

УДК 630\*866:668.472.002.611/.612

**А. Ю. Клюев**

Белорусский государственный технологический университет

**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФЛЮСУЮЩИХ СОСТАВОВ,  
ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВТОРИЧНЫХ  
ТЕРПЕНОИДНЫХ ПРОДУКТОВ**

В статье освещается разработка рецептур флюсующих составов, полученных с использованием терпеноидных продуктов и их технологий. Исследована возможность использования канифоли СЖК, химически модифицированной 3,0 мас. % глицерина ( $T_{\text{реакц}} = (280 \pm 5)^\circ\text{C}$ ) со свойствами:  $T_p = 75,0^\circ\text{C}$ , КЧ = 100,0 мг КОН/г, паяемость  $S = 155,0 \text{ мм}^2$ , – в рецептуре полимерного флюсующего состава (полиизобутилен, сэвилен, ДБФ), предназначенного для защиты медных проволок монтажных проводов вместо оловянного припоя ПОС-61. По совокупности параметров ( $S$ , адгезии, пластичности и  $T_{\text{пл}}$ ) наиболее эффективными являются рецептуры составов, содержащие 30–40 мас. % модифицированной сосновой живичной канифоли.

Сосновая живичная канифоль, модифицированная 3,0 мас. % глицерина, получила название КМЖФ-1, а разработанный состав, содержащий 30,0–40,0 мас. % канифоли КМЖФ-1, – антикоррозионный флюсующий состав САФ-1. На ПО «Беларуськабель» (г. Мозырь, Республика Беларусь) была выпущена опытная партия монтажных проводов (30 км) МСВ и МСВМ сечением 0,2; 0,35; 0,75 мм<sup>2</sup> с покрытием скрученной медной и комбинированной (35% луженых и 65% медных проволок) жил составом САФ-1. Опытная партия проводов прошла положительные испытания.

Применение состава САФ-1 в монтажных проводах вместо олова дает для изготовителя снижение расхода олова или других припоев с 90 до 38 г/км и снижение толщины изоляционного покрытия с 0,45 до 0,41 мм благодаря улучшению электроизоляционных свойств последнего.

**Ключевые слова:** модифицирование канифоли, флюс, антикоррозионный состав, припой, монтажный провод, живичная канифоль, паяемость, глицерин.

**Для цитирования:** Клюев А. Ю. Разработка и исследование свойств флюсующих составов, полученных с использованием вторичных терпеноидных продуктов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 1 (241). С. 153–162.

**A. Yu. Klyuev**

Belarusian State Technological University

**DEVELOPMENT AND RESEARCH OF PROPERTIES FLUSHING COMPOUNDS  
OBTAINED USING SECONDARY TERPENOID PRODUCTS**

The article highlights the development of formulations for fluxing compositions obtained using terpenoid products and their technologies. The possibility of using FFA carnifols chemically modified with 3.0 wt. % glycerin ( $T_{\text{reaktion}} = (280 \pm 5)^\circ\text{C}$ ) with the properties:  $T_r = 75.0^\circ\text{C}$ , acid number = 100.0 mg KOH/g, solderability  $S = 155.0 \text{ мм}^2$ , – in the formulation of a polymer fluxing composition (polyisobutylene, sevilen, DBF) and designed to protect copper wires of installation wires instead of POS-61 tin solder. In terms of the set of parameters ( $S$ , adhesion, plasticity and  $T_m$ ), the most effective formulations are those containing 30–40 wt. % modified pine gum rosin.

Pine gum rosin, modified with 3.0 wt. % glycerin, was called KMZhF-1, and the developed composition containing 30.0–40.0 wt. % KMZhF-1 rosin, – SAF-1 anticorrosive fluxing composition. A pilot batch of assembly wires (30 km) for MSV and MSVM with a cross-section of 0.2 мм<sup>2</sup> was produced at PA “Belaruskabel” (Mozyr, Republic of Belarus); 0.35 мм<sup>2</sup>; 0.75 мм<sup>2</sup> coated with stranded copper and combined (35% tinned and 65% copper wires) cores of SAF-1 composition. An experimental batch of wires has passed positive tests.

The use of the SAF-1 composition in installation wires instead of tin gives the manufacturer a decrease in the consumption of tin or other solders from 90 to 38 g/km and a decrease in the thickness of the insulating coating from 0.45 to 0.41 mm due to the improvement of the electrical insulating properties of the latter.

**Key words:** rosin modification, flux, anticorrosive compound, solder, mounting wire, living rosin, solderability, glycerin.

**For citation:** Kluev A. Yu. Development and research of properties flushing compounds obtained using secondary terpenoid products. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 1 (241), pp. 153–162 (In Russian).

**Введение.** Дальнейшее развитие таких отраслей промышленности, как электротехника, радиотехника и электроника, неразрывно связано с разработкой и производством всевозможных радио- и электротехнических изделий, конденсаторов, трансформаторов, печатных плат, электротехнических контактов, монтажных проводов, силовых и телефонных кабелей и т. д.

Благодаря их большому разнообразию и количеству различных технологических операций, связанных с процессами пайки, всегда существует потребность в широком спектре флюсов целевого назначения. Известно, что медь, используемая в производстве электротехнических изделий, в атмосфере воздуха и при нагревании мгновенно окисляется и на ее поверхности образуется слой оксидной пленки. Поэтому при работе с такой медью процессы пайки и лужения (процесс образования металлической связи в системе  $Cu - Sn - Cu$ ) становятся невозможными.

Роль флюса и состоит в том, что в процессе пайки или лужения при  $T = 230 - 270^\circ C$  происходит удаление оксидной пленки на поверхности меди путем химического взаимодействия компонентов флюса с окисью меди, растворение последних и образование паяного шва.

Канифоль в силу своей природы (высоких пленкообразующих и кислотных свойств) широко используется в рецептурах флюсующих составов. Однако для повышения флюсующих свойств канифоли ее дополнительно модифицируют: вводят в нее различные добавки или дополнительно обрабатывают различными химическими реагентами. В связи с этим актуальны исследования, посвященные повышению флюсующей активности канифоли, в частности путем ее химической модификации.

В 70-е гг. XX в. в лаборатории химии терпеноидов ИФОХ АН БССР под руководством члена-корреспондента, профессора И. И. Бардышева проводились широкие исследования [1] по созданию на основе канифоли и ее производных эффективных спирторастворимых флюсующих материалов.

Настоящее исследование является логическим продолжением предыдущих и посвящено разработке полимерных, органо- и водорастворимых флюсующих составов для различных технологических операций, используемых на предприятиях радио- и электротехнической промышленности.

**Основная часть. Исследование влияния группового состава канифоли на ее флюсующую активность.** При пайке элементов радиоэлектронной аппаратуры и электротехнических приборов широко используются канифольные флюсы.

Канифоль СЖК не вызывает коррозии места спая, когда нельзя удалить остатки флюса с поверхности паяных изделий. При приготовлении флюса следует принимать во внимание химический состав и физико-химические свойства применяемой канифоли ( $T_p$ , КЧ и  $v^{20}$ ) [2].

Ввиду того что сосновая живица является сезонным продуктом, добывается весной, летом и осенью и в различных географических местах (Беларусь, Россия, Китай), то получаемая из нее канифоль обладает различными химическим составом и физико-химическими свойствами.

Известно, что в сосновой живичной, талловой и экстракционной канифоли содержится соответственно 0,4–1,5; 6–8 и 10–12 мас. % смесей жирных кислот (олеиновой, линолевой, линоленовой, пальмитиновой и стеариновой).

Содержание ангидридов смоляных кислот (СК), которые образуются в канифоли в процессе переработки терпентина, составляет 0,2–0,5 мас. %, нейтральных и окисленных веществ – 0,2–8,0 мас. % и 0,2–1,0 мас. % соответственно [3].

Так как в литературе нет обобщенных данных по влиянию группового состава канифоли на ее флюсующую активность, были проведены исследования в этом направлении [4, 5].

Для исследования влияния жирных кислот на флюсующую активность канифоли СЖК [4] их выделяли из сырого таллового масла по методике [2].

Растекаемость припоя ( $S$ ) и его краевой угол смачивания ( $\Theta$ ) в присутствии флюса определяли по методике, приведенной в работе [6].

Влияние жирных кислот на флюсующую активность и краевой угол смачивания припоя приведены на рис. 1. Между величинами  $S$  и  $\Theta$  наблюдается обратно пропорциональная зависимость. Возрастание содержания смесей жирных кислот в канифоли до 15,0 мас. % сопровождается увеличением  $S$  до 128 мм<sup>2</sup> и уменьшением величин  $\Theta$  до 37° по сравнению с канифолью СЖК ( $S = 105$  мм<sup>2</sup> и  $\Theta = 54^\circ$ ).

По-видимому, при введении жирных кислот основным фактором, определяющим характер изменения  $S$  и  $\Theta$ , является улучшение смачиваемости канифолью паяемого металла и облегчение удаления окисной пленки металла и припоя.

Увеличение содержания жирных кислот от 15,0 до 30,0 мас. % приводит к незначительному изменению величины  $S$  и  $\Theta$ . При этом  $S$  повышается до 135 мм<sup>2</sup>, а  $\Theta$  снижается до 26°.

Для исследования влияния ангидридов СК на флюсующую активность канифоли [5] их выделяли по методике [2].

Флюсующую активность образцов оценивали по  $S$  и  $\Theta$  [6]. Зависимость их от содержания ангидридов СК представлена на рис. 2.

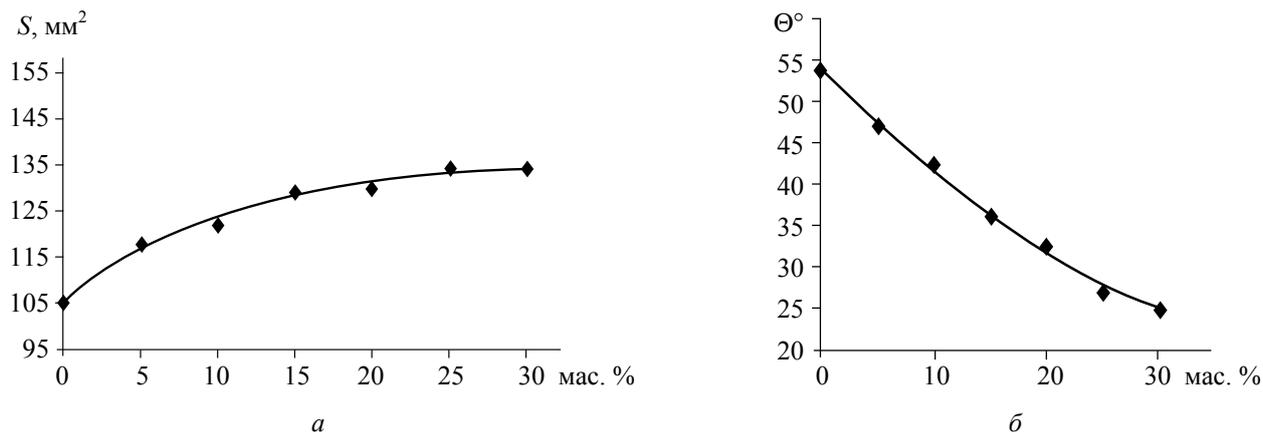


Рис. 1. Зависимость площади растекания припоя  $S, \text{мм}^2$ , (а) и краевого угла смачивания  $\Theta$  (б) от содержания жирных кислот в канифоли (мас. %)

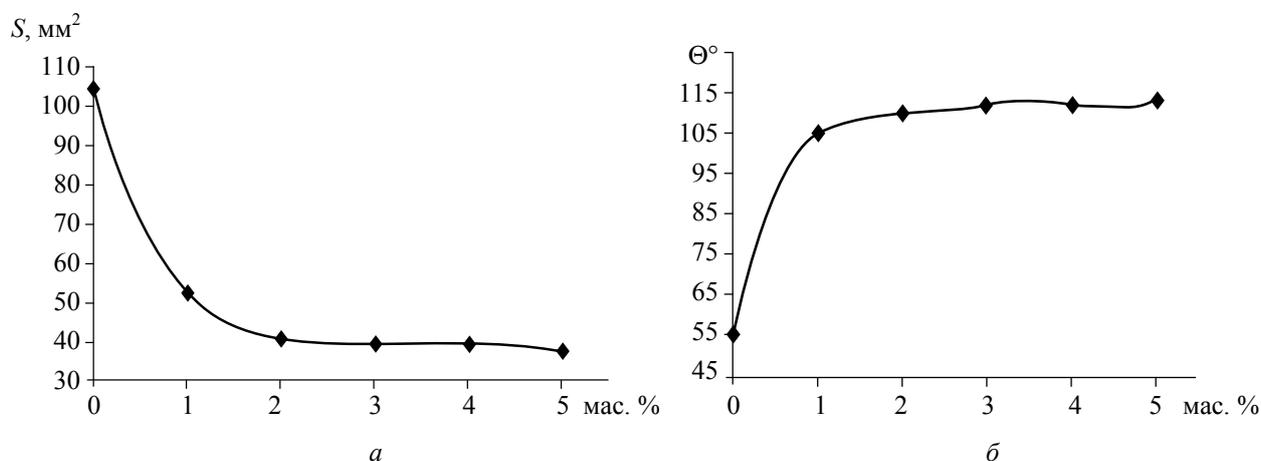


Рис. 2. Зависимость площади растекания припоя  $S, \text{мм}^2$ , (а) и краевого угла смачивания  $\Theta$  (б) от содержания ангидридов смоляных кислот (мас. %)

Из рис. 2 видно, что при увеличении содержания ангидридов СК в образцах флюса от 0,2 до 1,0 мас. %  $S$  снижается до  $52 \text{ мм}^2$ , а  $\Theta$  увеличивается до  $104^\circ$ . При увеличении содержания ангидридов СК от 1,0 до 5,0 мас. % величины припоя  $S$  и  $\Theta$  изменяются менее резко,  $S$  снижается до  $38 \text{ мм}^2$ , а  $\Theta$  возрастает с  $54^\circ$  до  $113^\circ$ .

Известно [6], что  $S$  по паяемому материалу определяется его поверхностным натяжением и  $\Theta$ , взаимосвязь которых зависит от физико-химических свойств флюса, припоя и паяемой поверхности. Характер изменения растекаемости припоя при введении ангидридов СК можно объяснить суммарным эффектом увеличения поверхностного натяжения припоя и уменьшения активности флюса.

Отрицательное влияние ангидридов СК на флюсующую активность канифоли следует учитывать при создании флюсующих материалов на ее основе.

В работе [7] было изучено влияние нейтральных и окисленных веществ канифоли на ее флюсующую активность и установлено,

что нейтральные вещества снижают флюсующую активность, а окисленные – повышают.

Таким образом, анализируя полученные нами [4, 5] и ранее опубликованные [7] данные, можно сделать вывод, что флюсующая активность канифоли определяется ее групповым составом. Поэтому очевидно, что повысить флюсующую активность канифоли можно путем варьирования ее группового состава. Для этого, используя методы лабораторной техники: перегретым острым паром, под вакуумом или омылением щелочью смоляных и жирных кислот окисления канифоли – можно удалять нейтральные вещества и ангидриды СК.

Следует ожидать, что снижение содержания нейтральных веществ и ангидридов СК канифоли и соответственно увеличение содержания в ней смеси жирных кислот и окисленных веществ повысит активность канифоли флюса. Ввиду того что в практике при изготовлении флюсов для повышения активности канифоли СЖК иногда используют способы ее химического модифицирования, можно рекомендовать дополнительно использовать методы очистки

канифоли, приведенные выше, после ее модификации.

**Исследование флюсующей активности терпеноидномалеиновых и канифольных продуктов.** Для разработки новых флюсующих материалов необходимо применение в их рецептурах эффективных продуктов, которые обладали бы:

- высокими диэлектрическими свойствами;
- реакционной способностью к окиси меди при температуре 230–270°C;
- хорошим совмещением с полимерными материалами;
- пленкообразующими свойствами (защита изделия из электротехнической меди);
- способностью образовывать водорастворимые аминовые соли, которые легко удаляются водой с поверхности печатных плат;
- экологической безопасностью.

В табл. 1 приводятся флюсующие свойства известных и разработанных терпеноидномалеиновых и канифольных продуктов в сравнении с канифолью СЖК.

Таблица 1

**Флюсующие свойства терпеноидномалеиновых и канифольных продуктов**

Смола	$T_p, ^\circ\text{C}$	КЧ, мг КОН/г	$S, \text{мм}^2$	$K_{p, \text{пр}}$	$\Theta, ^\circ$
СЖК	65,0	165,0	105,0	2,76	54,0
ТМ	78,0	190,0	112,0	2,94	51,0
КМЖФ	75,0	120,0	145,0	3,80	48,0
ТМА	60,0	320,0	150,0	3,95	40,0
КТМА	72,0	272,0	125,0	3,29	45,0
КМА	135,0	265,0	120,0	3,15	47,0
ОКМА	97,5	280,0	128,0	3,40	43,0
КТСМА	100,0	304,0	135,0	3,60	48,0

*Примечание:* ТМ – талловая канифоль, модифицированная 3–5 мас. % фумаровой кислоты; КМЖФ – канифоль СЖК, модифицированная 3,0 мас. %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; ТМА – терпеномалеиновый аддукт; КТМА – канифолетерпеномалеиновый аддукт; КМА – канифольномалеиновый аддукт; ОКМА – аддукт КМА, модифицированный олеиновой кислотой; КТСМА – канифолетерпеностирольномалеиновый аддукт;  $K_{p, \text{пр}}$  – коэффициент растекаемости припоя.

По флюсующим свойствам известные и традиционные канифольные продукты, а также разработанные нами аддукты ТДМА превосходят традиционную канифоль СЖК.

Из данных табл. 1 следует, что флюсующая активность смол определяется в первую очередь величиной КЧ и находится по отношению к ней в прямой зависимости. Так, чем выше КЧ, тем выше  $S$  и тем ниже  $\Theta$ .

Поэтому можно предположить, что аддукты ТДМА и канифольные продукты могут быть с успехом использованы в различных флюсующих материалах:

– высокая кислотность аддуктов ТДМА позволяет их использовать в традиционных бытовых органорастворимых флюсах;

– высокие пленкообразующие свойства и совместимость с полимерными материалами позволяют использовать терпеноидномалеиновые и канифольные продукты в лаках-флюсах для защиты паяемой поверхности печатных плат и в полимерных составах для защиты медных проволок монтажных проводов от окисления в процессе пайки и лужения;

– водорастворимые аминовые соли на основе аддуктов ТДМА могут быть использованы как флюсующие и антикоррозионные материалы для паяемых поверхностей.

Таким образом, продукты, полученные химическим модифицированием сосновой живицы – канифольные продукты и аддукты ТДМА – могут быть использованы при создании новых флюсующих материалов для радио-, электротехники и электроники.

**Разработка и исследование свойств полимерных флюсующих составов, полученных с использованием канифоли, модифицированной глицерином.** В литературе известны способы изготовления композиционных флюсов на основе канифоли и полимеров [8–11], обеспечивающих активность при пайке, антикоррозионную и адгезионную способность для изделий, законсервированных на период межоперационного хранения до монтажа или пайки.

Однако к недостаткам данных флюсующих составов можно отнести невысокие коррозионную стойкость и флюсующую активность. Поэтому актуальной становится разработка флюсующих составов, позволяющих частично или полностью заменить олово, применяемое в монтажных проводах типа НВ для лужения медных проволок.

В продолжение начатых исследований [8–11] мы разработали эффективную рецептуру флюсующего состава [12], состоящего из эввилена (сополимера этилена с винилацетатом), полиизобутилена, дибутилфталата и модифицированной канифоли.

Выбор глицерина в качестве модификатора канифоли был обусловлен тем, что такая модифицированная канифоль повышает флюсующую активность к меди и сплаву олова со свинцом,  $T_{\text{пл}}$  флюса, способствует более полному смачиванию проволок токопроводящей жилы флюсом и замедляет процесс старения полимерной изоляции электрических проводов.

Химическое модифицирование канифоли глицерином с образованием триабиетата и частично тетраабиетата протекает по схеме, приведенной на рис. 3 [13]. Получение частично модифицированной канифоли глицерином проводили при  $T_p = (280 \pm 5)^\circ\text{C}$ .

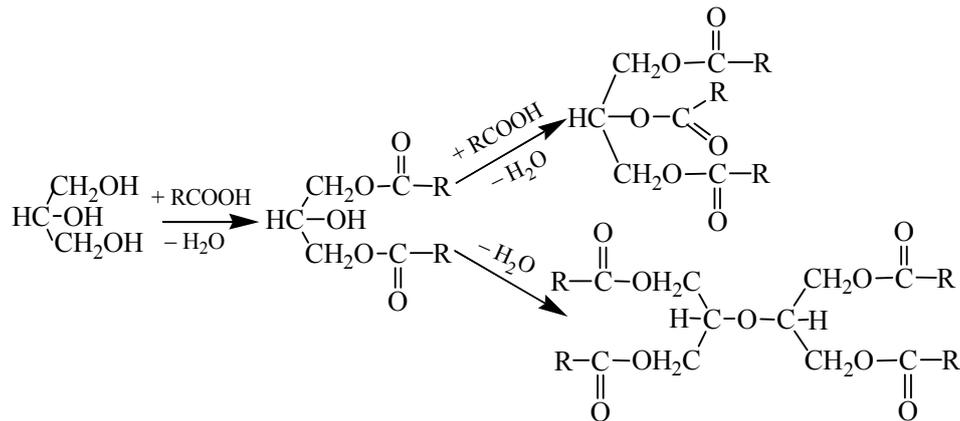


Рис. 3. Продукт взаимодействия смоляных кислот канифоли с глицерином

Флюсующую активность модифицированной канифоли определяли по методике, приведенной в работе [6].

Как видно из данных рис. 4, флюсующие свойства полученных продуктов всегда были выше флюсующих свойств исходной канифоли.

Наиболее резкое увеличение (в 1,5 раза)  $S$  наблюдается при химическом модифицировании канифоли СЖК 3,0 мас. % глицерина. При дальнейшем химическом модифицировании канифоли наблюдается незначительное снижение ее  $S$ . Так, при химическом модифицировании канифоли СЖК 4,0 мас. % глицерина  $S$  составила  $150 \text{ мм}^2$ , а при модифицировании 5,0 мас. % –  $140 \text{ мм}^2$ .

Следует отметить, что дальнейшая обработка канифоли глицерином изменяет ее физико-химические свойства: повышается  $T_p$  и  $v^{20}$ . Канифоль СЖК, модифицированная 1,0 мас. % глицерина и выше, не кристаллизуется из растворов в ацетоне, этаноле, толуоле и из других органических растворителей.

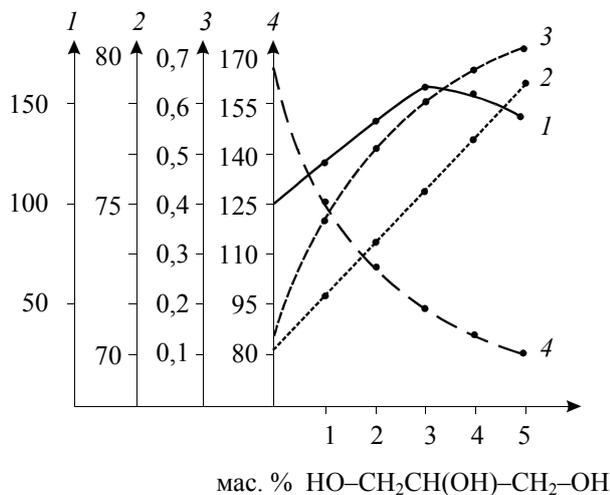


Рис. 4. Свойства канифоли, модифицированной различными количествами глицерина:  
 1 –  $S$ , мм<sup>2</sup>; 2 –  $T_p$ , °С;  
 3 –  $v^{20} = 1 \cdot 10^2$ , сСт; 4 – КЧ, мг КОН/г

Снижение КЧ и  $S$  можно объяснить увеличением содержания образующихся нейтральных веществ, связанных с декарбонизацией смоляных кислот канифоли при температуре  $(280 \pm 5)^\circ\text{C}$ .

Далее нами было изучено влияние времени модификации канифоли СЖК 3,0 мас. % глицерина на свойства получаемых продуктов.

Как видно из данных на рис. 5, оптимальным временем реакции модификации является 2 ч.

Так, например,  $S$  получаемого продукта имеет максимальное значение ( $S = 155 \text{ мм}^2$ ). При дальнейшем увеличении времени реакции (до 4 ч)  $S$  начинает понижаться ( $S = 150 \text{ мм}^2$ ), в то время как  $T_p$  и  $v^{20}$  продукта незначительно продолжают увеличиваться, а КЧ – уменьшаться.

Для повышения флюсующих свойств канифоли СЖК ( $S = 155 \text{ мм}^2$ ), достаточно ее модифицировать 3,0 мас. % глицерина в течение 2 ч.

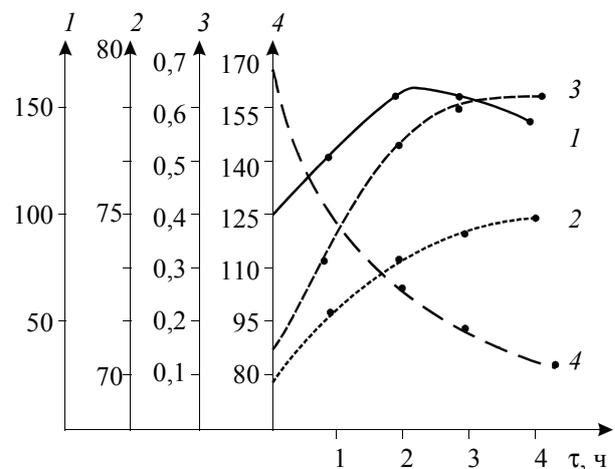


Рис. 5. Влияние продолжительности модификации сосновой живичной канифоли глицерином на свойства продуктов:  
 1 –  $S$ , мм<sup>2</sup>; 2 –  $T_p$ , °С;  
 3 –  $v^{20} = 1 \cdot 10^2$  сСт; 4 – КЧ, мг КОН/г

Так как процесс получения модифицированной канифоли СЖК протекает при высокой температуре ( $(280 \pm 5)^\circ\text{C}$ ), то СК при этом претерпевают необратимые химические превращения [13].

В связи с этим был изучен процесс химических превращений СК в условиях модификации канифоли СЖК 3,0 мас. % глицерина, так как такая модифицированная канифоль имела наиболее высокие флюсующие свойства.

Методом ГЖХ-анализа был определен их качественный и количественный состав [14].

Кинетика химических превращений СК в процессе частичной модификации канифоли СЖК глицерином представлена на рис. 6.

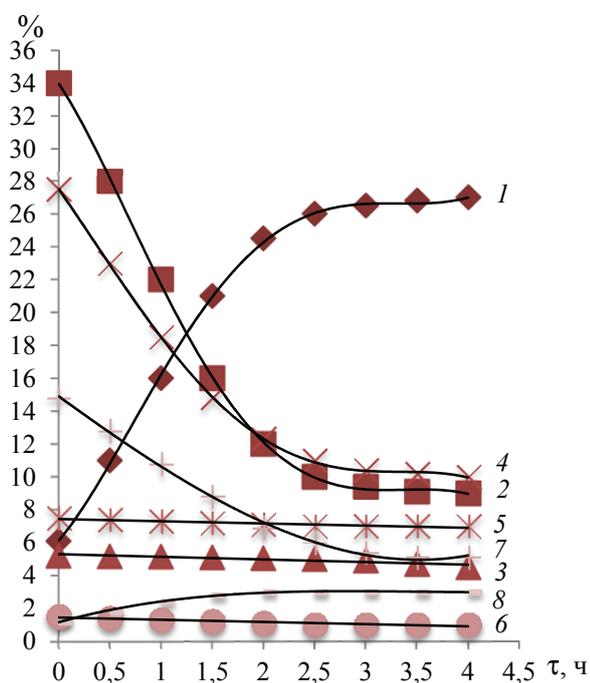


Рис. 6. Изменение состава смесей свободных смоляных кислот в процессе реакции, %:

- 1 — дегидроабиетиновая;
- 2 — абиетиновая; 3 — изопимаровая;
- 4 — левопимаровая и палюстровая;
- 5 — пимаровая; 6 — сандаракопимаровая;
- 7 — неоабиетиновая; 8 — дигидроабиетиновая

Как видно из данных рис. 6, содержание абиетиновой кислоты начинает быстро уменьшаться с 34,0% и к концу процесса модификации (через 2–3 ч) составляет 10,0%. Содержание левопимаровой, палюстровой и неоабиетиновой кислот постепенно уменьшается с 27,5 и 14,8% и к концу процесса модификации составляет соответственно 11,0 и 6,0%.

Содержание дегидроабиетиновой кислоты резко увеличивается с 6,1% и к концу процесса модификации составляет 26,0%. В этих условиях наблюдается незначительный рост дигидроабиетиновой кислоты, что составляет 3,0%.

Увеличение содержания дегидро- и дигидроабиетиновой кислот в продуктах равно уменьшению суммарного содержания абиетиновой, палюстровой, левопимаровой и неоабиетиновой кислот. Содержание пимаровой (7,5%), изопимаровой (5,2%) и сандаракопимаровой (1,5%) кислот в процессе модификации канифоли практически не изменяется.

Три кислоты неустановленного строения  $X_1$ ,  $X_2$ , и  $X_3$  [14], суммарное содержание которых в исходной смеси СК составляет 2,2%, в процессе реакции практически не изменяются.

Для выяснения целесообразности применения модифицированной глицерином канифоли СЖК в рецептуре флюсующего состава [12] были изучены его физико-механические свойства.

Результаты исследований представлены в табл. 2.

Как видно из данных табл. 2, по совокупности параметров (паяемости, адгезии, пластичности и  $T_p$ ) оптимальными рецептурами флюсующих составов являются рецептуры, содержащие 30–40 мас. % модифицированной канифоли СЖК (примеры 3–5).

Канифоль СЖК, модифицированная 3,0 мас. % глицерина, была названа канифолью флюсующей марки КМЖФ-1.

Состав, содержащий 30–40 мас. % канифоли КМЖФ-1, был назван антикоррозионным флюсующим составом марки САФ-1.

Таблица 2

Свойства флюсующих составов с различным содержанием канифоли СЖК, модифицированной 3,0 мас. % глицерина

Образец	Состав полимерной композиции, мас. %				Свойства полимерной композиции			
	Канифоль, модифицированная 3,0 мас. % глицерина	Полиизобутилен, мас. %	Сэвилен	Дибутилфталат	$S_p$ , мм <sup>2</sup>	Адгезия, кг/мм <sup>2</sup>	Пластичность, %	$T_p$ , °C
1	20	6	65	9	120	59	80	78
2	30	1	65	4	136	56	77	78
3	30	6	60	4	139	54	70	77
4	40	1	55	4	142	53	65	76

Окончание табл. 2

Образец	Состав полимерной композиции, мас. %				Свойства полимерной композиции			
	Канифоль, модифицированная 3,0 мас. % глицерина	Полиизобутилен, мас. %	Сэвилен	Дибутилфталат	$S$ , мм <sup>2</sup>	Адгезия, кг/мм <sup>2</sup>	Пластичность, %	$T_p$ , °С
5	40	3	55	2	141	52	60	76
6	40	6	50	4	140	48	55	75
7	50	3	45	2	147	45	50	74

Нами была разработана техническая документация на производство опытных партий КМЖФ-1 и САФ-1.

На экспериментальной установке, разработанной ИФОХ АН БССР совместно с Вологодским лесохимическим заводом (г. Вологда, Российская Федерация), была выпущена опытная партия САФ-1, которая успешно прошла испытания во ВНИИКП.

На ПО «Беларуськабель» (г. Мозырь, Республика Беларусь) была выпущена опытная партия монтажных проводов (30 км) марок МСВ и МСВМ сечением 0,2; 0,35; 0,75 мм<sup>2</sup> с покрытием скрученной медной и комбинированной (35% луженых и 65% медных проволок) жилами антикоррозионным флюсующим составом марки САФ-1.

Изготовленные провода прошли расширенные производственные испытания в ОТК ПО «Горизонт».

На основании проведенных испытаний была установлена возможность использования монтажных проводов с применением состава САФ-1 в качестве покрытия (вместо олова) в монтажно-сборочном производстве и соответствие требованиям, разработанным на провода монтажные самофлюсующиеся с пластмассовой изоляцией.

Применение состава САФ-1 в монтажных проводах взамен олова позволит для изготовителя: снизить расход олова или других припоев с 90 до 38 г/км; толщину изоляционного покрытия с 0,45 до 0,41 мм благодаря улучшению электроизоляционных свойств; трудоемкость, энергозатраты и количество линий технологического оборудования для лужения; для

потребителя: ликвидировать флюсование перед пайкой; на 5,2% снизить массу провода для сечения 0,35 мм<sup>2</sup>; на 30–40% увеличить скорость пайки; увеличить антикоррозионную стойкость и снизить влагопроницаемость изоляции; в 2–2,5 раза повысить электроизоляционные свойства изоляции; на 30–40% повысить надежность и длительность эксплуатации проводов.

**Разработка и исследование свойств органо- и водорастворимых флюсующих составов, полученных с использованием терпеноидномалеиновых и канифольных продуктов.**

Разработанный органорастворимый флюс [15] представляет собой лак-флюс, предназначенный для защиты паяемой поверхности (печатной платы) в процессе пайки и на межоперационный период (более 12 ч).

Для повышения и сохранения флюсующей способности во времени лак-флюс в качестве пленкообразующего содержит поливинилацетат, а в качестве флюса – канифолетерпеномалеиновый аддукт при следующем соотношении компонентов: поливинилацетат – 20–35 мас. %; канифолетерпеномалеиновый аддукт – остальное. Флюс растворим в спиртах, эфирах, кетонах (20%-ный раствор).

Состав и активность разработанного лака-флюса приведены в табл. 3.

$K_{р.пр}$  определяли по методике, приведенной в работе [6].

Как видно из табл. 3, необходимое количество поливинилацетата составляет 25–30 мас. % (образцы 2–3). На выпуск опытной партии лака-флюса ЛФМ-1 разработана техническая документация.

Таблица 3

Состав и свойства разработанного флюса

Образец	Соотношение КТМА : поливинилацетат, мас. %	Свойства				
		Физические свойства	$K_{р.пр}$			Коррозионная активность
			после нанесения	через 12 ч	через 40 ч	
1	80 : 20	Пластичная масса коричневого цвета	2,0	2,0	2,0	Коррозия
2	75 : 25		1,9	1,9	1,9	Коррозия отсутствует
3	70 : 30		1,8	1,8	1,8	Коррозия отсутствует
4	65 : 35		1,4	1,4	1,4	Коррозия отсутствует

Таблица 4

## Состав и свойства водорастворимого флюса

Образец	Состав флюса, мас. ч.				Свойства		
	Глицерин	Аммониевая соль КТМА	Катионоактивное ПАВ	Вода	$S$ , мм <sup>2</sup>	$K_{p,pp}$	$\Theta$ , °
1	25	5	0,5	100	69,3	1,8	29
2	25	10	1,0	100	99,6	2,6	15
3	25	15	1,0	100	106,8	2,8	13
4	25	20	1,5	100	112,3	2,95	10
5	25	25	1,5	100	95,0	2,5	22
6	25	20	2,0	100	90,0	2,3	26
7	25	20	2,5*	100	–	–	–

\* В образце при 10-суточном хранении происходит выпадение катионоактивного ПАВ в виде белых кристаллов.

Водорастворимый флюс [16] предназначен для защиты паяемой поверхности от окисления в процессе пайки и лужения медных проволок провода, а также для снижения поверхностного натяжения на границе металл – припой – флюс и содержит, мас. ч.: глицерин – 25,0; четвертичную аммониевую соль – 1,0–1,5; аммониевую соль аддукта КТМА – 10–25; воду – 100,0.

Данные опытов приведены в табл. 4.

$S$ ,  $K_{p,pp}$  и  $\Theta$  определяли по методике, приведенной в работе [6].

Как видно из данных табл. 4, необходимое количество аммониевой соли КТМА и катионоактивного ПАВ, введенного во флюс, составляют соответственно 10–25 и 1,0–1,5 мас. % (образцы 2–5).

Использование этих компонентов в количестве, меньшем или большем оптимальных (образцы 1 и 6), сопровождается снижением активности флюса и смачиваемости металлов. Кроме того, с увеличением содержания катионоактивного ПАВ до 2,5 мас. % после 10 сут хранения наблюдается выпадение этого вещества в виде белых кристаллов (образец 7).

Разработанные составы флюсов (образцы 2–5) обладают большой активностью ( $S = 95,0–112,3$  мм<sup>2</sup>). Использование данного флюса [16] позволяет повысить качество пайки за счет лучшей растекаемости припоя ( $\Theta = 10–22^\circ$ ), что обеспечивает сплошное лужение медной проволоки провода и отсутствие коррозии.

На выпуск опытной партии водорастворимого флюсующего состава ВФС-1 разработана техническая документация.

**Заключение.** 1. Изучено влияние компонентов канифоли на ее флюсующую активность. Установлено, что варьируя групповой

состав канифоли, можно повышать ее флюсующую активность. Возрастание содержания смесей жирных кислот в канифоли СЖК до 15,0 мас. % сопровождается увеличением площади растекания припоя до 128 мм<sup>2</sup> и уменьшением краевого угла смачивания до 37,0° по сравнению с канифолью СЖК. При увеличении содержания жирных кислот от 15,0 до 30,0 мас. % величина площади растекания припоя повышается до 135 мм<sup>2</sup>, а краевого угла смачивания снижается до 26°.

2. При увеличении содержания ангидридов смоляных кислот в образцах флюса от 0,2 до 1,0 мас. % величина площади растекания припоя снижается до 52 мм<sup>2</sup>, а краевого угла смачивания увеличивается до 104°. При увеличении содержания ангидридов смоляных кислот от 1,0 до 5,0 мас. % величина площади растекания припоя снижается до 38 мм<sup>2</sup>, а краевого угла смачивания увеличивается до 113°.

3. Разработана технология модифицированной канифоли СЖК марки КМЖФ-1 и антикоррозионного флюсующего состава марки САФ-1 на ее основе, а также техническая документация на производство канифоли КМЖФ-1 и состава САФ-1.

4. Разработаны рецептуры полимерных органических и водорастворимых флюсующих составов на основе терпеноидномалеиновых и канифольных продуктов. Установлены их параметры. Разработана техническая документация на производство водорастворимых флюсующих составов. Опытные партии составов прошли положительные испытания на кабельных заводах и были рекомендованы к опытно-промышленному производству для предприятий радио- и электротехнической промышленности Республики Беларусь и стран ЕАЭС.

## Список литературы

1. Синтез активных флюсующих материалов: отчет о НИР / ИФОХ АН БССР; рук.: И. И. Бардышев, В. М. Акулович. Минск, 1973. 150 с.

2. Вершук В. И., Гурич Н. А. Методы анализа сырья и продуктов канифольного производства. Л.: Гослесбумиздат, 1960. 190 с.
3. Справочник лесохимика / С. В. Чудинов [и др.]; под ред. С. В. Чудинова. М.: Лесная промышленность, 1987. 272 с.
4. Шляшинский Р. Г., Ключев А. Ю. Влияние жирных кислот на флюсующую активность канифоли // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1989. № 2. С. 15.
5. Шляшинский Р. Г., Ключев А. Ю. Зависимость флюсующей активности канифоли от количества ангидридов смоляных кислот // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1990. № 2. С. 10–11.
6. Лоцманов С. Н., Петрунин Н. Е., Фролов В. П. Справочник по пайке. М.: Машиностроение, 1975. 275 с.
7. Влияние нейтральных и окисленных веществ канифоли на ее флюсующую активность / Р. Г. Шляшинский [и др.] // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1987. № 6. С. 18–19.
8. Flux composition: pat. JP 55-81097 [Electronic resource] Publ. date: 18.06.1980. URL: [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=2890141A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19590609&DB=EPODOC&Locale=ru\\_ru](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=2890141A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19590609&DB=EPODOC&Locale=ru_ru) (date of access: 20.09.2016).
9. Флюс для пайки проводов с изоляцией: а. с. SU 1354545. Оpubл. 28.06.1989.
10. Способ получения модифицированной канифоли: заявка SU 4169149. Оpubл. 20.11.1989.
11. Ключев А. Ю. Вторичные продукты на основе канифоли для электротехнической промышленности: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.21.04 / Ленингр. лесотехн. акад. Л., 1988. 20 с.
12. Флюс для пайки проводов с изоляцией: а. с. 1563082 СССР, МКИ5 В 23 К 35/363 № 4474603/31-27; заявл. 16.08.88 (Без права публикации в открытой печати).
13. Зандерман В. Природные смолы, скипидары, талловое масло. М.: Лесная промышленность, 1964. 576 с.
14. Бардышев И. И., Булгаков А. Н., Ударов Б. Г. Газожидкостная хроматография метиловых эфиров смоляных кислот на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 1970. Т. 6. С. 102–104.
15. Флюс для низкотемпературной пайки: а. с. 1745478 СССР, МКИ5 В 23 К 35/363; № 4808010/08; заявл. 13.02.90; опубл. 07.07.92. Открытия. Изобрет. № 25. С. 50–51.
16. Флюс для низкотемпературной пайки: пат. 2089367 РФ, МКИ6 В 23 К 35/363; № 93013412/08; заявл. 16.03.93; опубл. 10.09.97. Афицыйны бюл. № 25. С. 212.

### References

1. Akulovich V. M. *Sintez aktivnykh flyusuyushchikh materialov* [Synthesis of active fluxing materials]. Minsk, 1973. 150 p.
2. Vershuk V. I., Gurich N. A. *Metody analiza syr'ya i produktov kanifol'nogo proizvodstva* [Methods of analysis of raw materials and products of rosin production]. Leningrad, Goslesbumizdat Publ., 1960. 190 p.
3. Chudinov S. V. *Spravochnik lesokhimika* [Handbook of wood chemist]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1987. 272 p.
4. Shlyashinskiy R. G., Kluev A. Yu. Influence of fatty acids on the fluxing activity of rosin. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and wood-chemical industry], 1989, no. 2, p. 15 (In Russian).
5. Shlyashinskiy R. G., Kluev A. Yu. Dependence of rosin fluxing activity on the amount of resin acid anhydrides. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and wood-chemical industry], 1990, no. 2, pp. 10–11 (In Russian).
6. Lotsmanov S. N., Petrunin N. E., Frolov V. P. *Spravochnik po payke* [Soldering guide]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1975. 275 p.
7. Shlyashinskiy R. G. Influence of neutral and oxidized substances of rosin on its fluxing activity. *Gidroliznaya i lesokhimicheskaya promyshlennost'* [Hydrolysis and wood-chemical industry], 1987, no. 6, pp. 18–19 (In Russian).
8. Taguchi Akitoshi, Kobata Yukitsugu. Flux composition: pat. JP 55-81097. Publ. date 18.06.1980. Available at: [https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=2890141A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19590609&DB=EPODOC&Locale=ru\\_ru](https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=2890141A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19590609&DB=EPODOC&Locale=ru_ru) (accessed 20.09.2016).
9. Belyy D. I., Potapova S. S., Izrailev A. E. *Flus dlya payki provodov s izolyatsiyey* [Flux for soldering insulated wires]. Certificate of authorship SU, no. 1354545, 1989.
10. Shlyashinskiy R. G., Belyy D. I., Izrailev A. E. *Sposob polucheniya modifitsirovannoy kanifoli* [Method for obtaining modified rosin]. Request SU, no. 4169149, 1989.

11. Kluev A. Yu. *Vtorichnyye produkty na osnove kanifoli dlya elektrotekhnicheskoy promyshlennosti: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk* [Rosin-based secondary products for the electrical industry: abstract of thesis PhD (Engineering)]. Leningrad, 1988. 20 p.

12. Shlyashinskiy R. G., Belyy D. I., Izrailev A. E., Tupikov M. G., Novikov V. T., Puyat S. S., Popova T. V., Kir'yanov R. N., Pahomenkova N. N., Kluev A. Yu., Elizarov A. P., Stromskiy A. S., Balgin V. G., Shevelev V. V. *Flus dlya payki provodov s izolyatsiyey* [Flux for soldering insulated wires]. Certificate of authorship SU, no. 1563082, 1990.

13. Zanderman V. *Prirodnyye smoly, skipidary, tallovoe maslo* [Natural resins, turpentine, tall oil]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1964. 576 p.

14. Bardyshev I. I., Bulgakov A. N., Udarov B. G. Gas-liquid chromatography of methyl esters of resin acids on a chromatograph with a flame ionization. *Vestsi Natsional'nyay akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk* [News from the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Science Series], 1970, vol. 6, pp. 102–104 (In Russian).

15. Shlyashinskiy R. G., Kluev A. Yu., Valendo A. Ya., Belyy D. I., Izrailev A. E., Kluev Yu. P., Novikov V. T., Svalov G. G., Erdman A. A., Stromskiy A. S., Puyat S. S., Kraskina E. R., Nikulyonok T. V., Antonovich I. V. *Flus dlya nizektemperaturnoy payki* [Flux for low temperature brazing]. Certificate of authorship SU, no. 1745478, 1992.

16. Shlyashinskiy R. G., Kluev A. Yu., Kulevskaya I. V., Soldatov V. S., Titov A. I., Izrailev A. E., Puyat S. S., Novitskaya L. V., Stromskiy A. S., Zelenina R. I., Antonovich I. V. *Flus dlya nizektemperaturnoy payki* [Flux for low temperature brazing]. Patent RF, no. 2089367, 1997.

#### **Информация об авторе**

**Клюев Андрей Юрьевич** – доктор технических наук, профессор кафедры технологии деревообрабатывающих производств. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: andrey\_kluev\_bstu@mail.ru

#### **Information about the author**

**Klyuev Andrey Yur'evitch** – DSc (Engineering), Professor of the Department of Woodworking Technology. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: andrey\_kluev\_bstu@mail.ru

*Поступила 11.11.2020*