГТМА и увеличения соэфиров малеопимаровой держания ЭГМПК и ДЭГМПК и эфиров смоляных кислот ЭГСК и ДЭГСК температуры размягчения и вязкости возрастают. Анализ данных табл. 3 показывает, что по параметрам $T_{\rm д}^{\rm ДТГ}$, $T_{\rm д}^{\rm ДТА}$, $T_{\rm д}^{\rm cp}$, $T_{\rm 5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ устойчивость к термоокислительной деструкции возрастает в ряду ЭГТМС-ЭГКМА и Это можно объяснить ДЭГТМС-ДЭГКМА. уменьшением содержания эфиров ТМА и увеличением содержания эфиров МПК и СК в анализируемых смолах (табл. 2).

Как видно из данных табл. 3, ЭГСЖК по аналогичным параметрам находится на уровне смол ЭГКТМС $_{60/40}$ и ЭГКТМС $_{70/30}$. ДЭГСЖК по аналогичным параметрам превосходит смолу ДЭГТМС, но уступает смолам ДЭГКТМС $_{50/50}$, ДЭГКТМС $_{60/40}$, ДЭГКТМС $_{70/30}$ и ДЭГКМА.

Поскольку изменения параметров $T_{5\%}$ и $T_{10\%}$ для ЭГ и ДЭГ эфиров происходят с такой же закономерностью, как и параметра $T_{\rm д}^{\rm CP}$, можно утверждать, что наличие примесей (этиленгликоля,

диэтиленгликоля и высококипящих терпеновых углеводородов) незначительно и примерно одинаково для всех исследованных смол. Энергия активации E_{π} термоокислительной деструкции эфиров ЭГ и ДЭГ возрастает от 70 до 125 кДж/моль и от 64 до 92 кДж/моль, соответственно, с той же закономерностью. Обработка смол этиленгликолем и диэтиленгликолем значительно повышает их устойчивость к термоокислительной деструкции. Так, абсолютные значения температур $T_{\Lambda}^{\text{ср}}$ для эфиров ЭГ в среднем на 28–47 °C, а для эфиров ДЭГ на 42–60 °C выше по сравнению со значениями температур $T_{\Lambda}^{\text{ср}}$ для исходных смол.

По данным изотермической термогравиметрии наибольшая потеря массы продукта при 200, 220 и 240 °C наблюдается у образцов ЭГТМС и ДЭГТМС, а наименьшая – для образцов ЭГКМА и ДЭГКМА. Более высокая термостабильность ДЭГКМА объясняется ее составом: содержание ДЭГМПК в нем - 70,0, ДЭГСК - 15,5 мас.%. Потеря массы у ДЭГСЖК в тех же условиях значительно ниже, чем у образцов ДЭГКТМС $_{50/50}$, ДЭГКТМС $_{60/40}$ и выше, чем у ДЭГКТМС70/30МА. Для всех исследованных образцов наибольшая потеря массы приходится на первые 8 ч нагревания и составляет 70-80%. Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что в услових изотермического нагревания в первую очередь подвергаются процессу термоокисразложения эфиры ЭГТМА ДЭГТМА. Относительно устойчивыми к нагреванию оказались эфиры ЭГСК и ДЭГСК, а наиболее устойчивыми ЭГМПК и ДЭГМПК. Все исследованные ЭГ и ДЭГ эфиры по степени устойчивости к нагреванию расположить в ряд в порядке убывания:

ЭГКМА > ЭГКТМС $_{70/30}$ > ЭГКТМС $_{60/40}$ > ЭГКТМС $_{50/50}$ > ЭГТМС и ДЭГКМА > ДЭГКТМС $_{70/30}$ > ДЭГКТМС $_{60/40}$ > ДЭГКТМС $_{50/50}$ > ДЭГТМС.

Между устойчивостью ЭГ и ДЭГ эфиров малеиновых смол к термоокислительной деструкции и их $T_{\rm p}$, v^{20} также существуют линейные корреляции (табл. 2, 3).

Рост эффективной энергии активации E_{π} термоокислительного разложения КТМС и их эфиров с возрастанием вязкости и температуры размягчения находится в соответствии с данными и теоретическими выводами работы [9]. Доля энергии межмолекулярных взаимодействий, возникающая при переходе от низковязких к высоковязким эфирам, входит в активационный барьер E_{π} в основном через стадии инициирования и продолжения (особенно через энергию активации элементарной реакции в случае длинных кинетических цепей: $ROO^{\circ} + RH \rightarrow ROOH + R^{\circ}$) [9, 11].

Значение E_n в высоковязких системах выше по сравнению с низковязкими системами потому, что в вязких системах реакционная способность определяется не только свойствами электронных оболочек реагирующих частиц, но и молекулярной подвижностью. Одной из предпочтительных моделей, объясняющих это, является модель запаздывания перегибридизации. Перегибридизация, скорость которой лимитируется структурной релаксацией, запаздывает относительно акта переноса атома водорода, что эквивалентно увеличению истинной энергии активации. При этом, чем больше во времени разделены эти акты, т. е. чем больше вязкость системы, тем больше E_{π} , т. к. за время реакции не успевает реализоваться активированный комплекс энергетически выгодного, оптимального строения, в результате процесс идет по более высокому профилю поверхности потенциальной энергии [9, 11].

Выводы. Устойчивость к термоокислительной деструкции КТМС и их ЭГ и ДЭГ эфиров определяется составом смол и различается на десятки градусов. Установлены линейные корреляции между температурой начала термолиза смол, их вязкостью и температурой размягчения. Повышенная термостойкость эфиров КТМС улучшает потребительские свойства смол и расширяет возможности их использования в клеях-расплавах.

ОБОЗНАЧЕНИЯ

 $T_{\rm p}$ — температура размягчения; КЧ — кислотное число; ${\rm v}^{20}$ — вязкость; МПК — малеопимаровая кислота; АТУ — аддукты терпеновых углеводородов; СК — смоляные кислоты; ЖК — жирные кислоты; ВНВ — высококипящие неомыляемые вещества; МА — малеиновый ангидрид; СВК — свободные кислоты; $E_{\rm n}$ — энергия активации термоокислительной деструкции; $T_{\rm q}$ — температура начала отклонения кривой дифференциальной термогравиметрии; $T_{\rm q}$ — температура начала экзотермического эффекта на кривой ДТА, связанного с началом окисления; $T_{\rm q}$ — температура де-

струкции по усредненным данным кривых ДТГ и ДТА; $T_{5\%}$, $T_{10\%}$, $T_{50\%}$ — температура 5, 10 и 50%-ной потери массы соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы: пат. 672 РБ, МКИ С1, С 09 F1/04.Офиц. бюл. РБ № (2) (1995),70
- 2. Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы: а. с. СССР 1810368, МКИ С 09 F 1/04. БИ № 15 (1993), 90
- 3. Клюев А. Ю., Шляшинский Р. Г., Стромский А. С. Синтез и изучение свойств канифолетерпеномалеиновой смолы (КТМС) // Весці АН Б, сер. хім. навук (1995), № 3, 101—106
- 4. Клюев А. Ю., Шляшинский Р. Г. Получение канифолетерпеномалеиновых смол из скипидарных растворов сосновой живицы // Весці АНБ, сер. хім. навук (1995), № 4, 96–101
- 5. Вершук В. И., Гурич Н. А. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производства. Москва: Гослесбумиздат (1960)
- 6. **Уэндландт У.** Термические методы анализа. Москва: Мир (1978)
- 7. **Прокопчук Н. Р.** Определение термостойкости полимеров методом дериватографии // Весці АНБ, сер. хім. навук (1984), № 4, 119—121
- 8. Broido A., Semple A. Sensitive graphical method of treating thermogravimetric analysis data // J. Polym. Sci. Part A. 2, 7 (1969), № 10, 1761–1772
- 9. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. Москва: Наука (1982)
- 10. **Клей-расплав:** пат. 1104 РБ, МКИ С 09 167/02. Офиц. бюл. РБ № 1 (8) 1996, 60
- 11. Прокопчук Н. Р. Кинетический принцип прогнозирования зависимости механических свойств полимерных волокон и плёнок от их химического строения и состава. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. докт. хим. наук. Киев (1989)

Klyuev A. Yu., Prokopchuk N. R., Novikov O. A. Studying stability of colophonyterpenemaleic resins and their complex esters to thermal-oxidative destruction.

The article investigates stability of colophonyterpenemaleic resins obtained on the base of turpentine and its complex esters to thermal-oxidative destruction. Linear correlations between values characterizing the beginning of thermal-oxidative destruction in the products and their physical parameters have been established.

Поступила в редакцию 11.03.98.

© А. Ю. Клюев, Н. Р. Прокопчук, О. А. Новиков, 1998.