

АРГАНІЧНАЯ ХІМІЯ
ORGANIC CHEMISTRYУДК 547.327+678.046.5
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-2-118-125>Поступила в редакцию 18.06.2024
Received 18.06.2024**М. П. Бей¹, А. П. Ювченко¹, Н. Р. Прокопчук², К. В. Вишневский²**¹*Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь*²*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь***ПОЛУЧЕНИЕ КАНИФОЛЬНОЦИТРАКОНОВЫХ АДДУКТОВ
В КАЧЕСТВЕ МОДИФИКАТОРОВ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Аннотация. Взаимодействием смоляных кислот канифоли с цитраконовым ангидридом при 140–180 °С в течение 2–8 ч синтезированы канифольноцитраконовые аддукты с различным содержанием цитраконопимаровой кислоты (от 30 до 55 %). При обработке канифольноцитраконовых аддуктов первичными алифатическими аминами (октил-, октадециламин) и анилином получены соответствующие азотсодержащие производные. Исследованы термостойкость канифольноцитраконовых аддуктов и их модифицирующее действие на свойства ненаполненных эластомерных композиций и наполненных резиновых промышленных смесей и их вулканизатов. Установлено, что наиболее эффективным модификатором является канифольноцитраконовый аддукт, содержащий 55 % октилимида цитраконопимаровой кислоты (ОКЦА) с повышенной термоустойчивостью (265 °С). Данная добавка снижает вязкость по Муни до 30 %, увеличивает на 40 % скорость вулканизации производственных шинных резиновых смесей, что снижает энергоемкость технологических процессов. Модификатор ОКЦА улучшает свойства резины: повышает ее стойкость к действию повышенных температур (90 °С) в паровоздушной среде с увеличением прочности связи с текстильным кордом на 43,8 %; снижает тангенс угла механических потерь до 0,235, что позволяет уменьшить теплообразование при динамических воздействиях на изделие; повышает сопротивление к истиранию на 14 % и стойкость к тепловому старению на 10 %.

Ключевые слова: канифоль, цитраконовый ангидрид, канифольноцитраконовый аддукт, цитраконопимаровая кислота, резиновая смесь, вулканизат, вязкость по Муни, скорость вулканизации, свойства резины

Для цитирования. Получение канифольноцитраконовых аддуктов в качестве модификаторов эластомерных композиций / М. П. Бей, А. П. Ювченко, Н. Р. Прокопчук, К. В. Вишневский // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сэрыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 2. – С. 118–125. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-2-118-125>

М. P. Bei¹, A. P. Yuvchenko¹, N. R. Prokopchuk², K. V. Vishnevskii²¹*Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk Belarus*²*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus***ROSIN-CITRACONIC ANHYDRIDE ADDUCTS AS MODIFIERS
OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS**

Abstracts. By reacting of rosin resin acids with citraconic anhydride at 140–180 °C for 2–4 hours, rosin-citraconic anhydride adducts with varying contents of citraconopimaric acid (from 30 to 55 %) were synthesized. When treating rosin-citraconic anhydride adducts with primary aliphatic amines (octyl-, octadecylamine) and aniline, the corresponding nitrogen-containing derivatives were obtained. The thermal stability of rosin-citraconic anhydride adducts and their modifying effect on the properties of unfilled elastomer compositions and filled industrial rubber mixtures and their vulcanizates were studied. It has been established that the most effective modifier is a rosin-citraconic anhydride adduct containing 55 % citraconopimaric acid octylimide (ORCA) with increased thermal stability (265 °C). This additive reduces Mooney viscosity by up to 30 % and increases the vulcanization rate of production tire rubber compounds by 40 %, which reduces the energy intensity of technological processes. The ORCA modifier improves the properties of rubber: it increases the resistance of rubber to high temperatures (90 °C) in a steam-air environment with an increase in the strength of the bond between rubber and textile cord by 43.8 %; reduces the mechanical loss tangent to 0.235, which makes it possible to reduce heat generation under dynamic influences on the product; increases abrasion resistance by 14 % and resistance to thermal aging by 10 %.

Keywords: rosin, citraconic anhydride, rosin-citraconic anhydride adduct, citraconopimaric acid, rubber blend, vulcanizate, Mooney viscosity, vulcanization rate, rubber properties

For citation. Bei M. P., Yuvchenko A. P., Prokopchuk N. R., Vishnevskii K. V. Rosin-citraconic anhydride adducts as modifiers of elastomeric compositions. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2025, vol. 61, no. 2, pp. 118–125 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-2-118-125>

Введение. Канифоль, получаемая из сосновой живицы (возобновляемое лесохимическое сырье Республики Беларусь), и вторичные терпеноидные продукты на ее основе используются в различных отраслях промышленности (электротехническая, лакокрасочная, деревообрабатывающая, полимерная, резинотехническая и др.) [1]. Канифоль взаимодействует с диенофилами с образованием диеновых аддуктов. Широкое применение в промышленности нашли канифольномалеиновые аддукты (малеинизированная канифоль), получаемые реакцией смоляных кислот канифоли и малеинового ангидрида [1, 2]. Представляет научный и практический интерес получение диеновых аддуктов с использованием доступных и менее токсичных по сравнению с малеиновым ангидридом диенофилов – итаконовой кислоты и цитраконового ангидрида. Итаконовая кислота (продукт ферментации углеводов – сахарозы, глюкозы и ксилозы) производится в мире в количестве более 40 000 т в год [3]. Цитраконовый ангидрид легко получается из итаконовой кислоты при нагревании выше температуры плавления [4].

Ранее с целью получения индивидуальной цитраконопимаровой кислоты (ЦПК) – нового структурного аналога малеопимаровой кислоты мы исследовали [5, 6] реакцию смоляных кислот канифоли с итаконовой кислотой и цитраконовым ангидридом в условиях максимального содержания в образующихся канифольноцитраконовых аддуктах цитраконопимаровой кислоты (~70 %) в виде двух изомеров $C^{15}-CH_3$ и $C^{16}-CH_3$ в соотношении 1 : 1, при этом была разработана методика выделения изомера $C^{15}-CH_3$ в чистом виде и на его основе получен целый ряд неизвестных кислород- и азотсодержащих производных цитраконопимаровой кислоты [7–10].

В настоящей работе описано получение канифольноцитраконовых аддуктов с различным содержанием цитраконопимаровой кислоты (30–55 %) и азотсодержащих производных на их основе для практического использования разработанных продуктов в процессах модифицирования полимерных композиций.

Методы исследования. Реологические свойства эластомерных композиций определяли методом ротационной вискозиметрии на вискозиметре MV2000 (ГОСТ 10722-76), кинетические параметры процесса вулканизации – на реометре ODR2000 (ГОСТ 12535-84). Механические свойства резин испытывали на машине Tensometr T2020 DC фирмы AlfaTechnologies (ГОСТ 270-75), стойкость резин к термическому старению оценивалась по изменению физико-механических свойств до и после воздействия агрессивных факторов (ГОСТ 9.024-74). Кроме того, для исследования резин использовался метод динамического механического анализа (ДМА), который применяется для исследования вязкоупругих свойств материалов (модуля упругости E' , модуля потерь E'' , комплексного модуля E^* , тангенса угла механических потерь $\tan \delta$) в зависимости от времени, температуры или частоты при различных осциллирующих нагрузках. Измерения проведены согласно DIN 53513:1990-03 на приборе DMA GABO Eplexor 500N, укомплектованном программным обеспечением Eplexor 9 (совместимо с ПО Proteus 8.0.2).

ИК-спектры соединений записаны на ИК-Фурье спектрометре Bruker Tensor 27 в таблетках KBr. Спектры ЯМР 1H сняты на спектрометре AVANCE 500 (500 МГц для 1H) для растворов в $CDCl_3$, химические сдвиги определяли относительно сигнала растворителя (7,27 м. д. в 1H для $CDCl_3$).

Термические свойства полученных канифольноцитраконовых аддуктов изучали на термоаналитической установке NETZSCH STA 449 F1 в среде аргона с линейной скоростью подъема температуры 5 град/мин.

Экспериментальная часть. Канифольноцитраконовые аддукты КЦА-1–КЦА-6 (общая методика). В трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную механической мешалкой, термометром и насадкой для ввода инертного газа, загружали 50,0 г канифоли и нагревали до 140 °С. К полученному расплаву добавляли 11,9 мл цитраконового ангидрида и катализатор (1 % H_2SO_4 при получении КЦА-1 и КЦА-2). Реакционную смесь выдерживали при перемешивании в токе инертного газа (аргон) при температуре 140–180 °С в течение 2–8 ч, периодически отбирая пробы. По окончании реакции смесь охлаждали до 110–120 °С и переливали в металлическую емкость.

Имиды аддукта канифоли и цитраконового ангидрида (общая методика). Смесь аддукта канифоли и цитраконового ангидрида КЦА (20 г) и соответствующего амина (4,80 мл октиламина, 7,80 г октадециламина, 3,87 мл анилина) помещали в трехгорлую колбу объемом 100 мл, снабженную термометром и механической мешалкой. Реакционную массу постепенно, избегая вспенивания, нагревали (в течение 1–2 ч) и перемешивали при температуре 180–200 °С в течение 8–12 ч. По окончании реакции смесь охлаждали (до 110–120 °С) и переливали в металлическую емкость.

Аддукт КЦА и октиламина (ОКЦА). Температура размягчения 62–72 °С, кислотное число 155,2 мгКОН/г. ИК-спектр, ν , см⁻¹, KBr: 3 460, 2 672 (O–H), 1 779 [(C=O)N], 1 741 [(C=O)OH], 1 349 (C–N), 1 187 [CH(CH₃)₂].

Аддукт КЦА и октадециламина (ОкКЦА). Температура размягчения 35–45 °С, кислотное число 120,7 мгКОН/г. ИК-спектр, ν , см⁻¹, KBr: 3 460, 2 671 (O–H), 1 780 [(C=O)N], 1 739 [(C=O)OH], 1 351 (C–N), 1 189 [CH(CH₃)₂].

Аддукт КЦА и анилина:

АКЦА-3: получен на основе продукта взаимодействия канифоли и цитраконового ангидрида при 180 °С в течение 8 ч. Температура размягчения 93–103 °С, кислотное число 143,1 мгКОН/г.

АКЦА-4: получен на основе продукта взаимодействия канифоли и цитраконового ангидрида при 180 °С в течение 4 ч. Температура размягчения 83–88 °С, кислотное число 145,2 мгКОН/г.

АКЦА-5: получен на основе продукта взаимодействия канифоли и цитраконового ангидрида при 160 °С в течение 4 ч. Температура размягчения 83–88 °С, кислотное число 139,2 мгКОН/г.

АКЦА-6: получен на основе продукта взаимодействия канифоли и цитраконового ангидрида при 145 °С в течение 4 ч. Температура размягчения 70–75 °С, кислотное число 139,2 мгКОН/г.

Азотсодержащий терпеноидный продукт (ООКЦА). Смесь 100 г аддукта КЦА (получен взаимодействием канифоли и цитраконового ангидрида при 180 °С в течение 8 ч) и 60 г октадециламина помещали в трехгорлую колбу объемом 250 мл, снабженную термометром и механической мешалкой. Реакционную массу постепенно, избегая вспенивания, нагревали (в течение 1–2 ч) и перемешивали при температуре 200–220 °С в течение 12 ч. По окончании реакции смесь частично охлаждали (до 110–120 °С), переливали в металлическую емкость. Получили 135 г ООКЦА, кислотное число 34 мгКОН/г, вязкое масло.

Результаты и их обсуждение. Канифольноцитраконовые аддукты КЦА-1–КЦА-6 образуются в результате взаимопревращения смоляных кислот абиеинового типа (абиеиновой **1**, неоабиеиновой **2**, палюстровой **3**) в левопимаровую кислоту **4**, которая необратимо вступает в реакцию Дильса–Альдера с цитраконовым ангидридом (рис. 1).

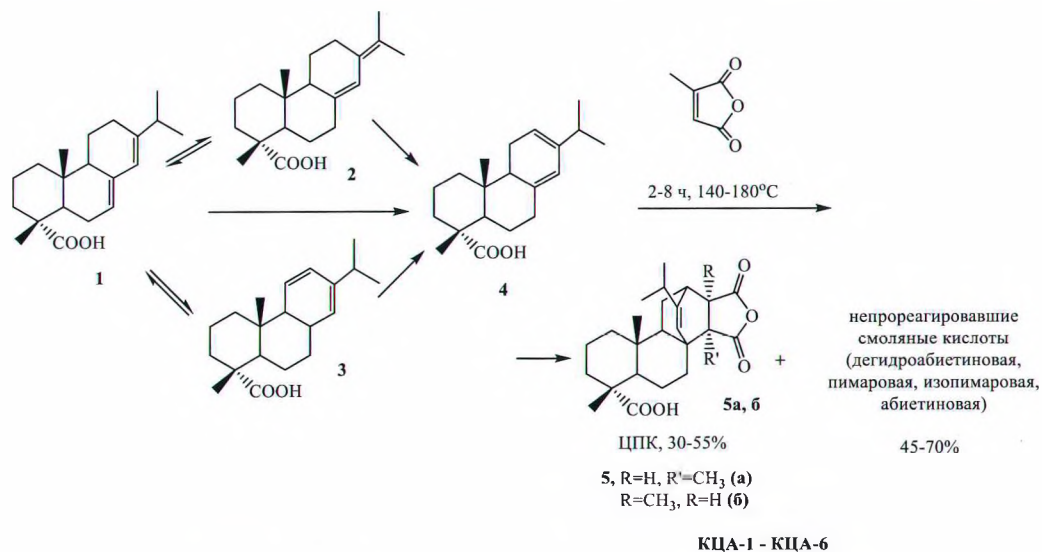


Рис. 1. Получение канифольноцитраконовых аддуктов КЦА-1–КЦА-6

Fig. 1. Preparation of rosin-citraconic anhydride adducts RCA-1–RCA-6

В отличие от реакции взаимодействия канифоли и итаконовой кислоты [4], для проведения которой необходима температура 170–200 °С и время реакции 9–12 ч, канифоль реагирует с цитраконовым ангидридом с образованием изомерных цитраконопимаровых кислот при температуре 140–180 °С и меньшей продолжительности реакции, что позволяет получать канифольно-цитраконовые аддукты с заданными параметрами химического состава (содержание цитраконопимаровой кислоты) и физико-химических свойств.

Состав аддуктов КЦА с применением спектроскопии ЯМР ¹Н изучен с помощью разработанной методики анализа смоляных кислот канифоли и канифольномалеинового аддукта [11]. Спектры ЯМР ¹Н КЦА-1–КЦА-6 показывают, что для идентификации наиболее удобно использовать сигналы винильных протонов цитраконопимаровой **5а**, **б**, абиетиновой **1**, палюстровой **3**, пимаровой и *изо*-пимаровой кислот; ароматических протонов дегидроабиетиновой кислоты. Другие сигналы (кроме сигналов метильных протонов) представляют собой мультиплеты и поэтому в смеси с сигналами смоляных кислот не могут быть идентифицированы и количественно охарактеризованы. Следует также отметить присутствие в спектре ЯМР ¹Н сигнала винильного протона в области 5,47 м. д., который не может быть идентифицирован как относящийся к смоляным кислотам или C¹⁵-CH₃, C¹⁶-CH₃ изомерам цитраконопимаровой кислоты **5а**, **б**. Данный сигнал в спектре ЯМР указывает на возможное образование третьего изомера ЦПК с *экзо*-конфигурацией ангидридного цикла аналогично продуктам реакции метилового эфира канифоли с цитраконовым ангидридом [12].

Аддукты КЦА-1–КЦА-6 представляют собой смесь цитраконопимаровой кислоты в виде двух изомеров **5а**, **б** (30–55 %) и непрореагировавших смоляных кислот (дегидроабиетиновая, пимаровая, изопимаровая и абиетиновая) – 45–70 %. Характеристики аддуктов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Условия получения, состав и свойства канифольноцитраконовых аддуктов
Table 1. Synthesis conditions, composition and properties of rosin-citracone adducts

Наименование аддукта	Условия получения	Состав	Свойства	
			к. ч., мгКОН/г	Температура размягчения, °С
КЦА-1	160 °С, 2 ч, 1 % H ₂ SO ₄	35 % ЦПК, 65 % непрореагировавших смоляных кислот (НСК: дегидроабиетиновая, пимаровая, изопимаровая, абиетиновая)	272	63–65
КЦА-2	160 °С, 8 ч, 1 % H ₂ SO ₄	50 % ЦПК, 50 % НСК	272	82–84
КЦА-3	180 °С, 8 ч	55 % ЦПК, 45 % НСК	267	98–103
КЦА-4	180 °С, 4 ч	52 % ЦПК, 48 % НСК	251	70–75
КЦА-5	160 °С, 4 ч	40 % ЦПК, 60 % НСК	276	60–72
КЦА-6	140 °С, 4 ч	30 % ЦПК, 70 % НСК	260	44–48
АКЦА-3	180–200 °С, 8–12 ч	55 % N-фенилимид ЦПК, 45 % НСК	143	93–103
АКЦА-4	180–200 °С, 8–12 ч	52 % N-фенилимид ЦПК, 48 % НСК	145	83–88
АКЦА-5	180–200 °С, 8–12 ч	40 % N-фенилимид ЦПК, 60 % НСК	139	83–88
АКЦА-6	180–200 °С, 8–12 ч	30 % N-фенилимид ЦПК, 70 % НСК	139	70–75
ОКЦА	180–200 °С, 8–12 ч	55 % N-октилимид ЦПК, 45 % НСК	155	62–72
ОкКЦА	180–200 °С, 8–12 ч	55 % N-октадецилимид ЦПК, 45 % НСК	121	35–45
ООКЦА	200–220 °С, 12 ч	20 % N-октадецилимида-N'-октадециламида ЦПК, 40 % N-октадецилимида ЦПК, 40 % N-октадециламида дегидроабиетиновой, пимаровой, изопимаровой кислот	34	Вязкое масло

Исследовано взаимодействие канифольноцитраконовых аддуктов КЦА-3–КЦА-6 с анилином с образованием имидосодержащих аддуктов АКЦА-3–АКЦА-6. Обработкой канифольноцитраконового аддукта КЦА-3 с первичными аминами (октил-, октадециламин) получены аддукты ОКЦА, ОкКЦА и ООКЦА (рис. 2, см. табл. 1).

Установлено, что при получении азотсодержащего производного канифольноцитраконового аддукта ООКЦА происходит полное связывание цитраконопимаровых кислот **5a**, **6**, содержащихся в КЦА, по ангидридной группе, о чем свидетельствует исчезновение характеристических полос поглощения $\text{C}=\text{O}$ связи ангидридной группы в области 1790 и 1840 см^{-1} в ИК-спектрах полученных продуктов. Методом ЯМР ^1H установлено, что терпеноидный продукт ООКЦА состоит из $\sim 20\%$ имидоамида ЦПК **9a**, **6** (N' -октадецилимид- N -октадециламида ЦПК), $\sim 40\%$ N -октадецилимида ЦПК **8a**, **6** и $\sim 40\%$ амидов смоляных кислот (абиетиновая, дегидроабиетиновая, пимаровая, изопимаровая).

Канифольноцитраконовые аддукты КЦА-1–КЦА-6 и их азотсодержащие производные являются термически стабильными соединениями. КЦА-1–КЦА-6 начинают разлагаться при 210 – $235\text{ }^\circ\text{C}$. Азотсодержащие производные обладают более высокой термической стабильностью. Аддукт ОКЦА начинает разлагаться при $265\text{ }^\circ\text{C}$.

Исследована возможность использования разработанных канифольноцитраконовых аддуктов в качестве модификаторов эластомерных композиций и наполненных резиновых смесей [13–16] и установлено, что эффективность модификаторов зависит от их структуры и состава компонентов.

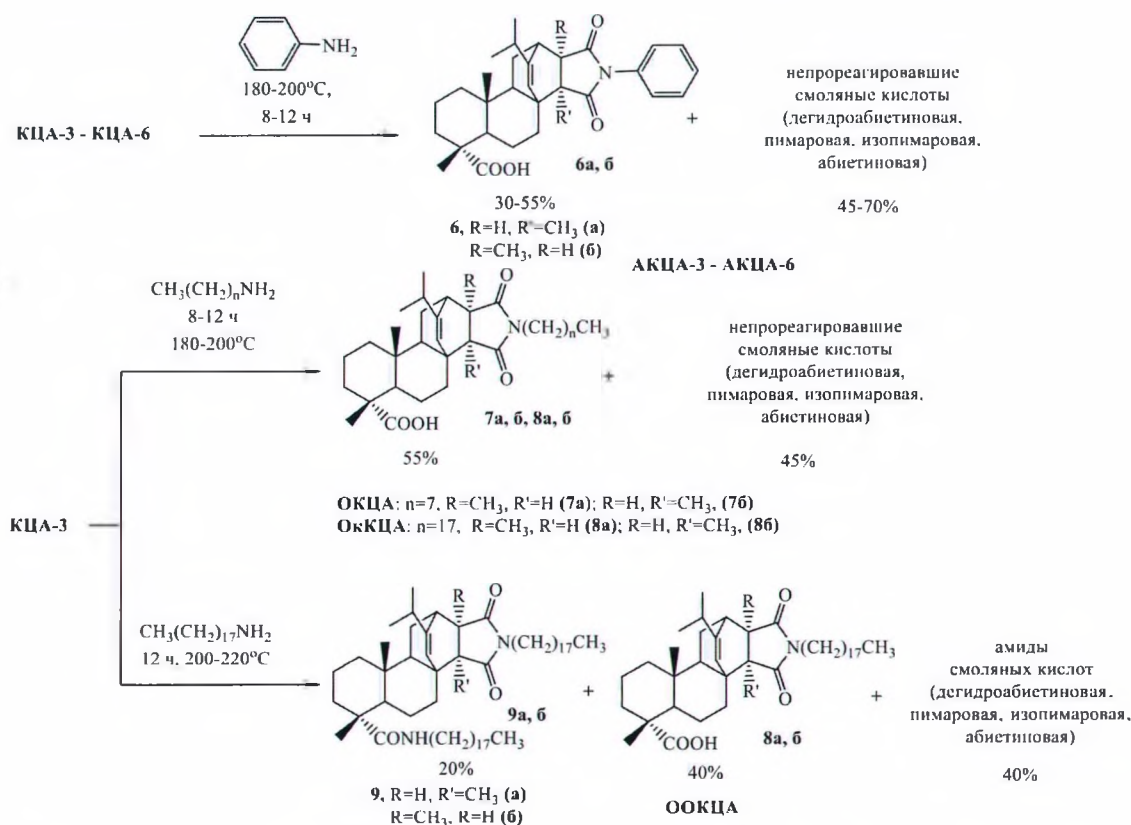


Рис. 2. Получение азотсодержащих производных канифольноцитраконовых аддуктов АКЦА-3 – АКЦА-6, ОКЦА, ОкКЦА, ООКЦА

Fig. 2. Synthesis of nitrogen-containing derivatives of rosin-citraconic anhydride adducts ARCA-3 – ARCA-6, ORCA, OcRCA, OORCA

При введении добавок в ненаполненные эластомерные композиции на основе синтетического каучука общего назначения СКМС-30–АРКМ-15 выявлено, что в ряду канифольноцитраконовых аддуктов КЦА-1–КЦА-6 наиболее эффективными модифицирующими свойствами обладает до-

бавка КЦА-6 с наименьшим содержанием цитраконопимаровой кислоты (30 %) и наибольшим содержанием непрореагировавших смоляных кислот (70 %). Среди азотсодержащих производных наиболее эффективным модификатором является канифольноцитраконовый аддукт, содержащий 55 % октилимида цитраконопимаровой кислоты (ОКЦА, в некоторых работах [13–15] обозначен как ОКИА). Ненаполненные эластомерные композиции с добавками КЦА-6 и ОКЦА характеризуются более высокими упруго-прочностными свойствами (увеличение относительного удлинения при разрыве на 14,0–15,6 % по сравнению со смесью без добавок, при этом условная прочность при растяжении сохраняется), технологичность смесей остается неизменной. Кроме того, эластомерные композиции с терпеноидными добавками обладают более высокой стойкостью к действию повышенных температур.

При исследовании модифицирующих свойств терпеноидных добавок КЦА-5, КЦА-6, АКЦА-4, ОКЦА в наполненных производственных шинных резиновых смесях с использованием промышленного пластификатора СИС (стирол-инденовая смола) установлено, что все добавки улучшают технологические свойства резин. Так, наблюдается уменьшение вязкости по Муни резиновых смесей на 22,8–30,0 % в случае введения добавок КЦА-5, КЦА-6, АКЦА-4, увеличение скорости вулканизации от 40 % (при введении ОКЦА) до 57 % (КЦА-5, КЦА-6) и 75 % (АКЦА-4), что существенно снижает энергоемкость процессов получения резин. Исследование физико-механических характеристик резиновых смесей показало, что введение добавок КЦА-5, КЦА-6, АКЦА-4, ОКЦА практически не оказывает влияния на относительное удлинение при разрыве и условную прочность при растяжении, но приводит к повышению стойкости резин к действию повышенных температур (90 °С) в паровоздушной среде, при этом прочность связи резины с текстильным кордом увеличивается на 43,8 % (ОКЦА).

Установлено, что терпеноидные добавки незначительно влияют на динамические свойства резин. При проведении динамического механического анализа было выявлено, что значения тангенса угла механических потерь при повышении температуры испытаний снижаются у резин, содержащих СИС, ОКЦА. При температуре 70 °С значения тангенса угла механических потерь у СИС составляет 0,264, у ОКЦА – 0,235. Это означает, что при эксплуатации в условиях динамических нагрузок изделий с увеличением температуры данные добавки будут способствовать уменьшению тангенса внутренних потерь и, следовательно, снижать количество механической энергии, которое будет переходить в тепло, а также снижать скорость возрастания температуры в изделии.

Получены наполненные резиновые смеси на основе комбинации синтетических каучуков – полиизопренового и полибутадиенового (СКИ-3, СКД) с частичной заменой промышленного пластификатора СИС (стирол-инденовая смола) на канифольноцитраконовый аддукт ОКЦА (соотношение СИС : терпеноидная добавка от 2 : 1 до 1 : 2) [16]. Установлено, что введение модификатора ОКЦА в резиновые смеси позволяет повысить их износостойкость (сопротивление к истиранию на 14 %) и стойкость к тепловому старению (более чем на 10 %), а также уменьшить относительную остаточную деформацию сжатия более чем в 2,5 раза по сравнению с исходными резиновыми смесями без терпеноидных добавок. Применение резиновой смеси разработанного состава позволит повысить клейкость резиновых смесей, упруго-прочностные свойства резин и прочность связи с полиэфирным кордом, что дает возможность улучшить качество многослойных, в том числе резинотекстильных, сборных изделий на стадии сборки и готовой продукции при эксплуатации. При этом снижается содержание промышленно выпускаемой инден-стирольной смолы [16].

Заключение. Разработан ряд новых канифольноцитраконовых аддуктов и их азотсодержащих производных (имида, амида, имидоамиды) на основе канифоли и цитраконового ангидрида. Установлено, что полученные аддукты могут быть использованы в качестве эффективных модификаторов промышленных эластомерных композиций: введение добавок в ненаполненные эластомерные композиции на основе синтетического каучука общего назначения СКМС-30–АРКМ-15 приводит к увеличению их упруго-прочностных свойств при сохранении технологичности; в наполненных производственных шинных смесях разработанные добавки улучшают технологические свойства резин (вязкость по Муни, скорость вулканизации), повышают стойкость резин к действию повышенных температур и прочность их связи с текстильным кордом.

Список использованных источников

1. Panda, H. *Handbook of Oleoresin and Pine chemicals (rosin, terpene derivatives, tall oil, resin & dimer acids)* / H. Panda. – Asia Pacific Business Press, 2008. – 608 p.
2. Композиционные материалы с применением высокоэффективных заменителей канифоли / Н. Р. Прокопчук, А. Ю. Ключев, А. Б. Радбиль. – Минск: Белорус. гос. технол. ун-т, 2023. – 167 с.
3. Kuenz, A. Biotechnological production of itaconic acid – things you have to know / A. Kuenz, S. Krull // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2018. – Vol. 102, № 9. – P. 3901–3914. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8895-7>
4. Patent United States 5491215, IPK C07C51/56. Preparation of citraconic anhydride: № US19580730258: filing date 30.07.1958: publ. date 27.12.1960 / Marshall H. ; applicant Pfizer & Co.
5. Патент BY 13646, МПК7 C07D307/00, 493/00. Способ получения цитраконопимаровой кислоты : № а 20071579 : заявлено 19.12.2007 : опубл. 30.10.2010 / Бей М. П., Ювченко А. П.; заявитель Ин-т химии новых материалов НАН Беларуси. – URL: <https://by.patents.su/4-13646-sposob-polucheniya-citrakonopimarovoj-kisloty.html> (дата обращения: 15.06.2024)
6. Новые аддукты скипидара, канифоли с цитраконовым ангидридом и итаконовой кислотой / М. П. Бей, Н. В. Пучкова, А. П. Ювченко, А. В. Барановский // *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сэрыя хімічных навук*. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 434–441. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-434-441>
7. Bei, M. P. The synthesis and properties of new oxygen- and nitrogen containing terpene acid derivatives / M. P. Bei, A. P. Yuvchenko // *Chemistry and Technology of Plant Substances* / ed. A. V. Kutchin, L. N. Shishkina, L. I. Weisfeld. – Toronto, New Jersey: Apple Academic Press, 2017. – P. 47–74. <https://doi.org/10.1201/9781315207469-4>
8. Bei, M. P. Synthesis and properties of new derivatives of maleopimaric and citraconopimaric acids / M. P. Bei, A. P. Yuvchenko, O. V. Sokol // *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сэрыя хімічных навук*. – 2017. – № 2. – С. 111–125.
9. Бей, М. П. Синтез новых имидов и имидоамидов цитраконопимаровой кислоты / М. П. Бей, А. П. Ювченко // *Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сэрыя хімічных навук*. – 2023. – Т. 59, № 1. – С. 35–41. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-35-41>
10. Бей, М. П. Цитраконопимаровая кислота: получение и свойства / М. П. Бей, А. П. Ювченко // *Альтернативные источники сырья и топлива: тез. докл. IX Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 17–20 окт. 2023 г. / НАН Беларуси, Ин-т химии новых материалов; редкол.: В. Е. Агабеков [и др.]*. – Минск, 2023. – С. 33–35.
11. Определение методом ЯМР состава бальзамов из живицы сосны обыкновенной / Е. Д. Скаковский, Л. Ю. Тычинская, О. А. Гайдукевич [и др.] // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 2008. – Т. 75, № 3. – С. 411–415.
12. Langlois, L. V. Action de l'acide *p*-nitroperbenzoïque sur composés d'addition de Diels-Alder en série diterpénique. Ouverture *cis* d'une fonction époxyde. Numerotation des diterpènes pontes / L.V. Langlois, B. Gastambide // *Bulletin de la Société Chimique de France*. – 1965. – № 10. – P. 2966–2971.
13. Некоторые особенности свойств эластомерных композиций с азотсодержащими аддуктами канифоли / К. В. Вишневский, Н. Р. Прокопчук, М. П. Бей [и др.] // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2015. – Т. 18, № 2. – С. 206–209.
14. Исследование влияния продуктов взаимодействия азотсодержащих соединений с аддуктами канифоли на переработку эластомерных композиций / К. В. Вишневский, Н. Р. Прокопчук, М. П. Бей [и др.] // *Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология*. – 2016. – № 4. – С. 137–143.
15. Влияние диеновых аддуктов канифоли и их азотсодержащих производных на свойства эластомерных композиций / Н. Р. Прокопчук, К. В. Вишневский, Э. Т. Крутько [и др.] // *Полимерные материалы и технологии*. – 2018. – Т. 4, № 3. – С. 66–71. <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2018-4-3-66-71>
16. Патент BY 23018, МПК C08L9/00, C08K3/01, C08K5/00. Резиновая смесь: № а 20180509 : заявлено 13.12.2018: опубл. 30.06.2020 / Н. Р. Прокопчук, К. В. Вишневский, Э. Т. Крутько, Я. М. Прокопович, М. П. Бей, А. П. Ювченко; заявители Белорус. гос. технол. ун-т, Ин-т химии новых материалов НАН Беларуси. – 5 с.

References

1. Panda H. *Handbook of Oleoresin and Pine chemicals*. Asia Pacific Business Press, 2008. 608 p.
2. Prokopchuk N. R., Klyuev A. Yu., Radbil A. B. *Composite materials using highly effective rosin substitutes*. Minsk, Belarusian state technological university, 2023. 167 p. (in Russian).
3. Kuenz A., Krull S. *Biotechnological production of itaconic acid – things you have to know*. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2018, vol. 102, no. 9, pp. 3901–3914. <https://doi.org/10.1007/s00253-018-8895-7>
4. Marshall H. *Preparation of citraconic anhydride*. Patent USA, no. 5491215. Publ date 27 December 1960.
5. Bei M. P., Yuvchenko A. P. *The method for preparation of citraconopimaric acid*. Patent Republic of Belarus, no. 13646. Publ. date 30 October 2010 (in Russian).
6. Bei M. P., Puchkova N. V., Yuvchenko A. P., Baranovsky A. V. New adducts of turpentine and rosin with citraconic anhydride and itaconic acid. *Vestsi Natsyyanal'nei akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 434–441 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-434-441>
7. Bei M. P., Yuvchenko A. P. The synthesis and properties of new oxygen- and nitrogen containing terpene acid derivatives. Kutchin A. V., Shishkina L. N., Weisfeld L. I. (ed.). *Chemistry and Technology of Plant Substances*. Toronto, New Jersey, Apple Academic Press, 2017, pp. 47–74. <https://doi.org/10.1201/9781315207469-4>

8. Bei M. P., Yuvchenko A. P., Sokol O. V. Synthesis and properties of new derivatives of maleopimaric and citraconopimaric acids. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2017, no. 2, pp. 111–125.

9. Bei M. P., Yuvchenko A. P. Synthesis of new imides and imidoamides of citraconopimaric acid. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2023, vol. 59, no. 2, pp. 111–125 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2023-59-1-35-41>

10. Bei M. P., Yuvchenko A. P. Citraconopimaric acid: preparation and properties. *Al'ternativnye istochniki syr'ya i topliva: tez. dokl. IX Mezhdunar. nauch.-tekhn. konf., Minsk, 17–20 okt. 2023 g.* [Alternative sources of raw materials and fuel: Abstracts of the IX International Scientific and Technical Conference, Minsk, October 17–20, 2023]. Minsk, 2023, pp. 33–35 (in Russian).

11. Skakovskii E. D., Tychinskaya L. Yu., Gaidukevich O. A., Kozlov N. G., Klyuev A. Yu., Lamotkin S. A., Shpak S. I., Rykov S. V. NMR determination of the composition of balsams from scotch pine resin. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2008, vol. 75, no. 3, pp. 439–443. <https://doi.org/10.1007/s10812-008-9065-y>

12. Langlois N., Gastambide B. Action de l'acide p-nitroperbenzoïque sur composés d'addition de Diels-Alder en série diterpénique. Ouverture cis d'une fonction époxyde. Numerotation des diterpènes pontés. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1965, no. 10, pp. 2966–2971 (in French).

13. Vischnevskii K. V., Prokopchuk N. R., Bei M. P., Puchkova N. V., Yuvchenko A. P., Schkodich V. F. Some features of the properties of elastomer compositions with nitrogen-containing adducts of rosin. *Vestnik Kazanskogo technologicheskogo universiteta = Proceedings of Kazan Technological University*, 2015, vol. 18, no. 2, pp. 2006–2009 (in Russian).

14. Vischnevskii K. V., Prokopchuk N. R., Bei M. P., Puchkova N. V., Yuvchenko A. P. The study of influence of nitrogen containing rosin adducts derivatives on technical properties of elastomeric compounds. *Trudy Belorusskogo gosudarstvennogo technologicheskogo universiteta. Khimiya, tekhnologiya organicheskikh veshchestv i biotekhnologiya = Proceedings of BSTU. Chemistry, organic substances technology and biotechnology*, 2016, no. 4, pp. 137–143 (in Russian).

15. Prokopchuk N. R., Vishnevskii K. V., Krut'ko E. T., Bei M. P., Yuvchenko A. P., Piakarski N. S. The effect of diene adducts of rosin and their nitrogen-containing derivatives on the properties of elastomeric compositions. *Polymer materials and technologies*, 2018, vol. 4, no. 3, pp. 66–71 (in Russian). <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2018-4-3-66-71>

16. Prokopchuk N. R., Vishnevskii K. V., Krut'ko E. T., Prokopovich Ya. M., Bei M. P., Yuvchenko A. P. *Rubber blend*. Patent Republic of Belarus, no. 23018. Publ. date 30 June 2020 (in Russian).

Информация об авторах

Бей Максим Петрович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: bey@ichnm.by; <https://orcid.org/0009-0001-1616-7011>

Ювченко Анатолий Петрович – кандидат химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220084, Минск, Республика Беларусь). E-mail: mixa@ichnm.by; <https://orcid.org/0009-0005-2383-5451>

Вишнеvский Константин Викторович – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vik@belstu.by; <https://orcid.org/0000-0002-1720-2229>

Прокопчук Николай Романович – член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by; <https://orcid.org/0000-0001-7290-1199>

Information about the authors

Bei Maksim P. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Science of Belarus (36, F. Skorina Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: bey@ichnm.by; <https://orcid.org/0009-0001-1616-7011>

Yuvchenko Anatolij P. – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Leading Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Science of Belarus (36, F. Skorina Str., 220084, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mixa@ichnm.by; <https://orcid.org/0009-0005-2383-5451>

Vishnevskii Konstantin V. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Associate Professor of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vik@belstu.by; <https://orcid.org/0000-0002-1720-2229>

Prokopchuk Nikolaj R. – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Professor, Professor of the Department. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by; <https://orcid.org/0000-0001-7290-1199>