

УДК 541.6:667.823

**Н. Р. Прокопчук<sup>1</sup>, А. Ю. Ключев<sup>2</sup>, Н. Г. Козлов<sup>2</sup>, И. А. Латышевич<sup>2</sup>**<sup>1</sup> Белорусский государственный технологический университет<sup>2</sup> Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ  
В ТЕРМОТВЕРЖДАЕМЫХ КОМПОЗИЦИЯХ (ОБЗОР)**

Термоотверждаемые композиции нашли широкое применение в электротехнической промышленности. Они используются для покрытий медных проволок монтажных проводов (эмальпровода), печатных плат, электротехнических контактов, а также в заливочных компаундах (применяемых в трансформаторах) и т. д. В данном обзоре приводятся рецептуры, способы получения термоотверждаемых композиций с использованием эпоксидных смол, а также применение и свойства получаемых лаков на их основе.

**Ключевые слова:** эпоксидная смола, спирты, амины, кислоты, ангидриды, ангидриды кислот, терпеномалеиновый аддукт, термоотверждаемые композиции.

**N. R. Prokopchuk<sup>1</sup>, A. Yu. Klyuev<sup>2</sup>, N. G. Kozlov<sup>2</sup>, I. A. Latyshevich<sup>2</sup>**<sup>1</sup> Belarusian State Technological University<sup>2</sup> Institute of Fiziko-Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus**USE OF EPOXIES IN THE THERMOCURED COMPOSITIONS (REVIEW)**

The thermocured compositions have found broad application in the electrotechnic industry: coverings copper mouting wires (enamel wires), printed circuit boards, electrotechnic contacts, and also in filling compounds (used in transformers), etc. Compoundings, ways of receiving of thermosetting compositions received with use of epoxies, and also application and properties of the received varnishes on their basis are given in this review.

**Key words:** epoxy, alcohols, amines, acids, anhydrides, anhydrides of acids, terpenomaleinic adduct, thermocured compositions.

**Введение.** В электротехнической промышленности применяются импортные дорогостоящие термоотверждаемые полиэфирные, полиамидные и полиимидные лаки или их смеси для защиты изделий из электротехнической меди: покрытий медных проволок монтажных проводов (эмальпровода), печатных плат, электротехнических контактов, а также в заливочных компаундах (применяемых в трансформаторах) и т. д. В Республике Беларусь основными потребителями таких лаков являются ОАО «Гомелькабель» и ОАО «Атлант» (г. Барановичи). В Российской Федерации – ЗАО «Микропровод» и ОАО «НП Подольскабель» (г. Подольск), ОАО «СП «Волгамаг» (г. Рыбинск), ООО «ТК Волга кабель» (г. Самара). Так как в Беларуси электроизоляционные лаки не производятся, хотя они являются экспортно-ориентированными, то исследования, посвященные разработке новых термоотверждаемых лаков с улучшенными эксплуатационными свойствами, и организация их производства весьма актуальны.

Известно, что эпоксидные смолы (ЭС) и материалы на их основе находят широкое применение в различных областях народного хозяйства благодаря ценным свойствам: низкой усадке при отверждении, высокой адгезии к

различным материалам, химической стойкости, хорошим физико-механическим и отличным диэлектрическим свойствам [1].

ЭС применяются для изготовления заливочных и герметизирующих составов, шпаклевок, конструкционных клеев, лаковых пленок и покрытий, связующих для стеклопластиков, литых изделий, а также для изготовления технологической оснастки [1].

В настоящее время химической промышленностью стран СНГ производится широкий ассортимент ЭС: ЭД-8 (М 860–1000), ЭД-10 (М 660–860), ЭД-14 (М 540–620), ЭД-16 (М 480–540), ЭД-20 (М 390–430), ЭД-22 (М не более 390), Э-40 (М 600) и т. д., способствующий созданию на их основе различных отверждаемых композиций.

Одним из наиболее важных направлений применения ЭС является получение на их основе лаковых покрытий, используемых в различных отраслях промышленности, в частности электротехнической.

**Основная часть.** Нами были проведены патентные исследования по рецептурам, способам получения и свойствам термоотверждаемых композиций, полученных с использованием ЭС. ЭС в отвержденном состоянии имеют небольшое число сшивков, находящихся на значительном

расстоянии друг от друга, а поэтому сегменты цепей между сшивками обладают некоторой подвижностью. Вследствие этого они менее хрупки и отличаются от других смол более высокой прочностью при изгибе. Так как переход из плавкого и растворимого состояния в неплавкое и нерастворимое не связан с выделением каких-либо летучих продуктов, то при отверждении смол не образуются поры и вздутия. Наличие в ЭС двух типов функциональных групп (эпоксидных и гидроксильных) позволяет производить ее отверждение различными веществами, способными взаимодействовать не только с эпоксидными, но и с гидроксильными группами.

Отвердителями являются: полиспирты, амины, ангидриды дикарбоновых кислот, дикарбоновые кислоты, изоцианаты, дифенолы, различные смолы и некоторые другие соединения. Одни из них ступенчато присоединяются к ЭС в количестве, приблизительно эквивалентном содержанию эпоксидных групп, а другие добавляются к смоле в небольшом количестве и играют роль катализатора. В обоих случаях ЭС переходит в нерастворимое состояние, обладающее сетчатой структурой. В зависимости от типа отверждающего агента этот процесс протекает или при обычной температуре и сопровождается значительным выделением тепла, или требует дополнительного нагревания.

**Отверждение спиртами.** Согласно работе [1], спирты могут применяться в качестве отверждающих агентов ЭС.

Изучены свойства лаковых покрытий на основе порошковых эпоксидных композиций с фенольным отвердителем [2]. Показано, что максимальный глянец достигается при толщине покрытия 90–95 мкм, повышение прочности наблюдается до напряжения 80 кВ, оптимальный режим отверждения – 15 мин при 180°C.

Известен способ получения электроизоляционного клеящего лака [3], отвердитель которого представляет собой смесь одно- или двухатомных спиртов  $C_{1-8}$ . Данный лак не содержит летучих токсичных компонентов, пригоден для проводов термического класса F. При отверждении получают покрытия, обладающие электрической прочностью  $E \geq 40$  кВ/мм и удельным объемным электрическим сопротивлением  $\rho_v \geq 1 \cdot 10^2$  Ом · м.

Провода с теплоплавкой электроизоляцией готовят нанесением покрытия, состоящего из полиоксиэфира, полученного взаимодействием двухатомного фенола и диановой ЭС со СП  $\leq 10$ . Композицию наносят непосредственно на провод и отверждают [4].

**Отверждение аминами.** Реакции присоединения аминов к эпоксидным группам смол

протекают с большим выделением тепла, поэтому при производстве крупногабаритных изделий необходимо применять большие количества наполнителя (например, кварцевой муки или асбестовых волокон), улучшающего условия отвода тепла.

Применение диаминов или полиаминов обеспечивает получение более плотной сетчатой структуры, чем при использовании аминов. Полиамины обладают высокой реакционной способностью, малой летучестью и возможностью получения в безводном состоянии.

В качестве отвердителей наибольшее применение нашли этилендиамин, гексаметилендиамин, диэтилентриамин, полиэтиленполиамин и дициандиамида, добавляемые к смоле в количестве 5,0–10,0% [1].

Известна композиция [5] для антикоррозионных покрытий, содержащая ЭС, аминный отвердитель – полиэтиленполиамин, и пластификатор – камфорное масло.

Предложена эпоксидная композиция [6], включающая смесь ЭС, аминного отвердителя и антипирена-наполнителя.

Разработаны [7] модифицированный алифатический аминный отвердитель для быстрого отверждения эпоксидных покрытий и низковязкий отвердитель – модифицированный полиамидоамин, придающий покрытиям коррозионную и химическую стойкости.

Получена эпоксидная композиция [8], включающая ЭС, полиэтиленполиаминный отвердитель, пигмент-наполнитель и пластификатор – рапсовое масло.

Описаны свойства эпоксидных покрытий [9], отвержденных аддуктами 1,3-диаминпропана с алкилрезорцином (ДАП-11) и *n*-бутилглицидиловым эфиром (ДАП-12). Показано, что исследуемые аддукты отверждают диановые эпоксидные олигомеры, образуя химически стойкие покрытия с высокими физико-механическими свойствами.

Отвердитель для водных дисперсий ЭС [10] получают первоначальным взаимодействием продукта этерификации исходной ЭС полиалкиленполиэфирполиолом с 2–10-кратным стехиометрическим избытком амина и последующей реакцией образующегося полупродукта с 0,02–0,25 экв. % моноэпоксида.

Разработана электроизоляционная порошковая композиция [11], содержащая диановую ЭС, стеариновую кислоту и *m*-фенилендиамин. После отверждения (при 150–170°C) образуется покрытие с повышенной влагостойкостью, улучшенными электроизоляционными свойствами и с пониженным влагопоглощением.

Исследован процесс отверждения композиций на основе ЭС, первичного гексаметилен-

диамин и третичного амина ФОМ-9 [12]. Показано, что использование композиции, содержащей амин ФОМ-9, позволяет уменьшить расход дефицитного первичного амина и получить покрытия с высокими физико-механическими и электроизоляционными свойствами.

Из работ [13, 14] известно, что применяя в качестве отвердителя ЭС дициандиамид, можно получить термоотверждаемые электроизоляционные лаки повышенной термостойкости, с отличными химической и коррозионной стойкостью, эластичностью и адгезией.

Авторами [15] предложен способ получения пропиточного электроизоляционного лака с классом огнестойкости F. Лак содержит (мас. ч.): 100,0 ЭС с эпоксиэв. 170–225 (65–70%-ный ад. р-р), 20–40 смеси 1 : (1,5–1,38) диаминодифенилметана и диаминодифенилсульфона и  $\leq 0,6$  аминного ускорителя.

Известен способ получения пропиточного лака [16] следующего состава (мас. ч.): 70,0–85,0 ЭС с эпоксиэв. 400–500 с добавкой 3 дицианамида в качестве отвердителя, 0,3 диметилбензиламина, 15,0–30,0 ЭС с эпоксиэв. 180–200, модифицированной жирными кислотами при 170–180°C. Отверждение лака происходит за 2,5–3,5 мин при 150°C.

Разработана композиция [17] для термостойких электроизоляционных покрытий, которая состоит из эпоксиполисилоксана, дициандиамида, стеклофриты, SiO<sub>2</sub> и редоксайда. Композиция образует покрытия с высокими электроизоляционными свойствами при температуре до 700°C и прочностными свойствами при 100–300°C.

Предложена электроизоляционная композиция [18], содержащая диановую ЭС, эпоксианилиновую смолу, низкомолекулярные ПА-смолы, синтетический ворс, зернистый наполнитель и аминный соотвердитель.

Для повышения эластичности электроизоляционных покрытий на основе ЭС авторы [19] предложили использовать на 100,0 мас. ч. ЭС 20,0–25,0 мас. ч. ПУ-каучука (продукт модификации ПЭФ диизоцианатом). При введении в полиэфирноэпоксидный электроизоляционный лак комплексного соединения VF<sub>3</sub> с аминами повышается его стабильность при хранении.

Изучены [20] физико-механические и диэлектрические свойства покрытий на основе ЭС марок Э-41 и Э-5 с аминными отвердителями. Показано, что для получения покрытия с хорошими физико-механическими свойствами лучше применять ЭС марки Э-41.

Предложен термоотверждающийся порошкообразный материал [21] для покрытий из гуанамина и ЭС. ЭС реагирует с гуамином с образованием неплавкого и нерастворимого полимера.

Известен способ получения электроизоляционных покрытий из полиэфирных и ЭС [22]. В качестве отвердителя используется дициандиамид, количество которого соответствует содержанию эпоксигрупп.

Получен отвердитель [23], который представляет собой водный раствор смеси 1 : 2 диглицидилового эфира циклогександиметанола с диамином (*m*-ксилендиамин, диаминциклогексан и др.).

**Отверждение изоцианатами.** Изоцианаты применяют для отверждения гидроксилсодержащих эпоксидных олигомеров и полимеров, например диановых эпоксидных олигомеров с молекулярной массой *M* выше 1000, эпоксиэфиров и фенокисмол. Наиболее распространенным изоцианатным отвердителем является полимер на основе диэтиленгликоля и 2,4-толуилендиизоцианата [24].

Авторами [25, 26] разработаны электроизоляционные композиции для эмальпроводов, включающие полиэферы, ЭС с добавлением этиленгликоля и глицерина, блокированные изоцианаты, органические растворители и катализаторы отверждения.

Известно [27], что химическая модификация лака КЧ-0125 эпоксидным и изоцианатным олигомерами приводит к значительному улучшению защитных свойств покрытий на его основе.

Разработан электроизоляционный лак [28] с улучшенными физико-механическими свойствами (термостойкостью и адгезией), который был получен взаимодействием при 80–120°C в среде растворителя смеси, состоящей из 10–90,0 мас. ч. полимера со звеньями бисмалеимида, триазина, диизоцианата и 10–90,0 мас. ч. ЭС с молекулярной массой  $M \geq 500$ .

Получен электроизоляционный лак [29], который образует покрытия с высокой стойкостью к фторуглеводородным хладагентам. В состав термоотверждаемой композиции входят: поливинилформаль, ЭС, ПА (продукт взаимодействия диалкилэфира тетракарбонвой кислоты и полиизоцианата) и блокированный полиизоцианат.

На основе эпоксиуретанового пленкообразователя и полиизоцианатного отвердителя разработана композиция [30] с высоким содержанием сухого остатка для защиты металлов, конструкционных пластиков и других материалов.

Известны композиции [31] для влаго- и ударостойких эластичных электроизоляционных покрытий, которые содержат (мас. ч.): 50,0 гидроксильной смолы и 2,5–50,0 блокированного полиизоцианата.

Электроизоляционная композиция [32] для пропитки обмоточных проводов с оболочкой из стекловолна и для склеивания оболочки

с медным проводом содержит в качестве пленкообразующего 34,0–48,0 мас. % насыщенного ПЭФ с КЧ < 5, 8,5–12,5 мас. % ЭС, 39,5–57,5 мас. % блокированного полиизоцианата, 10,0–36,0 мас. % ксилола.

**Отверждение конденсационными смолами.** ЭС отверждаются различными ФФС новолачного или резольного типа, вводимыми в количестве 30,0–60,0 мас. %, при нагревании до 160–205°C в течение 0,5–10 ч [1].

Авторами [33] разработаны эпоксидные композиции для покрытий, содержащие смесь модифицированной ЭС и 1,0–50,0 мас. ч. отвердителя в виде ФФС или меламиноформальдегидной смолы (МЛФС). Композиции образуют покрытия с повышенными эластичностью, адгезией и водостойкостью.

Получены композиции [34], которые в качестве пленкообразующих содержат диановую ЭС с молекулярной массой  $M = 900–10\,000$  с добавкой 5,0–60,0 мас. ч. отвердителя (резольные ФФС). Композиции образуют быстроотверждаемые покрытия с высокой адгезией к металлам.

Обмоточные провода с наружным электроизоляционным слоем получают нанесением лака, представляющего собой раствор смеси 25,0–75,0 мас. ч. ЭС и 25,0–75,0 мас. ч. ФФС с добавкой 5,0–20,0 мас. % имидазольного отвердителя, а также ПАВ, наполнителя и других добавок [35].

В работе [36] приведен способ получения композиции для электроизоляционных покрытий, включающей (мас. ч.): 10,0–30,0 ЭС, 24,0–38,0 ФФС и 36,0–66,0 поливинилацетата.

Для сокращения времени сушки, улучшения физико-механических и электрических свойств покрытий разработана электроизоляционная эмаль [37], включающая ЭС, МЛФС, мочевиноформальдегидную смолу, бутанолизированную ФФС (БФФС), адипиновую и *o*-толуиловую кислоты, пигменты, наполнители и растворители.

Изучены электроизоляционные лаки [38] на основе эпоксиэфиров (ЭЭ) и лаки на основе сополимеров ЭЭ со стиролом. Установлено, что покрытия на основе ЭЭ и их комбинации с крезол-формальдегидной и МЛФС имеют хорошие физико-механические и электрические свойства.

Разработано покрытие [39] с высокой термо-, влаго- и химстойкостью, которое получают на основе композиций, содержащих в качестве пленкообразующего смесь ПЭФ с молекулярной массой  $M > 10\,000$ , ЭС с молекулярной массой  $M \geq 5000$  и ФФС.

**Отверждение ди- и монокарбонowymi кислотами.** В результате взаимодействия органических кислот с ЭС происходит отверждение последних при повышенных температурах. В присутствии дикарбонowych кислот этот про-

цесс происходит значительно быстрее, чем при добавлении монокарбонowych кислот. С увеличением молекулярной массы органических кислот повышается эластичность отверждаемых ЭС [1].

Известны [40] термореактивные композиции с низкой температурой горячего отверждения на основе смеси ЭС и поликарбокислированного отвердителя (поликарбонowe кислоты, их ангидриды).

**Отверждение ангидридами дикарбонowych кислот.** Наряду с карбонowymi кислотами в качестве отвердителей ЭС используют ангидриды дикарбонowych кислот. Обусловлено это тем, что при реакции спиртовых групп с ангидридами кислот в отличие от моно- и дикарбонowych кислот не происходит выделения воды и образования побочных продуктов [1].

Разработан высококачественный отвердитель ЭС [41], представляющий собой диангидрид бензофенонтетракарбоновой кислоты.

Предложен способ получения эпоксидных композиций ангидридного отверждения [42] с добавкой аддукта полибутадиена и малеинового ангидрида (МА). Такие композиции отверждают сначала при 80–120°C, а затем доотверждают при 200–300°C с образованием конечного продукта с повышенными механическими свойствами и  $T_{\text{стекл}} = 250–350^\circ\text{C}$ .

Известна термоотверждаемая композиция [43] для электроизоляционных покрытий, которая имеет следующий состав (мас. %): 10,0 ЭС, 2,0–40,0 эпоксирированного поли-1,2-бутадиена, 1,0–10,0 мономера (диметилстирол или (мет)-акриловая кислота) и 10,0–50,0 МА.

Описан способ отверждения ЭС ангидридом карбоновой кислоты [44] в присутствии ускорителя отверждения, полученного реакцией имидазола или его производного и органического эфира борной кислоты.

Электроизоляционная композиция [45] содержит (мас. %): 10,0 пленкообразующего (смесь 3,0 диановой и 7,0 циклоалифатической ЭС), 20,0 неорганического наполнителя, 0,5 неорганического диспергатора, 40,0 МА и 0,2 комплексобразующего соединения, остальное – растворитель.

В качестве отвердителей ЭС могут применяться фталевый, хлорэндиковый, метилтетрагидрофталеый, тетрагидрофталеый ангидриды и их смеси [1].

Так, разработаны электроизоляционные эпоксидные эмали для резисторов [46], содержащие отвердитель в виде дисперсии фталевого ангидрида в скипидаре (20,0% скипидара). После отверждения при 160,0°C покрытие имело прочность на пробой 750 В (для слоя толщиной 0,1 мм).

Известны эпоксидные композиции [47] для электроизоляционных покрытий, в состав кото-

рых входят (мас. %): 77,0 ЭС Эпикот 828; 23,0 ЭС ДУО22; 53,0 метилтетрагидрофталевого ангидрида; 35,0 метилэндометилентетрагидрофталевого ангидрида; 0,1 соли 2-этил-4-метилимидазол с 2-этилгексановой кислотой. Композиция отверждается за 25 мин при 140°C, имеет теплостойкость 108°C и  $\rho_v = 6 \cdot 10^2$  (Ом · см)/100°C.

Автором [48] разработана полимерная композиция электроизоляционного назначения, состоящая из диановой ЭС марки ЭД-20, олигоэфируретана с концевыми фурановыми циклами и МА в качестве отвердителя.

Однако большая летучесть, токсичность и высокая реакционная способность МА, обуславливающая относительно малую жизнеспособность клеев и компаундов, а также повышенная температура плавления некоторых других твердых ангидридов (фталевого, тримеллитового и т. д.) являются нежелательными свойствами. Кроме этого, твердые ангидриды плохо растворяются в органических растворителях и эпоксидных олигомерах, поэтому чаще всего их используют в производстве порошковых красок, а в лаковых композициях их применяют редко.

Из твердых ангидридов целесообразно использовать тримеллитовый и пиромеллитовый ангидриды, придающие отвержденным материалам высокую термостойкость. С целью улучшения совместимости отвердителя с лаковой композицией из этих ангидридов получают аддукты с гликолями. Аддукты являются смолообразными продуктами, легко растворяющимися в органических растворителях [36].

Разработка жидких отвердителей (метилтетрагидрофталевого, метилэндикового и додецилтантарного ангидридов) позволила значительно расширить области применения отвердителей ангидридного типа [36].

**Отверждение терпеноидными смолами.** Несмотря на то что в научной литературе недостаточно данных о применении терпеноидных смол (канифоли, таллового пека, канифольно-малеиновых аддукта (КМА), терпеномалеинового аддукта (ТМА) и канифольнофумарового аддукта (КФА)) для отверждения ЭС, благодаря своим разнообразным ценным пленкообразующим и физико-химическим свойствам они могут быть с успехом использованы при разработке новых рецептур термоотверждаемых композиций.

Так, в работе [49] приводятся сведения о применении в качестве отвердителей для ЭС диаминов этоксилированного таллового масла, что значительно улучшает антикоррозионные свойства покрытий для металлов.

По данным работ [50] известен способ получения лаковой композиции, который заклю-

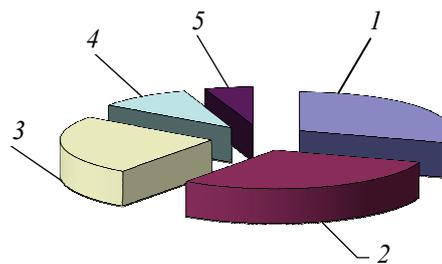
чается в добавлении ЭС к аддукту МА и таллового пека. Аддукт получают нагреванием смеси МА и пека при 150–250°C. ЭС используют предпочтительно с  $M < 1000$ .

Была исследована возможность использования аддуктов МА и смоляных кислот канифоли [51] для отверждения лаков горячей сушки на основе ЭС. Полученные лаки имели хорошие механические свойства и были стойкие к агрессивным агентам. Установлено, что диэлектрические свойства лучше у лаков, полученных на основе низкомолекулярных ЭС.

Известна композиция, представляющая собой смесь канифольнофумаровых аддуктов с ЭС в растворителе [52]. Полученные покрытия могут быть использованы для защиты металла, бумаги, древесины и др.

Таким образом, как видно из обзора, разработан широкий ассортимент эпоксидных материалов для электротехнической промышленности.

Графическое изображение обобщенного группового состава термоотверждаемых композиций представлено на рисунке.



Графическое изображение обобщенного группового состава термоотверждаемых композиций  
1 – ЭС; 2 – отвердитель; 3 – растворитель;  
4 – пластификатор; 5 – неорганический наполнитель

В зависимости от применяемых ЭС и отвердителей можно получать термоотверждаемые покрытия с широким диапазоном физико-механических, электрофизических и адгезионных свойств.

На наш взгляд, для этих целей наиболее перспективными являются смолы ТМС (или аддукты ТМА).

Доступность, высокая реакционная способность (наличие ангидридных групп), низкая летучесть, хорошие пленкообразующие свойства, повышенные диэлектрические свойства, растворимость во многих органических растворителях, совместимость с ЭС, хорошая адгезия ко многим материалам, высокая термостойкость делают смолы ТМС весьма перспективными для использования в термоотверждаемых композициях.

Зарубежными [53–57] и отечественными [58] авторами разработаны способы получения смол ТМС из скипидаров соответственно в присутствии катализаторов: салициловой кислоты,  $H_3PO_4$ , йода и  $H_2O$ .

Согласно работе [58], смолы ТМС – это многокомпонентные системы, представляющие собой сплав моно- (аддукт  $\alpha$ -фелландрена,  $\alpha$ -терпенена, 2,4-*n*-ментадиена и 3,8(9)-*n*-ментадиена) и диаддуктов терпеновых углеводородов скипидара с МА.

В табл. 1 приведен количественный состав и физико-химические свойства смол ТМС, полученных по способу [57, 58].

Таблица 1

**Количественный состав и физико-химические свойства терпеномалеиновых смол**

ТМС, полученная по способу	Массовая доля аддукта, %		Физико-химические свойства	
	моно-аддукт ТМС	диаддукт ТМС	$T_p$ , °С	КЧ, мг КОН/г
[57]	85	15	45	314
[58]	40–43	57–60	65–70	320

Как видно из данных табл. 1, состав и физико-химические свойства смол ТМС зависят от катализатора, в присутствии которого происходит взаимодействие терпеновых углеводородов скипидара с МА.

Так, такие катализаторы, как  $I_2$  [57], смещают реакцию диенового синтеза в область получения моноаддуктов.

При этом наблюдается снижение температуры размягчения  $T_p$  и кислотного числа КЧ у получаемых смол ТМС. Катализатор типа  $H_2O$  смещает реакцию диенового синтеза в область получения диаддуктов с соответствующим повышением  $T_p$  и КЧ.

Поэтому очевидно, что термоотверждаемые композиции на основе таких смол ТМС, полученных по способам [57, 58] (из-за различного их группового состава), будут образовывать покрытия с различными физико-механическими свойствами, что может затруднять их дальнейшее применение в электротехнической промышленности. К тому же, согласно литературным данным, этот вопрос (влияние состава смол ТМС на свойства получаемого термоотверждаемого покрытия) не изучался.

Так, авторами [53–56] предложены композиции с использованием аддукта ТМА, полученного в присутствии катализатора  $H_3PO_4$ . Композиции при термоотверждении давали лаки, которые обладали низкими показателями: твердости, диэлектрических свойств, адгезии к металлам и механической прочности. Поэтому

они не нашли применения в электротехнической промышленности.

Для устранения указанных недостатков авторами [59–61] были проведены исследования и разработаны рецептуры термоотверждаемых композиций с использованием модифицированных смол ТМС (МТМС).

В табл. 2 приведены рецептуры термоотверждаемых композиций и физико-механические свойства лаковых покрытий на их основе.

Таблица 2

**Получение и физико-механические свойства лаковых покрытий**

Состав термоотверждаемой композиции, мас. %			Эксплуатационные свойства	
Э-40	МТМС	ДФФ	$U_{пр}$ , кВ	$\sigma$ , усл. ед.
<b>Лаковое покрытие, полученное с использованием исходной ТМС</b>				
38	38	4	3,5	24
<b>ЛА-6 (ТМС, модифицированная 1,5 мас. % <math>ZnO</math>, <math>T_{реакц} = 190 \pm 5^\circ C</math>; <math>T_p = 70,0^\circ C</math>, КЧ = 310,0 мг КОН/г; частично содержит резинаты <math>Zn</math>) [60]</b>				
38	38	4	4,0	60
<b>ЛА-6Г (ТМС, модифицированная 3,0 мас. % ацетата цинка и 4,0 мас. % глицерина, <math>T_{реакц} = 190-220 \pm 5^\circ C</math>; <math>T_p = 82,0^\circ C</math>, КЧ = 160,0 мг КОН/г; частично содержит резинаты <math>Zn</math> и сложные эфиры глицерина) [61]</b>				
54	22	4	6,1	100
ГОСТ 21428–75			3,0	40

*Примечание:* составы термоотверждаемых композиций приведены без растворителя.

Эксплуатационные свойства лаковых покрытий изучались на медной проволоке (диаметр 0,5 мм, интервал эмалирования 430/470°С, скорость эмалирования 20 м/мин, толщина покрытия 0,04 мм).

Как видно из данных табл. 2, лаки, полученные с использованием МТМС, по эксплуатационным свойствам превышают аналогичные характеристики лаков, полученных с использованием исходной ТМС. Лак ЛА-6, полученный с использованием ТМС с оптимальной глубиной химического модифицирования 1,5 мас. %  $ZnO$ , обладает высокими показателями: пробивного напряжения  $U_{пр} = 4,0$  кВ и механической прочности (количество двойных ходов иглы)  $\sigma = 60$  усл. ед.

Лак ЛА-6Г, полученный с использованием ТМС с оптимальной глубиной химического модифицирования 3,0 мас. % ацетата цинка и 4,0 мас. % глицерина, обладает наиболее высокими показателями:  $U_{пр} = 6,1$  кВ и  $\sigma = 100$  усл. ед.

Как показали испытания, по основным показателям лаки ЛА-6 и ЛА-6Г значительно превосходят требования ГОСТ 21428–75.

Поэтому очевидно, что не менее важным направлением исследований является изучение влияния химического модифицирования смол ТМС на эксплуатационные свойства разрабатываемых термоотверждаемых композиций.

Так же следует отметить, что актуальными являются исследования влияния эпоксидных смол (различной молекулярной массы), отличающиеся содержанием функциональных гидроксильных групп, на эксплуатационные свойства термоотверждаемых композиций.

Поэтому для создания новых лаковых покрытий с широким диапазоном эксплуатационных свойств целесообразно:

- исследовать влияние количественного и качественного состава (моно- и диаддуктов) ТМС на физико-механические (диэлектрика, термостабильность, механическая прочность, адгезия) свойства получаемых покрытий;

- разработать высокоэффективные отвердители на основе смол ТМС, химически модифицированные азот-, кислород- и металлсодержащие соединения, обладающие повышенными диэлектрическими и физико-химическими свойствами, термостабильностью, для улучшения эксплуатационных свойств лаковых покрытий;

- установить корреляцию: молекулярная структура ЭС – эксплуатационные свойства защитных покрытий меди при их отверждении разработанными отвердителями;

- установить корреляцию между химическим строением новых терпеноидных смол и эксплуатационными свойствами получаемых термоотверждаемых лаков;

- разработать рецептуру, технологию и расширить область применения термоотверждаемых лаковых композиций.

**Заключение.** Как видно из литературного обзора, разработан широкий ассортимент эпоксидных материалов для электротехнической промышленности. В зависимости от применяемых эпоксидных смол и отвердителей можно получить термоотверждаемые покрытия с широким диапазоном физико-механических, электрофизических и адгезионных свойств.

Наиболее распространенными отвердителями эпоксидных смол являются амины, изоцианаты, кислоты и ангидриды дикарбоновых кислот.

Терпеноидные продукты представлены классом кислот и их ангидридов. Наличие в Республике Беларусь достаточной сырьевой базы (отечественного возобновляемого терпеноидного сырья) для производства канифоли и скипидара, а также возможности их переработки во вторичные продукты на ОАО «Лесохимик» и других предприятиях химического профиля делают актуальными исследования по созданию новых эффективных терпеноидных продуктов и термоотверждаемых композиций на их основе.

### Литература

1. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.: Химия, 1966. 768 с.
2. Chem J. Some results of studying on epoxy powder coating. Part II // Tap chi hoa hoc. 1998 (36). No. 3. P. 73–76.
3. Электроизоляционные клеящие лаки: а. с. 202436 ЧССР, МКИ С 09 D 5/25 / Milatek Milan, Appel Jan, Achberger Silvester. № 328-79; заявл. 16.01.79; опубл. 01.06.83 // РЖ Хим. 1984. № 1. С. 152.
4. Провода с плавкой электроизоляцией и намоточные изделия из нее: пат. 60-161466 Япония, МКИ С 09 D 5/25, С 09 D 3/58 / Камиока Исау, Миякэ Масаёси, Фукухара Масааки; заявитель Сумитомо дэнки когё к.к. № 59-16839; заявл. 30.01.84; опубл. 23.08.85 // РЖ Хим. 1986. № 16. С. 276.
5. Композиция для противокоррозионных покрытий: пат. 2155783 РФ, МПК7 С 09 D 5/08, С 09 D 163/02 / Е. П. Кулагин, В. А. Войтович, А. Н. Трофимов; заявитель Центральный научно-исследовательский и проектный институт лесохимической промышленности, Нижегородский государственный архитектурно-строительный университет. № 98118904/04; заявл. 13.10.98; опубл. 10.09.2000 // Офиц. бюл. / Комитет РФ по патентам и тов. знакам. 2000. № 25. С. 321.
6. Антипирен-наполнитель для эпоксидных композиций и эпоксидная композиция: пат. 2096367 РФ, МПК6 С 04 В 22/06, С 04 В 26/14, С 04 В 11/20 / С. В. Баженов [и др.]. № 94011394/03; заявл. 01.04.94; опубл. 20.11.97 // Офиц. бюл. / Комитет РФ по патентам и тов. знакам. 1997. № 32. С. 241.
7. R. C. Adams. Возобновляемые алкиды на основе тримеллитового ангидрида и изофталевой кислоты // Лакокрасочные материалы и их применение. 1997. № 7–8. С. 30–31.
8. Композиция для антикоррозионного покрытия: пат. 2076888 РФ, МПК6 С 09 D 5/08, С 09 D 163/00, С 09 D 191/00 / Г. С. Стакроцкий, Ю. П. Лосев; заявитель Многоотраслевое научно-техническое предприятие «Чонир». № 93035236/04; заявл. 06.07.93; опубл. 10.04.97 // Офиц. бюл. / Комитет РФ по патентам и тов. знакам. 1997. № 10. С. 147.

9. Эпоксидные покрытия, отвержденные аддуктами / О. Н. Скороходова [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. 1998. № 6. С. 3–4.
10. Отвердители для водных дисперсий эпоксидных смол: заявка 4303562 ФРГ, МКИ5 С 08 G 59/40 / Dreischhoff Dieter, Geisler Jorg-Peter, Godau Glaus; заявитель Hoechst AG. № P43035620; заявл. 08.02.93; опубл. 18.08.94 // РЖ Хим. 1995. № 22. С. 172.
11. Электроизоляционная порошковая композиция: а.с. 1775448 СССР, МКИ5 С 09 D 163/02 / Н. А. Михайлова, В. Ф. Смирнов, М. В. Шашкова; Ленингр. НПО «Позитрон». № 4750607105; заявл. 19.10.89; опубл. 15.11.92 // РЖ Хим. 1993. № 10. С. 115–116.
12. Смехов Ф. М., Вайсбурд Р. Р., Еселев А. Д. Использование третичного амина в качестве отвердителя эпоксидных лакокрасочных материалов // Прогрессивные лакокрасочные материалы и их применение: материалы семинара. 1990. С. 97–102.
13. Термоотверждающаяся изоляционная полимерная паста: пат. 4942190 США, МКИ5 С 08 L 63/02, С 08 К 3/34, С 08 К 3/22, С 08 К 3/08 / Murayama Masakazi, Kimura Ken, Nakayima Hiroyuki; заявитель Mitsubishi Denki k.k. № 262937; заявл. 21.10.88; опубл. 17.07.90 // РЖ Хим. 1991. № 18. С. 120.
14. Способ получения электроизоляционного лака для пропитки: пат. 96605 СРР, МКИ4 С 08 G 63/11, Н 01 В 3/40 / Budulescu George Dan, Tarko Laszlo, Pascal Emil; заявитель Ins. de Cercetari Elektrotehnice. № 125332; заявл. 11.11.86; опубл. 21.02.89 // РЖ Хим. 1990. № 3. С. 49.
15. Способ получения пропиточного электроизоляционного эпоксидного лака: пат. 96214 СРР, МКИ С 08 L 63/02, С 08 G 59/54 / Irunca Hibal, Tatucu Steluta, Sandu Ana; заявитель Intreprinderea de Cabluri si Materiale Electrozolante. № 124819; заявл. 22.09.86; опубл. 21.11.88 // РЖ Хим. 1990. № 4. С. 108.
16. Пропиточный лак и способ его получения: пат. 94665 СРР, МКИ4 С 08 L 63/00 / Tatucu Steluta, Irunca Mihai; заявитель Intreprinderea de Cabluri si Materiale Electrozolante. № 122368; заявл. 27.02.86; опубл. 30.05.88 // РЖ Хим. 1989. № 14. С. 217.
17. Композиции для термостойких электроизоляционных покрытий: заявка 59-189174 Япония, МКИ С 09 D 3/8, С 08 К 3/40 / Гото Такэо, Янагисава Кэнъити; заявитель Сумитомо Бэкурайто к.к. № 58-63002; заявл. 12.04.83; опубл. 26.10.84 // РЖ Хим. 1985. № 18. С. 196.
18. Электроизоляционная композиция: а. с. 1072105 СССР, МКИ Н 01 В 3/40 / Н. П. Алишева, Б. Д. Ваксер, З. М. Гуревич и др.; Ленингр. электромашиностр. объединение «Электросила» им. Кирова. № 3480777; заявл. 02.08.82; опубл. 05.11.84 // РЖ Хим. 1985. № 5. С. 70.
19. Способ получения электроизоляционного состава: а. с. 371618 СССР, МКИ Н 01 В 3/40 / И. С. Охрименко, В. С. Шибанович, А. Д. Яковлев [и др.]. № 47-49305; заявл. 15.08.69; опубл. 17.04.73 // РЖ Хим. 1974. № 4. С. 371.
20. Эпоксидные покрытия с высокими электроизоляционными и защитными свойствами / Б. П. Казанцева [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. 1997. № 6. С. 26–28.
21. Термоотверждающийся порошкообразный материал из гуанамина и эпоксидной смолы для покрытий: пат. 277630 Австралия, С 08 g, С 09 d, В 01 y / Peerman Dwight Elesworth; заявитель General Mills, Ins. № 327703; заявл. 11.04.63; опубл. 05.09.67 // РЖ Хим. 1969. № 1. С. 30.
22. Способ получения изоляционных покрытий из полиэфирных и эпоксидных смол: пат. 119941 ЧССР, Н 02 К / Nevesely Vlastuslav, Zapalska Milah, Radkova Marie. № 971167; заявл. 09.12.64; опубл. 15.09.64 // РЖ Хим. 1968. № 11. С. 167.
23. Эпоксиминовые соединения на основе диглицидиловых эфиров циклогексилдиметанола, восстанавливаемые водой: пат. 5310770 США, МКИ5 С 08 К 3/20, С 08 G 59/44, С 08 G 59/50, С 08 G 65/00 / W. J. DeGooyer, G. A. Roy; заявитель Hi-Tek Polimers. № 998835; заявл. 30.12.92; опубл. 10.05.94 // РЖ Хим. 1994. № 5. С. 37.
24. Орлова О. В., Фомичева Т. Н. Технология лаков и красок: учеб. для техникумов. Москва: Химия, 1990. 384 с.
25. Электроизоляционный лак для эмаль-проводов: пат. 2111994 РФ, МПК6 С 09 D 5/25 / М. С. Федосеев, А. А. Спиридонов, В. Д. Сурков; заявитель Институт технической химии Уральского отделения РАН. № 95122362/04; заявл. 26.12.95; опубл. 27.05.98 // РЖ Хим. 1998. № 14. С. 256.
26. Электроизоляционный лак на основе жидких олигомеров / М. С. Федосеев [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. 1996. № 2–3. С. 14, 48.
27. Лазовенко А. Н., Коршунова Т. П., Смирнова Н. Ю. Повышение защитных свойств покрытий лаком КЧ-0125 путем его химической модификации // Материалы Междунар. науч.-практ. конф. «Лакокрасочные материалы и их применение – 97»: тезисы докл. науч.-практ. конф. Москва, 1997. С. 43.
28. Электроизоляционные лаки: заявка 59-179668 Япония, МКИ С 09 D 3/58, С 09 D 3/49 / Окунаяма Тэру; заявитель Тосиба Кэмикару к.к. № 58-53964; заявл. 31.03.83; опубл. 12.10.84 // РЖ Хим. 1985. № 17. С. 234.

29. Лаки для эмалирования проводов: пат. 55-4153 Япония, С 09 D 5/25, С 09 D 3/49 / Окубо Нарийэси, Сирабата Исалеу; заявитель Фурукава дэнки когё к.к. № 46-40829; заявл. 08.06.71; опубл. 29.01.80 // РЖ Хим. 1981. № 3. С. 119.

30. Кадурина Т. И., Лобок С. И. Эпоксиполиуретановая эмаль с высоким содержанием сухого остатка для противокоррозионной защиты // Лакокрасочные материалы и их применение. 1994. № 7. С. 3–4.

31. Композиции для влаго- и ударостойких эластичных электроизоляционных покрытий: пат. 58-136667 Япония, МКИ С 09 D 5/40, С 09 D 3/72 / Цутя Ясуюки, Такао Дзюн; заявитель Ниппон Пэйнто к.к. № 57-18093; заявл. 06.02.82; опубл. 13.08.83 // РЖ Хим. 1984. № 16. С. 182.

32. Электроизоляционный лак: пат. 64756 ПНР, С 09 d 5/24 / Kubala Stefania, Nieroda Bernard, Smoczynski Jozef; заявитель Ins. Badawczo-Proektowy Przemysly Fard I Lakierow. № 288208; заявл. 21.08.68; опубл. 15.05.72 // РЖ Хим. 1973. № 14. С. 97–98.

33. Эпоксидные композиции для покрытий: заявка 2311578 Япония, МКИ5 С 09 D 163/00 / Такэда Ясусоки; заявитель Асахи касэй к.к. № 131554; заявл. 26.05.1989; опубл. 27.12.1990 // РЖ Хим. 1990. № 21. С. 603–608.

34. Композиции для покрытий: заявка 21773 Япония, МКИ5 С 09 D 163/00 / Сэридзава Тору, Такэда Ясусоки; заявитель Тото касэй к.к. № 63-4800; заявл. 29.02.88; опубл. 08.01.90 // РЖ Хим. 1990. № 2. С. 733–737.

35. Обмоточные провода с самосплавляющимся покрытием: заявка 61-60761 Япония, МКИ С 09 D 3/58, С 09 D 5/25 / Нанба Садао; заявитель Мицубиси дэнки к.к. № 59-183062; заявл. 31.08.84; опубл. 28.03.86 // РЖ Хим. 1987. № 13. С. 296.

36. Electrical insulativity composition comprising an epoxy resin, a phenolic resin and a polyvinyl acetal resin in combination: пат. 4277534 США, МПК В 32 В 15/02, В 32 В 15/08, Н 01 В 3/36, Н 01 В 3/40, Н 1 В 3/42 / Ralph G. Flowers; заявитель General Electric Company. № 103080; заявл. 12.12.79; 07.07.81 // Official Gazette of the United States patent and trademark office. 1981. Vol. 1008, No. 1. P. 291–292.

37. Электроизоляционная эмаль: а. с. 732338 СССР, С 09 D 3/58, С 09 D 5/25 / С. А. Меркушева, Л. Я. Дягилева, Г. В. Гавриленко. № 240515; заявл. 16.09.76; опубл. 05.05.80 // РЖ Хим. 1980. № 24. С. 321.

38. Vo Phien, Le Thanh Long, Le Thi Luc Электроизоляционные лаки на основе сополимера эпоксиэфира со стиролом высыхающие при невысоких температурах // Ноа нос. 1979 (17). No. 2. P. 4–10.

39. Электропровода с электроизоляционным покрытием: пат. 50-39832 Япония, Н 01 В 3/42 / Мики Йосукэ, Асано Набуоки, Кавагути Мунэтака; заявитель Сумитало дэнки когё к.к. № 46-93798; заявл. 22.11.71; опубл. 19.12.75 // РЖ Хим. 1981. № 6. С. 299.

40. Curable resin composition: заявка 1041115 ЕПВ, МПК7 С 08 L 63/00 / Tomizaki Yasuhiro; заявитель Kansai Paint Co. № 00106083.9; заявл. 30.03.2000; опубл. 04.10.2000 // РЖ Хим. 2001. № 3. С. 469.

41. B. Doone, R. Tait, A. Glaze Functional coatings: BTDA the high performance curing agent // Surface Coat. Int. 1999. No. 7. P. 348–349.

42. Anhydride-hardened epoxy resin with polybutadiene-maleic anhydride adduct: пат. 5629379 США, МКИ6 С 08 L 63/00 / J. D. Harper. № 540132; заявл. 06.10.95; опубл. 13.05.97 // Official Gazette of the United States patent and trademark office. 1997. Vol. 1198, No. 2. С. 1178.

43. Термоотверждающаяся композиция для электроизоляционных покрытий: заявка 52-132099 Япония, С 08 G 59/42 / Мураноуэ Сигэру, Курияма Кадзюя; заявитель Диниппон инки кагару когё к.к. № 51-48407; заявл. 30.04.76; опубл. 05.11.77 // РЖ Хим. 1978. № 22. С. 81.

44. Способ отверждения эпоксидной смолы: пат. 49-20918 Япония, С 08 g 30/12 / Нисидзакэ Сьюнэтиро, Фукусима Дзиро, Камицу Сирото; заявитель Мицубиси дэнки когё к.к. № 49-48357; заявл. 04.11.71; опубл. 20.12.74 // РЖ Хим. 1981. № 18. С. 202.

45. Электроизоляционные полимерные композиции: заявка 54-40857 Япония, С 08 L 63/00 / Мори Хан, Кагава Йосихиро, Камицу Хирото; заявитель Токё Сибатура дэнки к.к. № 52-106237; заявл. 06.09.77; опубл. 31.03.79 // РЖ Хим. 1980. № 3. С. 204.

46. Sposob wytwarzania emalie elektrozolacyjnych stosowanych jako powtoki ochronne rezystorow warstwowych statycznych na bazis dianowych zywic c haydowych: пат. 159570 Польша, МКИ5 С 08 G 59/42, С 09 D 5/25 / Specjal Zygmunt, Szeza Wieslaw, Gajewski Marian i inne; заявитель Politechnika Slawska im. W. Pstruwskiego Centrum Naukowo-Produkcyjne Mikroelektroniki Hybrydowez im Rezytorow Krakowskie Zakfadij Electroniczne. № 277197; заявл. 13.01.89; опубл. 31.12.92 // НКИ 214/65. С. 5.

47. Эпоксидные композиции для электроизоляционных покрытий: заявка 57-190018 Япония, МКИ С 08 G 59/68, С 08 G 59/42 / Накахара Такэси, Милдзима Хироси; заявитель Хитати Касэй к.к. № 56-76187; заявл. 19.05.81; опубл. 22.11.82 // РЖ Хим. 1984. № 21. С. 583.

48. Николаев В. Н. Полимерная композиция электроизоляционного назначения // Пластические массы. 1988. № 8. С. 60.
49. Эпоксидные системы ингибирования коррозии, включающие этоксилированные сшивающие агенты: пат. 5936059 США, МПК6 С 08 G 59/00 / Gene H. Zaid; заявитель Jacam Chemical Partners. № 08/919943; заявл. 29.08.97; опубл. 10.08.99 // РЖ Хим. 1999. № 9. С. 204.
50. Лаковая композиция: пат. 14278 Япония, МКИ С 09 D 5/40, С 09 D 3/72 / Цутя Ясуюки, Такао Дзюн; заявитель Ниппон Пэйнто к.к. № 60-28093; заявл. 06.02.97; опубл. 13.08.98 // РЖ Хим. 1998. № 16. С. 182.
51. Lakiery piecowe z zywic epoksydowych i bezwodnikow kwasowych-pochodnych kwasow zywicznych kalafonii / Penczek K. [et al.] // Polimery tworzyw wielkoczaszeczki. 1970. № 11–12 (15). S. 595–598.
52. Reaction products of rosin-fumaric acid adducts and alkyline oxides: пат. 3541134 США, МПК С 07 с 69/74 / J. V. Class; заявитель Hercules Incorporated. № 566460; заявл. 20.07.66; опубл. 17.11.70 // РЖ Хим. 1970. № 15. С. 95.
53. Способ получения аддукта Дильса – Альдера: пат. 125622 ПНР, МКИ С 09 F 1/04 / Matynia T.; заявитель Un. Marii Curie-Sklodowskiej. № 229127; заявл. 03.01.81; опубл. 31.03.84 // РЖ Хим. 1985. № 6. С. 70.
54. Method of obtaining a hardener for epoxy resins: пат. 129726 ПНР, МКИ С 08 К 5/10 / M. Tadeusz; заявитель Univ. M. Sklodowskiej. № 19820238972; заявл. 12.09.83; опубл. 30.06.84 // РЖ Хим. 1984. № 12. С. 69.
55. Matynia T. Аддукты Дильса – Альдера в качестве отвердителей эпоксидных смол // J. Appl. Polym. Sci. 1980. Vol. 25, No. 1. P. 1–13.
56. Matynia T. Аддукты Дильса – Альдера терпеновых углеводородов в качестве продуктов для синтеза отверждающих агентов и эпоксидных смол // Polimery. 1980. Vol. 25, No. 6–7. P. 227–230.
57. Process for the preparation of terpene-maleic anhydrides containing less 15% di-adduct: пат. 4055576 США, МПК С 07 D 307/89 / R. W. Schluenz, C. B. Davis; заявитель Arizona Chemical Company. № 678083; заявл. 19.04.76; опубл. 25.10.77 // РЖ Хим. 1978. № 13. С. 233.
58. Проневич А. Н. Получение, свойства и применение терпеномалеиновых смол: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.21.03. Бел. гос. технол. ун-т. Минск, 1999. 22 с.
59. Клюев А. Ю., Шляшинский Р. Г. Получение и исследование свойств термоотверждаемых лаков // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1996. № 2. С. 100–104.
60. Композиция для антикоррозионного покрытия: пат. 2017771 РФ, МКИ С 09 D 5/08, С 09 D 163/02, С 09 D 155:04 / Р. Г. Шляшинский [и др.]; заявитель Институт физико-органической химии АН БССР, Уренский лесохимический завод. № 4954424/05; заявл. 29.04.91; опубл. 15.08.94 // Офици. бюл. / Комитет РФ по патентам и тов. знакам. 1994. № 15. С. 79.
61. Композиция для антикоррозионного покрытия: пат. 1103 Респ. Беларусь, МКИ5 С 09 D 163/02, С 09 D 5/08, (С 09 D 163/02, 153:04) / Р. Г. Шляшинский [и др.]; заявитель Химико-технологический центр АН Беларуси. № 1852 А; заявл. 31.03.94; опубл. 14.03.96 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 1996. № 1. С. 124.

### References

1. Nikolaev A. F. *Sinteticheskie polimery i plasticheskie massy na ih osnove* [Synthetic polymers and plastics on their basis]. Moscow: Chemistry Publ. 1966. 768 p.
2. Chem J. Some results of studying on epoxy powder coating. Part II. *Tap chi hoa hoc*, 1998 (36), no. 3, pp. 73–76.
3. Milatek Milan, Appel Jan, Achberger Silvester. The electroinsulating gluing varnishes. Author's certificate ChSSR, no. 202436, 1984.
4. Kamioka Isau, Miyake Masayosi, Fukukhara Masaaki. Wires with fusible electrical insulation and coil-processing products from it. Patent Japan, no. 60-161466, 1986.
5. Kulagin E. P., Voytovich V. A., Trofimov A. N. *Kompozitsiya dlya protivokorroziyonykh pokrytiy* [Composition for anticorrosive coverings]. Patent RF, no. 2155783, 2000.
6. Bazhenov S. V., Naumov Yu. V., Korolchenko A. Ya. *Antipiren-napolnitel dlya epoksidnykh kompozitsiy i epoksidnaya kompozitsiya* [Fire-retarding agent – a filler for epoxy compositions and epoxy composition]. Patent RF, no. 2096367, 1997.
7. Adams R. C. Renewable aldehyde on the basis of trimellitic anhydride and isophthalic acid. *Lakokrasochnyye materialy i ih primenenie* [Paints and varnishes and their application], 1997, no. 7–8, pp. 30–31.
8. Stakrotsky G. S., Losev Yu. P. *Kompozitsiya dlya antikorrozionnogo pokrytiya* [Composition for an anticorrosive covering]. Patent RF, no. 2076888, 1997.

9. Skorokhodova O. N. The epoxy coverings cured by adducts. *Lakokrasochnyye materialy i ih primeneniye* [Paints and varnishes and their application], 1998, no. 6, pp. 3–4 (In Russian).
10. Dreischhoff Dieter, Geisler Jorg-Peter, Godau Glaus. Hardeners for water dispersions of epoxies. Demand Germany, no. 4303562, 1995.
11. Mikhaylova N. A., Smirnov V. F., Shashkova M. V. *Elektroizolyatsionnaya poroshkovaya kompozitsiya* [Electroinsulating powder composition]. Author's certificate USSR, no. 1775448, 1993.
12. Smechov F. M., Vaysburd R. R., Eselev A. D. Use of tertiary amine as a hardener of epoxy paints and varnishes. *Progressivnyye lakokrasochnyye materialy i ih primeneniye* [Progressive paints and varnishes and their application]. Moscow, 1990, pp. 97–102 (In Russian).
13. Murayama Masakazi, Kimura Ken, Nakayima Hiroyuki. The thermocured insulating polymeric paste. Patent USA, no. 4942190, 1990.
14. Budulescu George Dan, Tarko Laszlo, Pascal Emil. A way of receiving an electroinsulating varnish for impregnation. Patent CPP, no. 96605, 1990.
15. Irunca Hibal, Tatucu Steluta, Sandu Ana. Way of receiving an impregnating electroinsulating epoxy varnish. Patent CPP, no. 96214, 1990.
16. Tatucu Steluta, Irunca Mihai. Impregnating varnish and way of its receiving. Patent CPP, no. 94665, 1989.
17. Goto Takeo, Yanagisava Kenjiti. Compositions for heat-resistant electroinsulating covers. Demand Japan, no. 59-189174, 1985.
18. Alisheva N. P., Vakser B. D., Gurevich Z. M. *Elektroizolyatsionnaya kompozitsiya* [Electroinsulating composition]. Author's certificate USSR, no. 1072105, 1985.
19. Okhrimenko I. S., Shibanovich V. S., Yakovlev A. D. *Sposob polucheniya elektroizolyatsionnogo sostava* [The way of receiving electroinsulating structure]. Author's certificate USSR, no. 371618, 1974.
20. Kazantseva B. P. Epoxy coverings with high electroinsulating and protective properties. *Lakokrasochnyye materialy i ih primeneniye* [Paints and varnishes and their application], 1997, no. 6, pp. 26–28 (In Russian).
21. Peerman Dwight Elesworth. The thermocured powdery material from a guanamin and epoxy for coverings. Patent Australia, no. 277630, 1969.
22. Nevesely Vlastuslav, Zapalska Milah, Radkova Marie. A way of receiving insulating covers from polyester and epoxies. Patent ChSSR, no. 119941, 1968.
23. W. J. DeGooyer, G. A. Roy. The epoksiamin connections on a basis the diglycidyl of air of a cyclohexanedimethanol restored by water. Patent USA, no. 5310770, 1994.
24. Orlova O. V., Fomichev T. N. *Tehnologiya lakov i krasok* [The technology of varnishes and paints]. Moscow: Chemistry Publ., 1990, 384 p.
25. Fedoseyev M. S., Spiridonov A. A., Surkov V. D. *Elektroizolyatsionnyy lak dlya emal-provodov* [An electroinsulating varnish for enamel wires]. Patent RF, no. 2111994, 1998.
26. Fedoseyev M. S. An electroinsulating varnish on the basis of liquid oligomer. *Lakokrasochnyye materialy i ih primeneniye* [Paints and varnishes and their application], 1996, no. 2–3, pp. 14, 48 (In Russian).
27. Lazovenko A. N., Korshunov T. P., Smirnov N. Yu. Increase of protective properties of coverings KCh-0125 by its chemical modification. *Materialy Mezhdunar. nauchno-prakticheskoy konf. "Lakokrasochnyye materialy i ih primeneniye – 97"* [Materials of International scientific-practical conference "Coating materials and application – 97"]. Moscow, 1997, pp. 43 (In Russian).
28. Okunayama Theroux. Electroinsulating varnishes. Demand Japan, no. 59-179668, 1985.
29. Okubo Nariyosi, Sirabat Isaleu. Varnishes for enameling of wires. Patent Japan, no. 55-4153, 1981.
30. Kadurina T. I., Lobok S. I. Epoxypolyurethane enamel with high solids content for anticorrosion protection. *Lakokrasochnyye materialy i ih primeneniye* [Paints and varnishes and their application], 1994, no. 7, pp. 3–4 (In Russian).
31. Tsutiya Yasuyuki, Takao Dzyun. Compositions for water and shockproof elastic electroinsulating covers. Patent Japan, no. 58-136667, 1984.
32. Kubala Stefania, Nieroda Berrard, Smoczynski Jozef. Electroinsulating varnish. Patent PNR, no. 64756, 1973.
33. Takeda Yasusoki. Epoxy compositions for coverings. Demand Japan, no. 2311578, 1990.
34. Seridzava Toru, Takeda Yasusoki. Compositions for coverings. Demand Japan, no. 21773, 1990.
35. Nanba Sadao. Obmotochny wires with the self-alloyed covering. Demand Japan, no. 61-60761, 1987.
36. Ralph G. Flowers. Electrical insulating composition comprising an epoxy resin, phenolic resin and a polyvinyl acetal resin in combination. Patent USA, no. 4277534, 1981.
37. Merkusheva S. A., Dyagilev L. Ya., Gavrilenko G. V. *Elektroizolyatsionnaya emal* [Electroinsulating enamel]. Author's certificate USSR, no. 732338, 1980.
38. Vo Phien, Le Thanh Long, Le Thi Luc. Electroinsulating varnishes on the basis of copolymer of an epoksiiefir with styrene drying at low temperatures. *Hoa hoc*, 1979 (17), no. 2, pp. 4–10.

39. Mikey Yosuke, Asano Nabuyuki, Kawaguchi Munetaka. Electricity cables with an electroinsulating cover. Patent Japan, no. 50-39832, 1981.
40. Tomizaki Yasuhiro. Curable resin composition. Demand EPV, no. 1041115, 2001.
41. Doone B., Tait R., Glaze A. Functional coatings: BTDA the high performance curing agent. *Surface Coat. Int.*, 1999, no. 7, pp. 348–349.
42. Harper J. D. Anhydride-hardened epoxy resin with polybutadiene-maleic anhydride adduct. Patent USA, no. 5629379, 1997.
43. Muranoue Shigeru, Kuriyam Kadzuya. The thermocured composition for electroinsulating covers. Demand Japan, no. 52-132099, 1978.
44. Nisidzaka Syunjitiro, Fukushima Dziro, Kamitsu Siroto. Way of an curing of epoxy. Patent Japan, no. 49-20918, 1981.
45. Morey Khan, Kagava Yosikhiro, Kamitsu Hiroto. Electroinsulating polymeric compositions. Demand Japan, no. 54-40857, 1980.
46. Specjal Zygmunt, Szeza Wieslaw, Gajewski Marian. *Sposob wytwarzania emalie elektoizolacyjnych stosowanych jako powtoki ochronne rezystorow warstwowychky statych na bazis dianowych zywic* [A method of manufacturing enamel electroinsulating used as protective coating resistors tiered on basis dian resins]. Patent Poland, no. 159570, 1992.
47. Nakakhara Takesi, Mildzim Hirosi. Epoxy compositions for electroinsulating covers. Demand Japan, no. 57-190018, 1984.
48. Nikolaev V. N. Polymeric composition of electroinsulating appointment. *Plasticheskie massyi* [Plastics], 1988, no. 8, pp. 60 (In Russian).
49. Gene H. Zaid. Epoxy systems of inhibition of corrosion, the including ethoxyl sewing agents. Patent USA, no. 5936059, 1999.
50. Tsutiya Yasuyuki, Takao Dzyun. Varnish composition. Patent Japan, no. 14278, 1998.
51. Penczek K., Kielska B., Staniak H., Czarnecki C. Stoving varnishes of the epoxy resins and acid anhydride-derived rosin resin acids. *Polimery tworzywa wielkocząsteczkowe* [Polymers plastics macromolecular], 1970, no. 11–12 (15), pp. 595–598.
52. J. B. Class. Reaction products of rosin-fumaric acid adducts and alkyline oxides. Patent USA, no. 3541134, 1970.
53. Matynia T. Way of receiving adduct of Dilsa-Alder. Patent PNR, no. 125622, 1985.
54. Matynia T. Method of obtaining a hardener for epoxy resins. Patent PNR, no. 129726, 1984.
55. Matynia T. Dilsa-Alder's adducts as hardeners of epoxies. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1980, vol. 25, no. 1, pp. 1–13.
56. Matynia T. Dilsa-Alder's adducts of terpenic hydrocarbons as products for synthesis of the curing agents and epoxies. *Polimery*, 1980, vol. 25, no. 6–7, pp. 227–230.
57. R. W. Schluenz, C. B. Davis. Process for the preparation of terpene-maleic anhydrides containing less of 15% of di-adduct. Patent USA, no. 4055576, 1978.
58. Pronevich A. N. *Poluchenie, svoystva i primeneniye terpenomaleinovyih smol* [Receiving, properties and application of terpinolene resin]. Abstract of thesis cand. of tech. sci. Minsk, 1999. 22 p.
59. Klyuev, A. Yu., Shlyashinsky R. G. Receiving and research of properties of the thermocured varnishes. *Vestsi Nats. akad. navuk Belarusi. Ser. him. navuk* [Proceedings of the National academy of sciences of Belarus. Series of chemical sciences], 1996, no. 2, pp. 100–104.
60. Shlyashinsky R. G., Klyuev A. Yu., Izrailev A. E., Bely D. I., Valendo A. Ya., Soldatov V. S., Titov A. I., Erdman A. A., Puyat S. S., Zelenina R. I., Klyuev Yu. P., Andrianov A. V., Antonevich I. V. *Kompozitsiya dlya antikorrozionnogo pokryitiya* [Composition for an anticorrosive covering]. Patent RF, no. 2017771, 1994.
61. Shlyakshinsky R. G., Klyuev A. Yu., Turchaninova I. V., Erdman A. A., Stromsky A. S., Titov A. I., Izrailev A. E., Puyat S. S., Bely D. I., Zelenina R. I. *Kompozitsiya dlya antikorrozionnogo pokryitiya* [Composition for an anticorrosive covering]. Patent RB, no. 1103, 1996.

#### Информация об авторах

**Прокопчук Николай Романович** – член-корреспондент Национальной академии наук Беларуси, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: tnsippm@belstu.by

**Клюев Андрей Юрьевич** – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by

**Козлов Николай Гельевич** – доктор химических наук, доцент. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by

**Латышевич Ирина Александровна** – инженер-химик. Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси (220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13, Республика Беларусь). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by

#### Information about the authors

**Prokopchuk Nikolay Romanovich** – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, DSc (Chemistry), Professor, Professor, Department of Technology of Petrochemical Synthesis and Polymer Materials Processing. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsippm@belstu.by

**Klyuev Andrey Yuryevich** – PhD (Engineering), Leading Researcher. Institute of Fiziko-Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by

**Kozlov Nikolay Gelyevich** – DSc (Chemistry), Assistant Professor. Institute of Fiziko-Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by

**Latyshevich Iryna Aleksandrovna** – engineer-chemist. Institute of Fiziko-Organic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganova str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by

*Поступила 23.02.2016*