

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ, БИОТЕХНОЛОГИИ

УДК 676.085; 543.421/.424; 543.429.23

А. Ю. Клюев¹, Н. Р. Прокопчук², И. А. Латышевич¹, Е. И. Гапанькова¹,
Е. Д. Скаковский¹, Л. Ю. Тычинская¹, Г. Н. Лысенко¹, М. М. Огородникова¹

¹Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси

²Белорусский государственный технологический университет

ПОЛУЧЕНИЕ, ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ КАНИФОЛЕТЕРПЕНОСТИРОЛЬНОМАЛЕИНОВЫХ СМОЛ

В настоящее время канифоль и скипидар являются остродефицитными и дорогостоящими продуктами из-за мирового кризиса производства. Уровень развития канифольно-скипидарного производства определяется потребностью многих отраслей народного хозяйства в канифоли и скипидаре и продуктах на их основе. Каждый новый период канифольно-скипидарного производства выдвигал свои требования и задачи перед промышленностью и наукой. Все исследования проходили по двум основным направлениям: замена живичной канифоли высокоэффективными продуктами на основе экстракционной и талловой канифоли и разработка заменителей на основе химического и нефтехимического сырья. Впервые в мировой практике лесохимии предложено получение новых малеиновых смол – канифолетерпеностирольноmaleиновых – заменителей канифоли, полученных путем обработки смеси терпентина и стирола малеиновым ангидридом. Для определения состава аддуктов были использованы методы ИК и ЯМР спектроскопии. Полученные продукты представляют собой многокомпонентные сплавы из малеопимаровой кислоты, аддуктов терпеновых углеводов с малеиновым ангидридом, стирольноmaleинового аддукта и смоляных кислот, не реагирующих с малеиновым ангидридом. Аддукты могут являться ценным лесохимическим сырьем для синтеза на их основе соответствующих эфиров, резинатов, имидов и т. д. Таким образом, нами разработан совершенно новый эффективный лесохимический продукт, который превосходит известную сосновую живичную канифоль и терпеноmaleиновый и канифолетерпеноmaleиновый аддукты и не уступает по своим физико-химическим свойствам канифольноmaleиновому аддукту.

Ключевые слова: канифоль, скипидар, малеиновый ангидрид, стирол, стиромаль, аддукт, спектр.

A. Yu. Klyuev¹, N. R. Prokopchuk², I. A. Latyshevich¹, A. I. Napankova¹,
E. D. Skakovskii¹, L. Yu. Tychinskaya¹, G. N. Lysenka¹, M. M. Agarodnikava¹

¹Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus

²Belarusian State Technological University

OBTAINING, STUDYING OF THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF ROSINTERPENESTYROLEMALEIC RESINS

Currently, rosin and turpentine are severely deficient and expensive products due to the global production crisis. The level of development of rosin-turpentine production is determined by the need of many sectors of the national economy for rosin and turpentine and products based on them. Each new period of rosin-turpentine production put forward its demands and tasks to industry and science. All studies took place in two main areas: replacing gum rosin with highly effective products based on extraction and tall oil rosin and developing substitutes based on chemical and petrochemical raw materials. For the first time in the world practice of forest chemistry, it was proposed to obtain new maleic resins – rosinterpenestyrolemaleic – rosin substitutes obtained by treating a mixture of turpentine and styrene of maleic anhydride. To determine the composition of the adducts, the methods of IR and NMR spectroscopy were used. The resulting product may be multicomponent alloys of maleopimaric acid, adducts of terpene hydrocarbons with maleic anhydride, styrenemaleic adduct and resin acids that do not react with maleic anhydride. The adducts can be a valuable forest chemical raw material for the synthesis of the corresponding esters, resinates, imides, etc. Thus, we have developed a completely new effective wood-chemical product that surpasses the well-known pine oleoresin and terpenomaleic and rosinterpenomaleic adducts and is not inferior in its physical and chemical properties to rosinmaleic adduct.

Key words: rosin, turpentine, maleic anhydride, styrene, styromal, adduct, spectrum.

Введение. В настоящее время из-за мирового кризиса производства канифоль и скипидар являются остродефицитными и дорогостоящими продуктами. Канифольно-скипидарное производство базируется на переработке трех видов сырья: сосновой живицы, пневого осмола и сульфатного мыла с получением трех видов канифоли и скипидара. В настоящий момент на территории Евразийского экономического союза переработка пневого осмола прекращена. Дальнейшее развитие лесохимической промышленности теснейшим образом связано не только с уровнем развития сырьевой базы – сосновой живицы, получаемой при подсочке сосны обыкновенной, но и переработки сульфатного мыла на предприятиях, вырабатывающих целлюлозу сульфатным способом. Уровень развития канифольно-скипидарного производства определяется также потребностью многих отраслей народного хозяйства в канифоли и скипидаре, в продуктах на их основе. Каждый новый период выдвигал свои требования и задачи перед промышленностью и соответствующей отраслью науки. В лесохимии следует выделить три важнейших периода развития канифольно-скипидарного производства в зависимости от расширения сырьевой базы и складывающихся потребностей отраслей народного хозяйства, использующих канифоль и скипидар.

Первый период (1925–1940 гг.) – становление лесохимии (и вместе с ней канифольно-скипидарного производства) как индустриальной отрасли народного хозяйства. Второй период (1946–1960 гг.) – восстановление достигнутого довоенного уровня и дальнейший количественный рост лесохимических производств. Третий период продолжается и в настоящее время (характеризуется качественным изменением технического уровня производства в результате все расширяющегося освоения новых видов продукции на основе канифоли и скипидара при существенном сокращении роста сырьевой базы).

Основная часть В начале 70-х гг. XX в. была сформулирована крупная научная проблема – замена канифоли другими продуктами (в связи с дефицитом живичной сосновой канифоли). Было установлено, что экстракционная и талловая канифоли, прирост производства которых обусловил общее увеличение ресурсов канифоли к 1975 г., не заменяют живичную у крупнейших потребителей (в производстве шин, резинотехнических изделий, лаков, красок, писчей и другой беленой бумаги и др.). В связи с этим все исследования шли по двум основным направлениям: создание взамен живичной канифоли высокоэффективных продуктов на основе экстракционной и талловой канифоли и разработка заменителей на основе химического и нефтехимического сырья [1].

В ЦНИ лесохимической промышленности (г. Горький, СССР) были разработаны способы получения стирольномалеинового аддукта (СТМА) [2] – стиромалея (сополимера стирола и малеинового ангидрида (МА)) – заменителя канифоли (молекулярная масса (М) 2000–30 000) и вторичных продуктов на его основе: натриевых солей СТМА – для проклейки бумаги [3], эфиров СТМА – для лакокрасочной [4] и резинотехнической [5] промышленности.

Полученный аддукт СТМА обладал высокими свойствами: температурой размягчения $T_p > 150,0^\circ\text{C}$ и кислотным числом $\text{КЧ} = 500,0$ мг КОН/г, и являлся перспективным сырьем для синтеза на его основе широкого спектра вторичных продуктов. Однако технология СТМА вследствие его высокой T_p требовала применения высококипящего растворителя – циклогексанона ($T_{\text{кип}} = 155\text{--}157^\circ\text{C}$). Конечный продукт – раствор стиромалея в циклогексаноне содержал 30–40 мас. % сухих веществ.

При получении продуктов из стиромалея [2–5] технология переработки предусматривала: отгонку растворителя из раствора стиромалея до массовой доли сухих веществ 50–60 мас. %; модификацию сконцентрированного (после отгонки растворителя) стиромалея; отгонку циклогексанона от продуктов модификации стиромалея.

Далее в продолжение начатых работ был разработан способ получения сополимера стирола с МА в гомогенной среде неароматического растворителя с использованием инициатора при следующем мольном соотношении исходных продуктов [6]: стирол – МА 1 : 1; мономеры – растворитель 1 : 4. В качестве инициатора использовали азобисизобутиронитрил с концентрацией в растворе 0,0125–0,1000 мас. %.

Известен способ получения сополимера стирола с МА путем сополимеризации соответствующих мономеров при нагревании в среде органического растворителя в присутствии радикалообразующего инициатора (пероксиды или азосоединения) и азотсодержащей теломерирующей добавки [7].

Известен способ получения продукта сополимеризации стирола с МА в гомогенной среде неорганических растворителей для получения продукта с однородным молекулярно-массовым распределением [8].

Установлено, что процесс получения продукта сополимеризации стирола с МА возможен в гомогенной среде неароматических растворителей для получения конечного продукта с однородным молекулярно-массовым распределением [9].

В качестве сшивающего агента при получении сополимера стирола и МА применяют бутандиол-1,4 [10].

Известен продукт конденсации сополимера стирола и МА в циклогексаноне с алкилфеноламинной смолой. Соотношение сополимера стирола и МА при синтезе может варьировать от 1: 0,3 до 1 : 1 [11, 12].

Таким образом, технология и переработка стиромалея были неразрывно связаны с использованием растворителей, что, в свою очередь, значительно усложняло технологический процесс: требовалось дополнительное технологическое оборудование; взрыво- и пожароопасность производства. Сополимеры стирола с МА могут быть использованы для приготовления бурильных составов, для проклейки бумаги, электропроводящих клеев и полимерных покрытий.

Впервые в мировой практике лесохимии нами было предложено получение новых малеиновых аддуктов – канифолетерпеностирольно-малеиновых (КТСМА) – заменителей канифоли, полученных путем обработки смеси терпентина и стирола МА при $T_{\text{реакц.}} = 190 \pm 5^\circ\text{C}$ с последующей отгонкой остатков непрореагировавших компонентов (таблица). Использовали смесь терпентина и стирола при соотношении соответственно, мас. %: 95/5 – 30/70, а МА – в количестве 46–83% от массы реакционной смеси. При этом исходили из того, что 1 г/моль стирола реагирует с 1 г/моль МА. Реакцию считали законченной, когда в реакционной смеси содержалось не более 2,0 мас. % свободного несвязанного МА. Затем отгоняли непрореагировавший скипидар, стирол и МА при $T_{\text{реакц.}} = 190 \pm 5^\circ\text{C}$ и вакууме $P = 0,0026$ МПа. КТСМА – твердые стекловидные вещества светло-желтого цвета, растворимы в спиртах, эфирах и ацетоне. Физико-химические свойства полученных продуктов определяли по методике, приведенной в работе [13].

Параметры термоокислительной деструкции полученных аддуктов определяли методом динамической ТГ [14–18]. Как видно из данных

таблицы, уменьшение в реакционной смеси массы терпентина с 95,0 до 30,0 мас. % и увеличение количества вводимого стирола с 5,0 до 70,0 мас. % и МА с 46,0 до 83,0 мас. % (по отношению к реакционной смеси) приводит к росту T_p с 84 до 115°C , КЧ с 276,0 до 328,0 мг КОН/г, T_d^{50} с 208 до 274°C и увеличению выхода целевого продукта с 93,6 до 99,0%.

Дальнейшее же уменьшение содержания в реакционной смеси терпентина до 20–10 мас. % и увеличение содержания стирола до 80–90 мас. % приводит к образованию высокоплавких продуктов, которые целесообразно получать только в присутствии высококипящего растворителя, который, в свою очередь, затрудняет их дальнейшее использование при переработке во вторичные продукты.

Для определения состава целевого продукта были использованы методы ИК- и ЯМР-спектроскопии (^1H и ^{13}C) [19–22].

ИК спектр продуктов реакционной смеси терпентин/стирол с соотношением 50/50 записан на Фурье ИК-спектрофотометре iS50 Nicolet Thermo Scientific (США) в виде таблетки, спрессованной с высушенным бромистым калием в интервале $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, при спектральном разрешении 4 см^{-1} и накоплении 128 сканов. Проведено отнесение основных полос поглощения (ПП).

Методом ЯМР ^1H и ^{13}C был проанализирован раствор продуктов реакционной смеси в DMSO-d_6 . Для этого 110 мг смолы растворили в 0,5 мл растворителя.

Спектры ЯМР записывали на спектрометре AVANCE-500 фирмы Bruker (Германия) с рабочими частотами 500 МГц для ^1H и 126 МГц для ^{13}C . Углеродные спектры записывали с подавлением протонного взаимодействия. В качестве внутреннего стандарта для ^1H использовались сигналы изотомера $\text{CD}_3\text{SOCD}_2\text{H}$ ($\delta = 2,50$ м. д.), а в случае ^{13}C сигнала растворителя ($\delta = 39,52$ м. д.).

Физико-химические свойства аддуктов КТСМА

Состав реакционной смеси, мас. %		Свойства продукта			
Терпентин/стирол	МА	T_p , $^\circ\text{C}$	КЧ, мг КОН/г	T_d^{50} , $^\circ\text{C}$	выход, %
Терпентин _{60/40}	43,0	72,0	272,0	200	91,0
95/5	46,0	84,0	276,0	208	93,6
90/10	50,0	88,0	280,0	215	94,0
80/20	55,0	93,0	288,0	220	95,0
70/30	60,0	97,0	296,0	230	96,0
60/40	65,0	100,0	304,0	240	97,0
50/50	71,0	105,0	312,0	252	98,0
40/60	77,0	108,0	320,0	269	98,0
30/70	83,0	115,0	328,0	274	99,0
20/80	–	Вязкие трудноплавкие полимерные смолы			
10/90	–				
СЖК	25,0	135,0	265,0	285,0	99,0

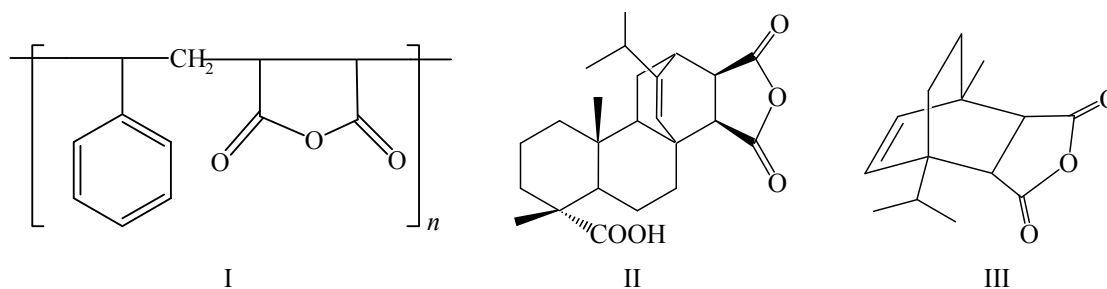


Рис. 1. Структурные формулы предполагаемых продуктов в изучаемой смоле:

I – стиромаль; II – малеопимаровая кислота; III – аддукт α -терпинена и малеинового ангидрида

Кроме того, предварительно были записаны спектры предполагаемых продуктов: стиромалья (I) [2], малеопимаровой кислоты (II) [23] и аддукта α -терпинена и малеинового ангидрида (III) [21].

Структурные формулы названных соединений приведены на рис. 1.

ИК спектр пропускания смолы представлен интенсивным поглощением в интервалах 2000–1500 и 1250–1000 cm^{-1} . Полосы поглощения (ПП) 1859, 1779 и 1224, 1078, 950 cm^{-1} , соответствующие валентным колебаниям (C=O) и цепочке (O=C-O-C=O), аналогичны звеньям МА [19].

Ряд ПП разной интенсивности ~ 1605 , 1494, 1454 cm^{-1} , слабоинтенсивных полос в интервале 3100–3000 cm^{-1} и средних по интенсивности при 762, 702 cm^{-1} соответствует колебаниям скелета,

валентным плоскостным и деформационным внеплоскостным колебаниям групп C–H фрагмента стирола – другого фрагмента стиромалья.

Слабое поглощение по интенсивности в интервале 2700–2500 cm^{-1} типично для димеров карбоновых кислот. ПП 3392, 923 и 1706 cm^{-1} , обусловленные валентными и деформационными колебаниями связанной OH группы и карбонильным поглощением (C=O), также принадлежат димерам карбоновых кислот.

Следует заметить, что в ИК спектре смолы на ПП 1779 cm^{-1} имеется слабый перегиб при $\sim 1740 \text{ cm}^{-1}$, связанный, по-видимому, с проявлением колебания (O=C–O–C=O) группы.

Спектры ЯМР анализируемой смолы даны на рис. 2.

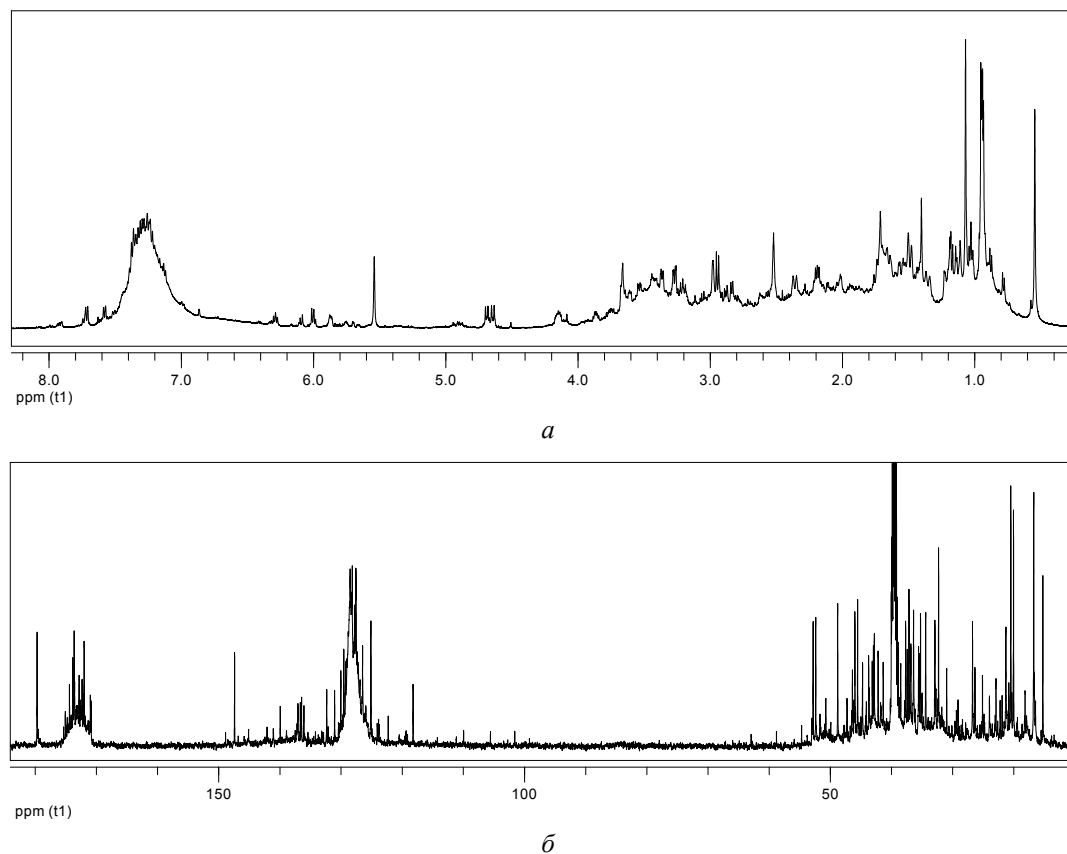


Рис. 2. ЯМР спектры раствора смолы в DMSO-d_6 :
а – ^1H ; б – ^{13}C

Из рис. 2 видно, что соединения I–III присутствуют в составе образовавшихся продуктов. Химические сдвиги соответственно равны: для I (^1H , δ м. д. – 2,09 (CH_2); 3,08 и 3,40 (3CH); 7,25 (C_6H_5); ^{13}C – 33,37; 41,64; 50,39; 128,68; 137,22; 172,52); для III (^1H , δ м. д. – 0,94 (CH_3); 1,02 (CH_3); 1,15 и 1,19 (CH_2); 1,38 (CH_3); 1,43 и 1,53 (CH_2); 2,40 (CH); 3,04 (CH); 3,34 (CH); 5,99 (CH); 6,07 (CH); ^{13}C – 16,56; 18,09; 21,84; 22,15; 29,03; 32,82; 36,08; 42,81; 47,19; 50,65; 136,01; 136,98; 171,72; 172,31). Подробное отнесение химических сдвигов для II рассмотрено в источнике [23].

Необходимо отметить, что соединение I дает очень широкие линии, что указывает на то, что образующийся полимер имеет нерегулярную структуру, а содержание его в смеси – около 50%, вторым мажорным соединением является II (~20%), а III (~7%). Кроме того, смесь

содержит непрореагировавшие смоляные кислоты, продукты кислотной изомеризации терпенов и сополимеры стирола с ненасыщенными соединениями.

Заключение. Состав аддуктов КТСМА_{50/50} может представлять собой многокомпонентные сплавы из МПК, аддуктов терпеновых углеводородов с МА, стирольномалеинового аддукта и смоляных кислот (СК) (не реагирующих с МА). Полученные продукты могут являться ценным лесохимическим сырьем для синтеза на их основе соответствующих эфиров, резинатов, имидов и т. д.

Таким образом, нами разработан совершенно новый эффективный лесохимический продукт [24, 25], который по своим физико-химическим свойствам ($T_d^{\text{оп}}$, T_p , КЧ) превосходит известные канифоль СЖК и аддукт ТМА, разработанный аддукт КТМА и не уступает по своим свойствам аддукту КМА.

Список литературы

1. Лесохимия за 50 лет Советской власти. М.: Лесная пром-сть, 1967. 138 с.
2. Способ получения соолигомера стирола с малеиновым ангидридом: а. с. SU, № 730709 / Е. Г. Полуйко, В. В. Афанасьева, Л. Г. Белобородова. 1980
3. Состав для проклейки бумаги в массе: а. с. SU, № 502995 / Ю. А. Крылатов, В. А. Волков, М. И. Лихтман. 1976.
4. Падерин В. Я., Дюдькова Н. А., Виноградова Н. Л. Опытнo-промышленная выработка эфиров стиромалея для лакокрасочной промышленности // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1991. № 6. С. 18–19.
5. Справочник лесохимика / С. В. Чудинов [и др.]. 2-е изд. М.: Лесная промышленность, 1987. 272 с.
6. Григорьев И. В., Мустафина С. А. Численное исследование процесса сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом в гомогенной среде // Современные материалы, техника и технологии. 2015. № 2 (2). С. 211–214.
7. Абдрашитов Я. М., Минькова Л. Ю. Получение продукта сополимеризации стирола с малеиновым ангидридом // Современные научные исследования и разработки. 2017. № 8 (16). С. 18–19.
8. Получение низкомолекулярного сополимера малеинового ангидрида со стиролом в гомогенном растворителе / Я. М. Абдрашитов [и др.] // Международный журнал экспериментального образования. 2015. № 9. С. 106–110.
9. Способ получения сшитого сополимера: а. с. SU, № 202520 / П. С. Шантарович, В. Д. Ларинова. 1970.
10. Состав для проклейки бумажной массы: а. с. SU, № 1430438 / С. С. Стаильский, Ю. А. Крылатов, В. Я. Падерин, Н. А. Дюдьков, Р. И. Киреева, Н. В. Митикова, К. Н. Мазминов, Г. С. Харченко. 1988.
11. Состав для проклейки бумажной массы: а. с. SU, № 502995 / Ю. А. Крылатов, В. А. Волков, М. И. Лихтман, Е. Г. Полуйко, В. В. Афанасьева. 1988.
12. Григорьев И. В., Мифтахов Э. Н., Мустафин С. А. Математическое моделирование процесса полимеризации стирола с малеиновым ангидридом // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18, № 15. С. 211–216.
13. Вершук В. И. Гурич Н. А. Методы анализа сырья и продуктов канифольного производства. Л.: Гослесбумиздат, 1960. 190 с.
14. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
15. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982. 360 с.
16. Broido A., Semple A. The graficaly method of treating termografical analisis dates // J. Polym. sci. 1969. Vol. 7, no. 10. P. 1761–1772.
17. Прокопчук Н. Р. Кинетический принцип прогнозирования зависимости механических свойств полимерных волокон и пленок от их химического строения и состава: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Киев, 1989. 34 с.

18. Прокопчук Н. Р. Исследование термостойкости полимеров методом дериватографии // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. 1984. № 4. С. 119–121.
19. Тарасевич Б. Н. ИК спектры основных классов органических соединений: справ. материалы. М.: МГУ, 2012. 54 с.
20. ЯМР-анализ состава канифолей / А. Ю. Ключев [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем: материалы XVI Всерос. конф., Яльчик, 29 июня – 4 июля 2009 г. Йошкар-Ола, 2009. С. 99.
21. Исследование состава терпеноидномалеиновых аддуктов / А. Ю. Ключев [и др.] // Труды БГТУ. 2015. № 4: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 154–164.
22. Применение ЯМР для анализа модифицированной канифоли / А. Ю. Ключев [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем: материалы XVI Всерос. конф., Яльчик, 29 июня – 4 июля 2009 г. Йошкар-Ола, 2009. С. 98.
23. Структура основных компонентов модифицированных терпеноидномалеиновых аддуктов / И. А. Латышевич [и др.] // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2019. Вып. 226. С. 171–184.
24. Получение и исследование свойств канифолетерпеностирольноmaleиновых аддуктов / А. Ю. Ключев [и др.] // Реактив-2005: тез. докл. XVIII Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 18–21 октября 2005 г. Минск, 2005. С. 75.
25. Канифолетерпеностирольноmaleиновая смола и способ ее получения: пат. ВУ, № 10641 / А. Ю. Ключев, В. Е. Агабеков, Н. В. Пучкова, Н. Р. Прокопчук, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский. 2007.

References

1. *Lesokhimiya za 50 let Sovetskoj vlasti* [Forest chemistry for 50 years of Soviet power]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1967. 138 p.
2. Poluyko E. G., Afanas'eva V. V., Beloborodova L. G. *Sposob polucheniya sooligomera stirola s maleinovým ангидридом* [A method for producing a styrene co-oligomer with maleic anhydride]. Certificate of authorship SU, no. 730709, 1980.
3. Krylatov Yu. A., Volkov V. A., Likhtman M. I. *Sostav dlya prokleyki bumagi v masse* [Composition for sizing paper in bulk]. Certificate of authorship SU, no. 502995, 1976.
4. Paderin V. Ya., Dyud'kova N. A., Vinogradova N. L. *Opytno-promyshlennaya vyrabotka efirov stiromalya dlya lakokrasochnoy promyshlennosti. Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and wood chemical industry], 1991, no. 6, pp. 18–19 (In Russian).
5. Chudinov S. V. [et al.] *Spravochnik lesokhimiya* [Directory of wood chemist]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1987. 272 p.
6. Grigor'ev I. V., Mustafina S. A. *Chislennoe issledovanie protsessa sopolimerizatsii stirola s maleinovým ангидридом v gomogennoy srede. Sovremennyye materialy, tekhnika i tekhnologii* [Modern Materials, Technique and Technology], 2015, no. 2 (2), pp. 211–214 (In Russian).
7. Abdrashitov Ya. M., Min'kova L. Yu. *Poluchenie produkta sopolimerizatsii stirola s maleinovým ангидридом. Sovremennyye nauchnyye issledovaniya i razrabotki* [Modern Scientific Research and Development], 2017, no. 8 (16), pp. 18–19 (In Russian).
8. Abdrashitov Ya. M., Semenova L. G., Shapovalov V. D., Kurganov I. V., Kurganova V. V., Shapovalova E. V., Shergeng N. A., Mudrik T. P. *Obtaining a low molecular weight copolymer of maleic anhydride with styrene in a homogeneous solvent. Mezhdunarodnyy zhurnal eksperimental'nogo obrazovaniya* [International Journal of Experimental Education], 2015, no. 9, pp. 106–110 (In Russian).
9. Shantarovich P. S., Larionova V. D. *Sposob polucheniya sshitogo sopolimera* [A method for producing a crosslinked copolymer]. Certificate of authorship SU, no. 202520, 1970.
10. Stail'skiy S. S., Krylatov Yu. A., Paderin V. Ya., Dyud'kov N. A., Kireeva R. I., Mitikova N. V., Mazminov K. N., Kharchenko G. S. *Sostav dlya prokleyki bumazhnoy massy* [Composition for sizing paper pulp]. Certificate of authorship SU, no. 1430438, 1988.
11. Krylatov Yu. A., Volkov V. A., Likhtman M. I., Poluyko E. G., Afanas'eva V. V. *Sostav dlya prokleyki bumazhnoy massy* [Composition for sizing paper pulp]. Certificate of authorship SU, no. 502995, 1988.
12. Grigor'ev I. V., Miftakhov E. N., Mustafin S. A. *Mathematical modeling of the polymerization of styrene with maleic anhydride. Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2015, vol. 18, no. 15, pp. 211–216 (In Russian).
13. Vershuk V. I., Gurich N. A. *Metody analiza syr'ya i produktov kanifol'nogo proizvodstva* [Methods of analysis of raw materials and products of rosin production]. Leningrad, Goslesbumizdat Publ., 1960. 190 p.
14. Uendlandt U. *Termicheskiye metody analiza* [Thermal analysis methods]. Moscow, Mir Publ., 1978. 526 p.

15. Emanuel', N. M., Buchachenko A. L. *Khimicheskaya fizika stareniya i stabilizatsii polimerov* [Chemical physics of aging and stabilization of polymers]. Moscow, Nauka Publ., 1982. 360 p.
16. Broido A., Semple A. The graficaly method of treating termografical analisis dates. *J. Polym. sci.*, 1969, vol. 7, no. 10. P. 1761–1772.
17. Prokopchuk N. R. *Kineticheskiy printsip prognozirovaniya zavisimosti mekhanicheskikh svoystv polimernykh volokon i plenok ot ikh khimicheskogo stroyeniya i sostava. Avtoref. dis. dokt. khim. nauk* [Kinetic principle of predicting the dependence of the mechanical properties of polymer fibers and films on their chemical structure and composition. Abstract of thesis Doct. Diss.]. Kiev, 1989. 34 p.
18. Prokopchuk N. R. Study of the thermal stability of polymers by derivatography. *Ves. Nats. akad. navuk Belarusi. Ser. khim. Navuk* [Bulletin of the National Academy of Sciences of Belarus. A series of chemical sciences.], 1984, no. 4, pp. 119–121 (In Russian).
19. Tarasevich B. N. *IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soyedineniy. Spravochnyye materialy* [IR spectra of the main classes of organic compounds. Reference materials]. Moscow, MGU Publ., 2012. 54 p.
20. Klyuev A. Yu., Skakovskiy E. D., Tychinskaya L. Yu., Gaydukevich O. A., Kozlov N. G., Lamotkin S. A., Rykov S. V. NMR analysis of rosin composition. *Materialy XVI Vserossiyskoy konferentsii "Struktura i dinamika molekulyarnykh system"*. *Yal'chik – 2009* [Materials of XVI All-Russian Conference "Structure and Dynamics of Molecular Systems" Yalchik – 2009]. Yoshkor-Ola, 2009, p. 99 (In Russian).
21. Klyuev A. Yu., Skakovskiy E. D., Kozlov N. G., Prokopchuk N. R., Gorshcharik N. D., Bey M. P., Rozhkova E. I., Ogorodnikova M. M. Research composition of terpenoidnomaleic adducts. *Trudy BGTU*. [Proceedings of BSTU], no. IV: Chemistry, Organic Substances Technology and Biotechnology, 2015, pp. 154–164 (In Russian).
22. Klyuev A. Yu., Skakovskiy E. D., Tychinskaya L. Yu., Gaydukevich O. A., Kozlov N. G., Lamotkin S. A., Rykov S. V. Application of NMR for analysis of modified rosin. *Materialy XVI Vserossiyskoy konferentsii "Struktura i dinamika molekulyarnykh system"* *Yal'chik – 2009* [Materials of XVI All-Russian Conference "Structure and Dynamics of Molecular Systems" Yalchik – 2009]. Yoshkor-Ola, 2009, p. 98 (In Russian).
23. Latsheovich I. A., Gapan'kova E. I., Klyuev A. Yu., Kozlov N. G., Baranovskiy A. V., Bez'yazychnaya T. V. The structure of the main components of the modified terpenoidnomaleic adducts. *Izvestiya Sankt-Peterburgskoy lesotekhnicheskoy akademii* [Proceedings of St. Petersburg Forestry Academy], 2019, issue 226, pp. 171–184 (In Russian).
24. Klyuev A. Yu., Agabekov V. E., Puchkova N. V., Prokopchuk N. R. Obtaining and studying the properties of rosin-tolerance-styrene-maleic adducts. *Tezisy dokladov XVIII Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsiyi "Reaktiv-2005"* [Abstracts of XVIII International Scientific and Technical Conference "React-2005"]. Minsk, 2005, p. 75 (In Russian).
25. Klyuev A. Yu., Agabekov V. E., Puchkova N. V., Prokopchuk N. R., Mulyarchik V. V., Danishevskiy V. N. *Kanifoleterpenostiol'nomaleinovaya smola i sposob ee polucheniya* [Rosinterpenoidstyrenemaleic resin and method for its preparation]. Patent BY, no. 10641, 2007.

Информация об авторах

Ключев Андрей Юрьевич – доктор технических наук, ведущий научный сотрудник тематической группы химии азотсодержащих органических веществ. Институт физико-органической химии Национальной Академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: irinalatyshevitch@gmail.com

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент Национальной академии наук, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsipm@belstu.by

Латышевич Ирина Александровна – научный сотрудник тематической группы химии азотсодержащих органических веществ. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: irinalatyshevitch@gmail.com

Гапанькова Елена Игоревна – младший научный сотрудник тематической группы химии азотсодержащих органических веществ. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: elenagapankova@gmail.com

Скаковский Евгений Доминикович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования. Институт физико-органической химии

Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Тычинская Людмила Юльевна – кандидат химических наук, заведующий лабораторией физико-химических методов исследования. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: spektr@ifoch.bas-net.by

Лысенко Галина Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: spektr@ifoch.bas-net.by

Огородникова Мария Михайловна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследования. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: spektr@ifoch.bas-net.by

Information about the authors

Klyuev Andrey Yur'evitch – DSc (Engineering), Leading Researcher of a Theme group of chemistry of nitrogen-containing organic substances. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irinalatyshevitch@gmail.com

Prokopchuk Nikolay Romanovitch – Corresponding Member of the National Academy of Science of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

Latyshevich Iryna Aleksandrovna – Researcher of a Theme group of chemistry of nitrogen-containing organic substances. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irinalatyshevitch@gmail.com

Наранкова Алена Игоревна – Junior Researcher of a Theme group of chemistry of nitrogen-containing organic substances. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: elenagapankova@gmail.com

Skakovskii Evgeniy Dominikovich – PhD (Chemistry), Leading Researcher of the Laboratory of Physical-Chemical Methods of Research. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sed@ifoch.bas-net.by

Tychinskaya Lyudmiila Yul'evna – PhD (Chemistry), Head of the Laboratory of Physical-Chemical Methods of Research. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: spektr@ifoch.bas-net.by

Lysenka Galina Nikolaevna – PhD (Chemistry), Senior Researcher of the Laboratory of Physical-Chemical Methods of Research. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: spektr@ifoch.bas-net.by

Agarodnikava Mariya Mikhaylovna – PhD (Chemistry), Senior Researcher of the Laboratory of Physical-Chemical Methods of Research. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: spektr@ifoch.bas-net.by

Поступила 10.02.2020