

УДК 676.262.014

**Т. В. Чернышева, Н. В. Черная, С. А. Гордейко,  
С. В. Карпова, О. А. Мисюров, С. А. Дашкевич**  
Белорусский государственный технологический университет

### **ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОКИСЛЕННЫХ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА ТЕРМООКИСЛЕНИЯ КАНИФОЛИ**

Смоляные кислоты канифоли в процессе модифицирования и нейтрализации дополнительно подвергаются частичной термоокислительной деструкции, что влияет на их структуру и физико-химические свойства. Эти процессы усиливаются в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности (кобальта  $\text{Co}^{2+}$ , железа  $\text{Fe}^{2+}$ , никеля  $\text{Ni}^{2+}$ , марганца  $\text{Mn}^{2+}$  и хрома  $\text{Cr}^{3+}$ ). Последние способны самопроизвольно переходить в реакционную смесь из стенок оборудования, изготовленного из легированной стали. Этому способствуют температура 150–250°C и продолжительность процессов модифицирования, а также присутствие «следов» влаги. Отсутствие в современной литературе информации о влиянии протекающего процесса термоокислительной деструкции на структуру и физико-химические свойства смоляных кислот канифоли не позволяют повысить эффективность процессов модифицирования и нейтрализации, что обуславливает необходимость проведения в этом направлении исследования, результаты которого представляют научный и практический интерес.

Разработана методика определения степени термоокислительной деструкции смоляных кислот канифоли в зависимости от условий процесса термоокисления. Установлено, что термоокисление в присутствии кислорода воздуха и «следов» влаги приводит к появлению окисленных смоляных кислот преимущественно (60–70%) низкой степени окисления. Эти кислоты содержат в своем составе одну или несколько гидроксильных групп и являются оксикислотами, что приводит к уменьшению кислотного и йодного чисел на 9,2 мг КОН/г и 5,8 г  $\text{J}_2/100$  соответственно и увеличению температуры размягчения канифоли на 5,9°C. Дополнительное введение в реакционную смесь катионов металлов переменной валентности приводит к образованию в преобладающих количествах (55–60%) окисленных смоляных кислот более высокой степени окисления. Эти кислоты имеют более ненасыщенный характер и содержат одну или несколько кетонных групп.

Определена динамика накопления окисленных веществ канифоли в зависимости от природы катиона металла переменной валентности. Установлено, что наибольшая скорость накопления окисленных веществ наблюдается в присутствии катионов  $\text{Co}^{2+}$ , а наименьшая – в присутствии катионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

Установлено, что процесс термоокисления, протекающий при температуре 220°C в течение 5 ч, усиливается в присутствии катионов металлов переменной валентности, что приводит к ухудшению физико-химических свойств канифоли. Об этом свидетельствуют уменьшение кислотного числа канифоли на 20,7 мг КОН/г, увеличение ее йодного числа на 20,0 г  $\text{J}_2/100$ , повышение температуры размягчения на 7,4°C и ухудшение цветности на 7–8 эталонов цветности.

**Ключевые слова:** канифоль, смоляные кислоты, термоокисление, структура, динамика, спектроскопия.

**Для цитирования:** Чернышева Т. В., Черная Н. В., Гордейко С. А., Карпова С. В., Мисюров О. А., Дашкевич С. А. Изучение структуры и физико-химических свойств окисленных смоляных кислот в зависимости от условий процесса термоокисления канифоли // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 163–171.

**T. V. Chernysheva, N. V. Chernaya, S. A. Gordeiko,  
S. V. Karpova, O. A. Misurov, S. A. Dashkevich**  
Belarusian State Technological University

### **STUDY OF STRUCTURE AND PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OXIDIZED RESIN ACIDS DEPENDING ON FROM THE CONDITIONS OF THE PROCESS OF THERMAL OXIDATION OF ROSIN**

Resin acids in the process of modification and neutralization of rosin additionally undergo partial thermal-oxidative degradation, which affects their structure and physical and chemical properties. These processes are enhanced in the presence of air oxygen and cations of metals of variable valence (cobalt  $\text{Co}^{2+}$ , iron  $\text{Fe}^{2+}$ , nickel  $\text{Ni}^{2+}$ , manganese  $\text{Mn}^{2+}$ , and chromium  $\text{Cr}^{3+}$ ). The latter can spontaneously pass into the reaction mixture from the walls of equipment made of alloy steel. This is facilitated by a temperature of 150–250°C and the duration of the modification processes, as well as the presence of

"traces" of moisture. The lack of information in the modern literature on the effect of the ongoing process of thermo-oxidative degradation on the structure and physical and chemical properties of resin acids can not improve the efficiency of modification and neutralization processes, which makes it necessary to conduct research in this direction, the results of which are of scientific and practical interest.

A method has been developed for determining the degree of thermal-oxidative degradation of rosin resin acids depending on the conditions of the thermal oxidation process. It was found that thermal oxidation in the presence of air oxygen and "traces" of moisture leads to the appearance of oxidized resin acids mainly (60–70%) of a low degree of oxidation. These acids contain one or more hydroxyl groups and are oxyacids, which leads to a decrease in the acid and iodine numbers by 9.2 mg KOH/g and 5.8 g J<sub>2</sub>/100, respectively, and an increase in the softening temperature of rosin by 5.9°C. Additional introduction of metal cations of variable valence into the reaction mixture leads to the formation of oxidized resin acids of a higher degree of oxidation in predominant amounts (55–60%). These acids are more unsaturated and contain one or more ketone groups.

The dynamics of accumulation of oxidized rosin substances depending on the nature of the metal cation of variable valence is determined. It was found that the highest rate of accumulation of oxidized substances is observed in the presence of Co<sup>2+</sup> cations, and the lowest – in the presence of Cr<sup>3+</sup> cations.

It was found that the process of thermal oxidation, which occurs at a temperature of 220°C for 5 hours, increases in the presence of metal cations of variable valence, which leads to a deterioration of the physical and chemical properties of rosin. This is evidenced by a decrease in the acid number of rosin by 20.7 mg KOH/g, an increase in its iodine number by 20.0 g J<sub>2</sub>/100, an increase in the softening temperature of 7.4°C and a deterioration in color by 7–8 color standards.

**Key words:** rosin, resin acids, thermal oxidation, structure, dynamics, spectroscopy.

**For citation:** Chernysheva T. V., Chernaya N. V., Gordeiko S. A., Karpova S. V., Misyurov O. A., Dashkevich S. A. Study of structure and physical and chemical properties oxidized resin acids depending on from the conditions of the process of thermal oxidation of rosin. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 163–171 (In Russian).

**Введение.** В настоящее время канифоль (живичная и талловая) является незаменимой сырьевой базой для получения на ее основе модифицированных продуктов, отличающихся структурой, физико-химическими свойствами, областью применения. Многотоннажными потребителями таких продуктов выступают предприятия целлюлозно-бумажной, лакокрасочной, полиграфической, резинотехнической, химической, электро- и радиотехнической, мебельной, пищевой, строительной, автомобильной, автотракторной и других отраслей промышленности. Химический состав канифоли оказывает существенное влияние на ее физико-химические свойства и область применения.

Целлюлозно-бумажная промышленность является одним из крупнейших потребителей различных видов канифоли и продуктов ее модификации. К основным ее компонентам относятся смоляные кислоты, которые представляют собой трудноразделимую смесь дитерпеновых монокарбоновых кислот состава C<sub>19</sub>H<sub>29</sub>COOH, отличающихся друг от друга структурой, числом и положением двойных связей. Содержание смоляных кислот изменяется от 75 до 95% в зависимости от вида канифоли [1, 2].

Для большинства потребителей неприемлемыми являются такие свойства канифоли, как низкая температура размягчения, высокое кислотное число, недостаточные влагуостойчивость и мягкость, а также склонность к кристаллизации. Особое значение имеет склон-

ность смоляных кислот к окислению в присутствии кислорода воздуха и каталитических соединений. Нежелательные окислительные процессы усиливаются, во-первых, при увеличении срока хранения канифоли и, во-вторых, при термическом воздействии на смоляные кислоты в реакторе при проведении процессов модифицирования и нейтрализации [3].

Отрицательные свойства канифоли вынуждают большинство ее потребителей использовать это ценное вещество в виде производных, к числу которых относятся эфиры, амиды, резинаты и т. д. Негативные свойства канифоли усиливают, по нашему мнению, способность ее смоляных кислот подвергаться термоокислительной деструкции в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности. Основными причинами попадания их в реакционную смесь являются, во-первых, используемые производственные воды (содержат соли временной и постоянной жесткости) и, во-вторых, десорбция из поверхностных слоев (стенок) оборудования и трубопроводов (изготовлены из различных видов легированной стали). Во втором случае количество катионов металлов переменной валентности является незначительным.

Однако их присутствие в реакционной смеси изменяет структуру и физико-химические свойства смоляных кислот из-за протекающего процесса термоокислительной деструкции, усиливающейся в присутствии кислорода воздуха [4].

В настоящее время в научной и технической литературе отсутствует информация о влиянии продуктов термоокислительной деструкции смоляных кислот, протекающей в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности, на состав и физико-химические свойства канифоли.

Основной нерешенной научной проблемой является отсутствие конкретных знаний о свойствах окисленных смоляных кислот канифоли, динамике их накопления и их строении.

Цель исследования – разработка методики определения степени термоокислительной деструкции смоляных кислот канифоли в зависимости от условий процесса термоокисления и использование ее для изучения влияния процесса термоокисления на динамику накопления.

Для достижения поставленной цели решены следующие основные задачи:

– разработка методики, позволяющей определить степень термоокислительных превращений смоляных кислот канифоли, полученных при разных условиях окисления;

– изучение физико-химических свойств смоляных кислот канифоли, окисленных в различных условиях;

– исследование динамики накопления окисленных смоляных кислот канифоли в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности.

Предметом исследования являлся процесс термоокислительной деструкции смоляных кислот канифоли, протекающий в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности (кобальта  $\text{Co}^{2+}$ , железа  $\text{Fe}^{2+}$ , никеля  $\text{Ni}^{2+}$ , марганца  $\text{Mn}^{2+}$  и хрома  $\text{Cr}^{3+}$ ).

**Основная часть.** Объектом исследования являлись окисленные смоляные кислоты живичной канифоли.

Исходная живичная канифоль представляла собой стекловидную массу янтарного цвета и

имела следующие физико-химические свойства: кислотное число – 174,5 мг КОН/г, температура размягчения – 70°C, массовая доля неомыляемых веществ – 6,0%, интенсивность окраски – X, Wg эталонов цветности, йодное число – 118,5 г  $\text{J}_2/100$ . Содержание окисленных веществ составляло 5,45%.

Процесс термоокислительной деструкции смоляных кислот канифоли моделировали в лабораторных условиях. Исследования проводили при разных условиях окисления:

– обычное термическое воздействие;

– термоокисление в присутствии кислорода воздуха;

– термоокисление в присутствии кислорода воздуха и катионов металлов переменной валентности – кобальта  $\text{Co}^{2+}$ , железа  $\text{Fe}^{2+}$ , никеля  $\text{Ni}^{2+}$ , марганца  $\text{Mn}^{2+}$  и хрома  $\text{Cr}^{2+}$ .

Продувку воздуха в расплавленную канифоль осуществляли с помощью воздухоподводящего устройства Air-pump AC-1000. Скорость подачи кислорода воздуха составляла 650  $\text{см}^3/\text{мин}$ . Реагенты, содержащие катионы металлов переменной валентности, вводили в количестве 0,1 мас. % в пересчете на катион металла.

Изучение процессов термоокисления смоляных кислот канифоли проводили при температуре 200 и 220°C в течение 5 ч.

Физико-химические свойства продуктов окисления смоляных кислот канифоли определяли по известным методикам [5, 6] и характеризовали такими показателями, как кислотное и йодное числа, температура размягчения, цветность и содержание окисленных веществ.

ИК-спектры исследуемых образцов канифоли получали и анализировали по известным методикам [7–10].

**Результаты и их обсуждение.** Результаты исследования представлены в таблице.

#### Физико-химические свойства продуктов окисления смоляных кислот канифоли в зависимости от условий окисления

| Условие процесса окисления   |                      | Физико-химические показатели |                                  |                             |  |                                  |
|--|----------------------|------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|--|----------------------------------|
| Температура, °C  | Продолжительность, ч | Кислотное число, мг КОН/г    | Йодное число, г $\text{J}_2/100$ | Температура размягчения, °C | Интенсивность окраски (эталон цветности) | Содержание окисленных веществ, % |
| Термическое воздействие  |                      |                              |                                  |                             |  |                                  |
| 200  | 5                    | 170,5                        | 116,3                            | 72,1                        | J, H                                     | 7,83                             |
| 220  | 5                    | 169,4                        | 116,9                            | 73,2                        | H, G                                     | 9,65                             |
| Термоокисление кислородом воздуха  |                      |                              |                                  |                             |  |                                  |
| 200  | 5                    | 166,5                        | 114,5                            | 75,4                        | F, E                                     | 17,84                            |
| 220  | 5                    | 165,3                        | 112,7                            | 75,9                        | E, D                                     | 18,05                            |
| Термоокисление кислородом воздуха в присутствии катионов металлов переменной валентности (на примере катионов $\text{Co}^{2+}$ ) |                      |                              |                                  |                             |  |                                  |
| 200  | 5                    | 154,7                        | 137,1                            | 77,0                        | D  | 19,17                            |
| 220  | 5                    | 153,8                        | 138,5                            | 77,4                        | D, B                                     | 19,56                            |

Из данных таблицы следует, что условия окисления значительно влияют на качественный и количественный состав продуктов окисления канифоли.

Обычное термическое воздействие при температурах 200 и 220°C приводит к незначительному ухудшению физико-химических свойств смоляных кислот канифоли.

Однако термоокисление в присутствии кислорода воздуха в течение 5 ч при температуре 220°C приводит, во-первых, к уменьшению кислотного и йодного чисел на 9,2 мг КОН/г и 5,8 г  $J_2/100$  соответственно и, во-вторых, к увеличению температуры размягчения на 5,9°C. В этих же условиях цветность канифоли соответствует эталонам E, D, что по шкале цветности позволяет отнести ее к канифоли II сорта. Содержание окисленных веществ возрастает в 3,3 раза.

Присутствие в реакционной смеси катионов металлов переменной валентности (на примере катионов  $Co^{2+}$ ) приводит к дальнейшему снижению кислотного числа до 153,8 мг КОН/г (200°C) и увеличению температуры размягчения до 77,4°C (220°C).

Следует отметить, что в условиях термоокисления в присутствии катионов  $Co^{2+}$  наблюдается увеличение йодного числа на 18,6 г  $J_2/100$  (200°C) и 20,0 г  $J_2/100$  (220°C) в сравнении с исходной канифолью. Это позволяет предположить, что продукты окисления канифоли в данных условиях имеют более ненасыщенный характер. Полученные в этих условиях образцы окисленной канифоли имеют более темную окраску, что соответствует эталоном D, B.

Содержание окисленных веществ возрастает в этом временном интервале в 3,52 (200°C) и 3,65 (220°C) раза. Эти данные свидетельствуют об увеличении скорости протекающих термоокислительных процессов в присутствии катализирующих агентов, к числу которых относятся катионы металлов переменной валентности.

С целью изучения влияния активирующих агентов на скорость протекающих термоокислительных процессов и изучения динамики накопления окисленных веществ исследования проводились с каждым агентом отдельно при температуре 200°C в течение 5 ч с продувкой кислородом воздуха. Через каждый час отбирали пробы и определяли концентрацию окисленных смоляных кислот в продуктах окисления.

Динамика накопления окисленных смоляных кислот канифоли в присутствии кислорода воздуха и исследуемых катионов переменной валентности представлена на рис. 1.

Присутствие кислорода воздуха и особенно катионов металлов переменной валентности при-

водит к возрастанию скорости процессов термоокисления, приводящих к образованию окисленных смоляных кислот. Динамика их накопления (рис. 1) зависит от вида присутствующих катионов кобальта  $Co^{2+}$  (кривая 1), железа  $Fe^{2+}$  (кривая 2), никеля  $Ni^{2+}$  (кривая 3), марганца  $Mn^{2+}$  (кривая 4) и хрома  $Cr^{3+}$  (кривая 5).

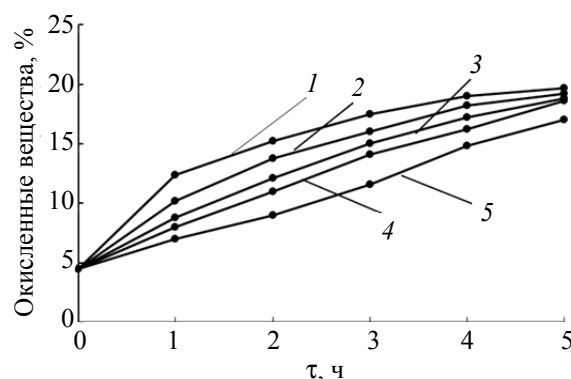


Рис. 1. Динамика накопления окисленных смоляных кислот при термоокислении канифоли (200°C) в присутствии кислорода воздуха и 0,1 мас. % исследуемых катионов металлов переменной валентности:  
1 –  $Co^{2+}$ ; 2 –  $Fe^{2+}$ ; 3 –  $Ni^{2+}$ ; 4 –  $Mn^{2+}$ ; 5 –  $Cr^{3+}$

Из рис. 1 видно, что увеличение времени нахождения в реакционной смеси каждого исследуемого катиона приводит к увеличению концентрации окисленных смоляных кислот. Установлено, что после первого часа термоокисления концентрация окисленных веществ, образовавшихся в присутствии катионов  $Co^{2+}$ , превышает в 1,8 раза концентрацию окисленных веществ, образовавшихся в присутствии катионов  $Cr^{3+}$ .

После трех часов протекания процесса термоокисления содержание окисленных веществ при этом же сравнении увеличивается в 1,5 раза, а после пяти часов выдержки – в 1,2 раза. После пяти часов термоокисления смоляных кислот канифоли в присутствии катионов  $Co^{2+}$  в реакционной смеси присутствует в 4,4 раза больше окисленных веществ, чем в исходном образце, а в присутствии катионов  $Cr^{3+}$  – только в 3,8 раза. Эти данные свидетельствуют о том, что наибольшая скорость протекания реакций окисления достигается в первые часы, а к пятому часу – заметно уменьшается. В исследуемых реакционных смесях наибольшую каталитическую активность проявляют катионы  $Co^{2+}$ , а наименьшую – катионы  $Cr^{3+}$ . Принципы концепции механизма термоокислительной деградации смоляных кислот канифоли сводятся, по нашему мнению, к образованию окси- или оксо-единений, содержащих спиртовую или кетонную группу. Полученные нами данные не противоречат, а наоборот, дополняют известные [11]. Обра-

зованию этих соединений предшествует, благодаря активному кислороду, возникновение пероксидных и гидропероксидных соединений. Последние разлагаются с образованием вторичных продуктов окисления, представляющих собой оксиды оксокислоты.

Образовавшиеся оксикислоты отличаются степенью окисления. Их структура и динамика накопления зависят от условий процессов окисления и самоокисления, протекание которых провоцируют кислород воздуха, присутствующие катионы металлов переменной валентности, температура (150–250°C и более), «следы» влаги и продолжительность воздействия. Условно их можно разделить на две группы: оксикислоты низкой степени окисления и оксикислоты высокой степени окисления.

Установлено [11], что к оксикислотам низкой степени окисления можно отнести оксикислоты смоляных кислот канифоли, имеющие общие эмпирические формулы  $C_{20}H_{30}O_4$ ,  $C_{20}H_{32}O_4$ ,  $C_{20}H_{32}O_5$ ,  $C_{20}H_{28}O_5$ ,  $C_{20}H_{30}O_5$ .

К оксикислотам высокой степени окисления можно отнести окисленные смоляные кислоты, имеющие общие эмпирические формулы состава  $C_{20}H_{30}O_6$ ,  $C_{15}H_{20}O_6$ ,  $C_{20}H_{26}O_6$ ,  $C_{20}H_{26}O_7$  [13].

Окисленные смоляные кислоты содержат гидроксильные и кетонные группы. Кислоты низкой степени окисления содержат в основном гидроксильные группы. Этим можно объяснить снижение показателей кислотного и йодного чисел, а также увеличение температуры размягчения.

По нашему мнению, и исходя из литературных источников [12, 14], в условиях термо-

окисления в присутствии кислорода воздуха и следов влаги при окислении смоляных кислот, когда температура достигает 200°C и более, образуются преимущественно кислоты низкой степени окисления. Содержание их может достигать 60–70% от массы всех окисленных кислот в зависимости от условий окисления.

Присутствие в реакционной смеси катионов металлов переменной валентности в сочетании с температурным фактором, наличием кислорода воздуха и «следов» влаги могут несколько изменить механизм образования оксикислот в сторону образования оксокислот, содержащих кетонные группы, что способствует переходу оксикислот низкой степени окисления в более высокую степень окисления. Наличие большего количества двойных связей в образовавшихся оксикислотах является, по нашему мнению, основной причиной увеличения йодного числа в продуктах окисления канифоли, полученных в исследуемых условиях.

Важным показателем качества канифоли является интенсивность ее окраски. В исследуемых условиях окисления канифоли отмечено снижение показателей цветности на 7–8 эталонов (по шкале цветности), что приводит к заметному ухудшению ее физико-химических свойств канифоли. Это объясняется присутствием в структуре окисленных смоляных кислот хиноидной группы, придающей темную окраску полученным оксикислотам.

Для последующей идентификации окисленных смоляных кислот дальнейшее исследование проводили с использованием ИК-спектров (рис. 2).

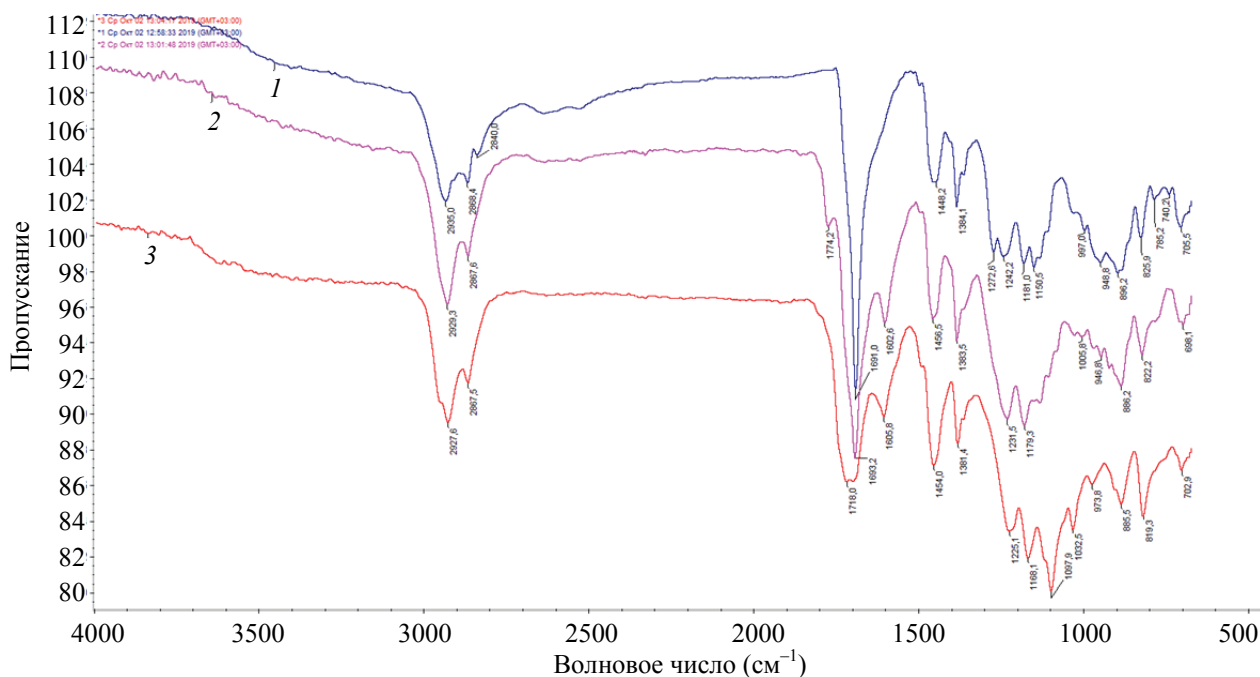


Рис. 2. ИК-спектры образцов исходной (1) и окисленной (2, 3) канифоли

Их получали для смоляных кислот исходной канифоли (ИК-спектр 1) и оксикислот, образовавшихся и выделенных, во-первых, после термоокисления канифоли с продувкой кислородом воздуха (ИК-спектр 2) и, во-вторых, после термоокисления канифоли в присутствии катионов металлов переменной валентности (в частности, катионов  $\text{Co}^{2+}$ ) и с продувкой кислородом воздуха (ИК-спектр 3). В ИК-спектре смоляных кислот исходной канифоли (ИК-спектр 1), представленном на рис. 2, наблюдаются следующие основные полосы поглощения, относящиеся к колебаниям различных фрагментов структуры фенантренового скелета смоляных кислот канифоли:

2840 и 2935  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания C–H-связей метиленовых и метильных групп фенантренового скелета смоляных кислот канифоли;

1691  $\text{cm}^{-1}$  – характеристическая полоса валентных колебаний C=O-группы в карбоксильной группе COOH для ненасыщенных кислот;

1448, 1384, 1363  $\text{cm}^{-1}$  – группа полос поглощения, характеризующая деформационные (плоские ножничные) колебания C–H-связи метиленовых и метильных групп фенантренового скелета смоляных кислот канифоли;

1272  $\text{cm}^{-1}$  – валентные колебания C–O-связи в карбоксильной группе;

1242, 1181  $\text{cm}^{-1}$  – деформационные скелетные колебания гем-диметильных групп соляных кислот канифоли.

В ИК-спектрах окисленных смоляных кислот канифоли (ИК-спектры 2 и 3), представленных на рис. 2, наблюдаются полосы поглощения в области 2929–2867  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующие валентные симметричные и асимметричные колебания C–H-связей метиленовых групп. Однако в ИК-спектре 3 на полосе 2927  $\text{cm}^{-1}$  появляется плечо 2942  $\text{cm}^{-1}$ , что свидетельствует, вероятно, о более ненасыщенном характере смоляных кислот канифоли, так как эта область более характерна для непредельных соединений.

Для обнаруженной области карбонильного поглощения можно отметить следующее: полосы поглощения карбонильного углерода при 1693  $\text{cm}^{-1}$  с плечом при 1774  $\text{cm}^{-1}$  (ИК-спектр 2), а также при 1718  $\text{cm}^{-1}$  (ИК-спектр 3). Эти полосы поглощения смещены в более высокочастотную область в сравнении с ИК-спектром 1, что является характерным для поглощения карбонильного углерода альдегидной или кетонной группы. Это подтверждает наши предположения о том, что в состав окисленных смоляных кислот канифоли входят оксикислоты, содержащие альдегидные или кетонные группы. Это свидетельствует о том, что при окислении смоляных кислот канифоли в присутствии

катионов металлов переменной валентности образуются оксикислоты более высокой степени окисления.

В ИК-спектрах 2 и 3 присутствуют новые полосы поглощения, в отличие от ИК-спектра 1, при 1602 (2) и 1605  $\text{cm}^{-1}$  (3). Эти области поглощения характерны для карбонильного углерода, присущего хиноидной группе.

Присутствие *n*-хиноидной группы придает окисленной канифоли темную окраску, что подтверждается экспериментальными исследованиями.

Характерным отличием ИК-спектров 2 и 3 от ИК-спектра 1 является появление новых полос поглощения при 1097 и 1032  $\text{cm}^{-1}$ , которые могут быть присущи деформационным колебаниям C–O-связи в гидроксильной группе –OH, причем в ИК-спектре 3 они являются более выраженными. Это может быть подтверждением присутствия в структуре молекул окисленных смоляных кислот канифоли гидроксильных групп.

Остальные полосы поглощения в области 970–700  $\text{cm}^{-1}$  являются деформационными колебаниями основных полос поглощения, описанных выше.

Таким образом, динамика накопления окисленных веществ канифоли зависит не только от условий протекающего процесса термоокисления, но и от природы катиона металла переменной валентности. Установлено, что наибольшая скорость накопления окисленных веществ наблюдается в присутствии катионов  $\text{Co}^{2+}$ , а наименьшая – в присутствии катионов  $\text{Cr}^{3+}$ .

Показано, что процесс термоокисления, протекающий при температуре 220°C в течение 5 ч, усиливается в присутствии катионов металлов переменной валентности, что приводит к ухудшению физико-химических свойств канифоли. Об этом свидетельствуют уменьшение кислотного числа канифоли на 20,7 мг КОН/г, увеличение ее йодного числа на 20,0 г  $\text{J}_2/100$ , повышение температуры размягчения на 7,4°C и ухудшение цветности на 7–8 эталонов цветности.

**Заключение.** Для проведения исследования разработана методика, позволяющая определить степень термоокислительных превращений смоляных кислот канифоли, полученных при разных условиях окисления.

Установлено, что термоокислительные превращения смоляных кислот канифоли приводят к образованию окси- или оксосоединений, содержащих в своем составе гидроксильные и (или) кетонные группы. Они имеют различную степень окисления, что подтверждается комплексом проведенного исследования, включая данные ИК-спектроскопии. Результаты исследования позволили сделать следующие основные выводы.

Во-первых, в условиях термоокисления с продувкой кислородом воздуха образуются преимущественно оксикислоты низкой степени окисления, имеющие общие эмпирические формулы  $C_{20}H_{50}O_4$ ,  $C_{20}H_{32}O_4$ ,  $C_{20}H_{32}O_5$ ,  $C_{20}H_{28}O_5$ ,  $C_{20}H_{30}O_5$  и содержащие одну или несколько гидроксильных групп.

Во-вторых, термоокислительные превращения смоляных кислот канифоли в присутствии катионов металлов переменной валентности и кислорода воздуха приводят к образованию оксикислот более высокой степени окисления. Эти кислоты имеют общие эмпирические формулы  $C_{20}H_{30}O_6$ ,  $C_{20}H_{26}O_6$ ,  $C_{20}H_{26}O_7$  и др., содержат в своей структуре одну или несколько кетонных групп. Эти кислоты имеют ненасыщенный характер, о чем свидетельствует увеличение значений йодного числа на 20,0 г  $J_2/100$  (на примере катионов  $Co^{2+}$  при температуре 220°C).

В-третьих, динамика накопления окисленных веществ канифоли изучена в присутствии пяти видов катионов металлов переменной валентности (кобальта  $Co^{2+}$ , железа  $Fe^{2+}$ , никеля  $Ni^{2+}$ , марганца  $Mn^{2+}$  и хрома  $Cr^{3+}$ ). Установлено, что нахождение в реакционной смеси каждого из исследуемых катионов приводит к возрастанию скорости термоокислительных процессов, о чем свидетельствует накопление окисленных веществ в единицу времени. Скорость накопления их разная. Получено, что процесс термо-

окисления, протекающий в течение 5 ч в присутствии катионов  $Co^{2+}$ , увеличивает содержание окисленных веществ по сравнению с исходным образцом канифоли в 4,4 раза, а в присутствии катионов  $Cr^{3+}$  – только в 3,8 раза.

В-четвертых, термоокислительные превращения смоляных кислот канифоли в присутствии кислорода воздуха, «следов» влаги и особенно катионов металлов переменной валентности приводят к изменению ее качественного и количественного состава, так как в продуктах окисления содержатся окисленные смоляные кислоты. Все это приводит к ухудшению физико-химических свойств канифоли. Получено, что термоокисление канифоли в присутствии кислорода воздуха в течение 5 ч при температуре 220°C приводит, во-первых, к уменьшению кислотного и йодного чисел на 9,2 мг КОН/г и 5,8 г  $J_2/100$  соответственно и, во-вторых, к увеличению температуры размягчения на 5,9°C. В этих же условиях цветность канифоли соответствует эталонам Е, D, что по шкале цветности позволяет отнести ее к канифоли II сорта. Содержание окисленных веществ возрастает в 3,3 раза. Дополнительное присутствие в реакционной смеси катионов металлов переменной валентности (исследование проведено на примере катионов  $Co^{2+}$ ) приводит к дальнейшему снижению кислотного числа канифоли до 153,8 мг КОН/г и увеличению температуры ее размягчения до 77,4°C.

### Список литературы

1. Славинский А. К. Технология лесохимических производств. М.: Лесная промышленность, 1970. 341 с.
2. Журавлев П. И. Канифоль, скипидар и продукты их переработки. М.: Лесная промышленность, 1988. 71 с.
3. Черная Н. В. Концептуальное развитие теории и технологии проклейки бумаги и картона гидродисперсиями модифицированной канифоли в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1, № 1. С. 76–90.
4. Черная Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона: монография. Минск: БГТУ, 2009. 394 с.
5. Вершук Н. И., Гурич Н. А. Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производства. М.: Гослесбумиздат, 1960. 190 с.
6. Справочник химика / С. В. Чудинов [и др.]. М.: Лесная промышленность, 1987. 272 с.
7. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965. С. 23–26, 53–54.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во ин. лит-ры, 1963. 56 с.
9. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982. С. 300–318.
10. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. М.: Изд-во ин. лит-ры, 1961. 56 с.
11. Малевская С. С. О самоокислении смоляных кислот кислородом воздуха // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1987. № 7. С. 5–7.
12. Жильников В. И., Хлопотунов Г. Ф. Модифицированная канифоль. М.: Лесная промышленность, 1968. С. 28–29.
13. Седов А. В. Роль окисления канифоли в производстве клееных видов бумаги // Бумажная промышленность. 1975. № 8. С. 11–14.
14. Enoki A., Kitao K. Autoxidation of Resin Acids. Photooxidation of Abietic Acid // Mokuzai Gakkaishi. 1975. Vol. 21, No. 2, P. 101–106.



### References

1. Slavinsky A. K. *Tekhnologiya lesokhimicheskikh proizvodstv* [Technology of forest chemical production]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1970, 341 p.
2. Zhuravlev P. I. *Kanifol', skipidar i produkty ikh pererabotki* [Rosin, turpentine and products of their processing]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1988. 71 p.
3. Chernaya N. V. Conceptual development of the theory and technology of sizing paper and cardboard with hydrodispersions of modified rosin in the mode of heteroadagulation of peptized particles. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer materials and technologies], 2015, vol. 1, no. 1, pp. 76–90 (In Russian).
4. Chernaya N. V. *Teoriya i tekhnologiya kleennykh vidov bumagi i kartona: monografiya* [Theory and technology of glued types of paper and cardboard: monograph]. Minsk, BGTU Publ., 2009. 394 p.
5. Vershuk V. I., Gurich N. A. *Metody analiza syr'ya i produktov kanifol'no-skipidarnogo proizvodstva* [Methods of analysis of raw materials and products of rosin and turpentine production]. Moscow, Goslesbumizdat Publ., 1960. 190 p.
6. Chudinov S. V., Trofimov A. N., Uzlov G. A. [et al.] *Spravochnik khimika* [Chemist's handbook]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1987. 272 p.
7. Nakanishi K. *Infrakrasnye spektru i stroenie organicheskikh soedineniy* [Infrared spectra and structure of organic compound]. Moscow, Mir Publ., 1965. Pp. 23–26, 53–54.
8. Bellamy L. *Infrakrasnye spektru slozhnykh molekul* [Infrared spectra of complex molecules]. Moscow, Izdatel'stvo inostrannoy literatury Publ., 1963. 56 p.
9. Smith A. *Prikladnaya IK-spektroskopiya* [Applied IR spectroscopy]. Moscow, Mir Publ., 1982, pp. 300–318.
10. Cross A. *Vvedenie v prakticheskuyu infrakrasnyuyu spektroskopiyu* [Introduction to practical infrared spectroscopy]. Moscow, Izdatel'stvo inostrannoy literatury Publ., 1961. 56 p.
11. Malevskaya S. S. On self-oxidation of resin acids with air oxygen. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and forest chemical industry], 1987, no. 7, pp. 5–7 (In Russian).
12. Zhilnikov V. I., Khlopotunov G. F. *Modifitsirovannaya kanifol'* [Modified rosin]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1968. Pp. 28–29.
13. Sedov A. V. The role of rosin oxidation in the production of glued types of paper. *Bumazhnaya industriya* [Boomage industry], 1975, no. 8, pp. 11–14 (In Russian).
14. Enoki A., Kitao K. Autoxidation of Resin Acids. Photooxidation of Abietic Acid. *Mokuzai Gakkai-shi*, 1975, vol. 21, no. 2, pp. 101–106.

### Информация об авторах

**Чернышева Тамара Владимировна** – старший научный сотрудник кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chernysheva@belstu.by

**Черная Наталья Викторовна** – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: chornaya@belstu.by

**Гордейко Светлана Александровна** – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: sveta\_gordeiko@mail.ru

**Карпова Светлана Валерьевна** – ассистент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: aspirantura.bgtu@tut.by

**Мисюров Олег Александрович** – аспирант кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: omisurov@mail.ru

**Дашкевич Светлана Аркадьевна** – стажер младшего научного сотрудника кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: Dashkevich@belstu.by

### Information about the authors

**Chernysheva Tamara Vladimirovna** – Senior Researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chernysheva@belstu.by



**Chernaya Natal'ya Viktorovna** – DSc (Engineering), Professor, Professor of the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: chornaya@belstu.by

**Gordeiko Svetlana Aleksandrovna** – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Physical, Colloid and Analytical Chemistry. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: sveta\_gordeiko@mail.ru

**Karpova Svetlana Valerievna** – Assistant Lecturer, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: aspirantura.bgtu@tut.by

**Misyurov Oleg Aleksandrovich** – PhD student, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: omisurov@mail.ru

**Dashkevich Svetlana Arkadyevna** – Trainee Junior Researcher, the Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dashkevich@belstu.by

*Поступила 10.11.2020*

