

УДК 676.085.4

А. Ю. Ключев

Белорусский государственный технологический университет

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ТЕРМОТВЕРЖДАЕМЫХ
КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ
И ТЕРПЕНОМАЛЕИНОВОЙ СМОЛ**

В электротехнической промышленности для защиты изделий из электротехнической меди: покрытий медных проволок монтажных проводов (эмальпровода), печатных плат, электротехнических контактов, а также в заливочных компаундах (в трансформаторах) и т. д. применяются импортные дорогостоящие термоотверждаемые полиэфирные, полиамидные и полиимидные композиции. В Республике Беларусь основными потребителями таких лаков являются СОАО «Гомелькабель» (г. Гомель), ОАО «Торгмаш» и ЗАО «Атлант» – БСЗ (г. Барановичи), ОАО «Минский электротехнический завод имени В. И. Козлова» (г. Минск), в Российской Федерации – ОАО «Завод «Микропровод» и ОАО «НП «Подольсккабель» (г. Подольск), ОАО «Волмаг» (г. Рыбинск), ОАО «Волгакабель» (г. Самара). В связи с тем, что в Беларуси электроизоляционные лаки не производятся, актуальными являются исследования, посвященные разработке новых термоотверждаемых лаков с улучшенными эксплуатационными свойствами и организация их производства.

Температуры отверждения лаков позволяют использовать их в рецептурах эпоксидных смол (ЭС), а в качестве отвердителя – терпеномалеиновые смолы (ТМС), обладающие функциональными группами: карбоксильными, ангидридными или гидроксильными. Термоотверждаемые композиции (ТК) образуют лаковые покрытия при более низких температурах, чем для импортных аналогов (120–300°C).

Проведенные ранее исследования по получению термоотверждаемых композиций на основе ЭС и смол ТМС показали, что они образовывали лаки, которые обладали низкими показателями по механической прочности, диэлектрике и устойчивости к термоокислительной деструкции, что значительно снижало их область применения в электротехнической промышленности.

Поэтому актуальны исследования, посвященные повышению эксплуатационных свойств электроизоляционных лаков, путем разработки технологий высокоэффективных смол ТМС и термоотверждаемых композиций на их основе. Разрабатываемые ТК являются экспортноориентированными.

Настоящие исследования показали целесообразность применения в качестве химического модификатора кислород- и металлосодержащих соединений, которые улучшают физико-химические свойства получаемых лаковых покрытий.

Ключевые слова: терпеномалеиновые смолы, эпоксидные смолы, термоотверждаемые композиции, химическое модифицирование.

Для цитирования: Ключев А. Ю. Исследование свойств термоотверждаемых композиций на основе эпоксидной и терпеномалеиновой смол // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2021. № 2 (247). С. 80–85.

A. Yu. Klyuev

Belarusian State Technological University

**RESEARCH OF THE PROPERTIES OF THERMOCURING
COMPOSITIONS BASED ON EPOXY AND TERPENOMALEINE RESINS**

In the electrical industry, for the protection of electrical copper products: coatings of copper wires, assembly wires (enamel wires), printed circuit boards, electrical contacts, as well as in potting compounds (in transformers), etc. imported expensive thermosetting polyester, polyamide and polyimide compositions are used. In the Republic of Belarus, the main consumers of such varnishes are OJSC “Gomelkabel” (Gomel), OJSC “Torgmash” and CJSC “Atlant” – BSZ (Baranovichi), OJSC “V. I. Kozlov Minsk Electrotechnical Plant” (Minsk), in the Russian Federation – OJSC “Zavod Mikroprovod” and OJSC “NP Podolskkabel” (Podolsk), OJSC “Volmag” (Rybinsk), OJSC “Volgakabel” (Samara). Due to the fact that electrical insulating varnishes are not produced in Belarus, research devoted to the development of new thermosetting varnishes with improved performance properties and the organization of their production are relevant.

The curing temperatures of varnishes allow them to be used in the formulations of epoxy resins (ES), and terpene-maleic resins (TMS), which have functional groups: carboxyl, anhydride or hydroxyl, are used as a hardener. Thermosetting compositions (TC) form varnish coatings at lower temperatures than for imported analogs (120–300°C).

Earlier studies on the preparation of thermosetting compositions (TC) based on ES and TMS resins showed that they formed varnishes that had low mechanical strength, dielectric strength and resistance to thermal oxidative degradation, which significantly reduced their field of application in electrical engineering industry.

Therefore, research devoted to improving the performance properties of electrical insulating varnishes by developing technologies for highly efficient TMS resins and thermosetting compositions based on them is relevant. The developed TC are export-oriented.

These studies have shown the feasibility of using oxygen- and metal-containing compounds as a chemical modifier, which improve the physicochemical properties of the resulting varnish coatings.

Key words: terpenomalein resins, epoxy resins, thermosetting compositions, chemical modification.

For citation: Klyuev A. Yu. Research of the properties of thermocuring compositions based on epoxy and terpenomaleine resins. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2021, no. 2 (247), pp. 80–85 (In Russian).

Введение. Развитие лесохимической промышленности Республики Беларусь и стран ЕАЭС должно включать не только наращивание объемов производства канифоли и скипидара, расширение областей их применения, но и осуществление глубокой переработки сосновой живицы на новые продукты с комплексом полезных свойств для создания на их основе широкого спектра высокоэффективных термоотверждаемых композиций.

Присутствие в ЭС функциональных групп (эпоксидной и гидроксильной) дает возможность отверждения смол различными ангидридами дикарбоновых кислот. Процессы отверждения ТК и образования покрытия на подложке металла не сопровождаются выделением побочных продуктов. Лаковые покрытия обладают блеском, однородностью, механической прочностью, нерастворимы в органических растворителях.

Основная часть. Разработаны высококачественные отвердители ЭС, представляющие собой диангидрид бензофенонтетракарбоновой кислоты, аддукт полибутадиена и МА, мономер (диметилстирол или (мет)-акриловая кислота) с МА, ангидрид карбоновой кислоты, МА, фталевый ангидрид, метилтетрагидрофталеый ангидрид, метилэндометилтетрагидрофталеый ангидрид, олигоэфируретан с концевыми фурановыми циклами и МА, хлорэндиковый, метилтетрагидрофталеый, тетрагидрофталеый ангидриды и их смеси [1–9].

Перспективными для Республики Беларусь, на наш взгляд, могут быть ангидриды – аддукты ТДМА (терпеноидномалеиновые аддукты). Доступность, высокая реакционная способность из-за присутствия ангидридных и кислотных групп, наличие би- и трифункциональности, низкая летучесть, хорошие пленкообразующие свойства, повышенные диэлектрические свойства, растворимость во многих органических растворителях, совместимость с ЭС, хорошая адгезия ко многим материалам, высокая термостабильность делают аддукты ТДМА возможными для использования в термоотверждаемых композициях.

Для этого целесообразно использовать терпеномалеиновый аддукт (ТМА) – получают из продукта скипидара обработкой малеиновым ангидридом.

ИК-спектры образца лакового покрытия, полученного при $200 \pm 5^\circ\text{C}$, и исходных компонентов – аддуктов ТДМА (на примере терпеномалеинового аддукта (аддукт ТМА)) в виде таблеток, спрессованных с мелкодисперсным KBr, а ЭС марки Э-40 – в виде пленки на оптическом стекле KBr были записаны на ИК-Фурье спектрометре Protege 460 фирмы Nicolet (США) со спектральным разрешением 4 см^{-1} [10–12].

Согласно данным работы [13] все ангидридные группы ТМС и эпоксидные группы эпоксидных смол реагируют между собой с образованием термоотверждаемых покрытий.

Для проведения исследований использовали смолу ТМС со следующими свойствами: кислотное число КЧ = 320,0 мг КОН/г, $T_p = 60,0^\circ\text{C}$. В качестве модификаторов использовали: окись цинка, параформ, многоатомные спирты (этиленгликоль, диэтиленгликоль, глицерин). Химическое модифицирование ТМС осуществляли в расплаве при температуре $140\text{--}220^\circ\text{C}$, с последующей отгонкой под вакуумом 0,0026 МПа остатков модификатора, реакционной воды и неомыляемых веществ. Контроль реакции проводили по изменению КЧ реакционной смеси. Получаемые продукты – твердые стекловидные вещества от светло-желтого до светло-коричневого цвета.

Физико-химические свойства модифицированных ТМС определяли по методике [14]. Для определения параметров термоокислительной деструкции исследованных продуктов были использованы методы динамической термогравиметрии [15, 16]. В качестве терморективного полимера композиции была выбрана ЭС Э-40, имеющая ряд ценных свойств: низкую усадку при отверждении, высокую адгезию к металлам, высокие физико-химические и диэлектрические свойства.

Таблица 1

**Свойства модифицированных ТМС,
термоотверждаемых композиций и лаковых покрытий на их основе**

Свойства	ТМС	ТМС, модифицированная		
		глицерином (4,0 мас. %)	окисью цинка (1,0 мас. %)	окисью цинка и глицерином (1,0 и 2,0 мас. %)
T_p , °С	60,0	70,0	76,8	84,0
КЧ, мг КОН/г	320,0	250,0	230,8	162,1
$T_d^{ср}$, °С	173,0	191,0	207,0	220,0
Выход продукта, %	–	96,0	92,0	95,0
Термоотверждаемые композиции				
Концентрация композиции, %	35,0	35,0	35,0	35,0
Температура отверждения, °С	200 ± 5	200 ± 5	200 ± 5	200 ± 5
Время отверждения, мин	30	30	30	30
Лаковые покрытия				
Толщина пленки, мкм	70,0	74,0	70,0	72,0
Твердость лакового покрытия на медной пластине на приборе ТМЛ-2124, усл. ед.	0,80	0,92	0,93	0,95
Адгезия к металлам, кгс/см ² :				
медь	40	42	43	44
сталь	35	37	38	39
дюралюминий	33	36	37	38
Антикоррозионная стойкость	Коррозия отсутствует			

На основе смолы Э-40 и полученных модифицированных смол ТМС был получен ряд ТК, в рецептуру которых входят модифицированная ТМС, смола Э-40, пластификатор, растворитель.

Полученный раствор ТК наносили на медные поверхности размером 70×100×0,6 мм с помощью аппликатора КА 1. Медные поверхности с нанесенными на них ТК помещали в термошкаф и при $T = 200 \pm 5^\circ\text{C}$ отверждали в течение 30 мин. Затем поверхности охлаждали до 20°С. По методике [17] была определена твердость и антикоррозионная стойкость получаемых лаков.

В табл. 1 приводятся физико-химические свойства модифицированных ТМС, ТК (полученных с их применением) и физико-механические свойства отвержденных лаковых покрытий.

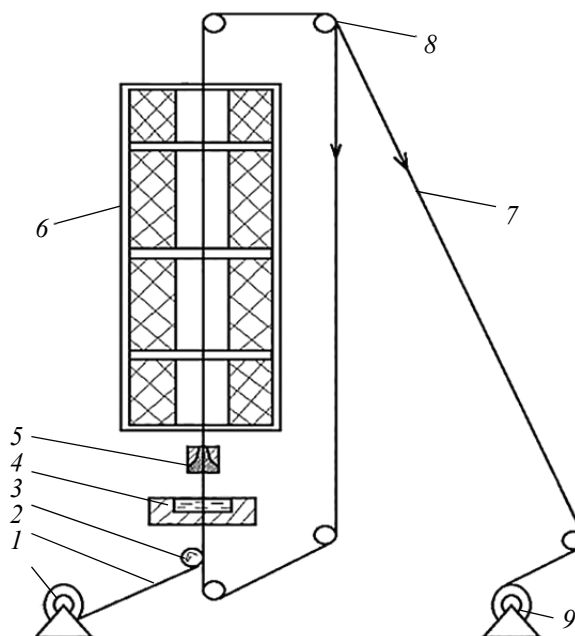
Исследования физико-механических свойств полученных лаковых покрытий на медных пластинах проводились в лабораториях ВНИИ кабельной промышленности (ВНИИКП, г. Москва).

Целесообразность и глубина модификации ТМС тем или иным химическим реагентом определялась твердостью лакового покрытия, адгезией к металлу и антикоррозионной стойкостью получаемых покрытий. В качестве химических модификаторов использовали кислород- и металлосодержащие соединения.

Как видно из данных табл. 1, наиболее эффективными из приведенных модификаций ТМС, улучшающих физико-механические свойства

лаковых покрытий, являются окись цинка и глицерин; окись цинка; глицерин.

Так, твердость лаковых покрытий колеблется в интервале 0,92–0,95 усл. ед., адгезия к меди 42–44 кгс/см², к стали 37–39 кгс/см², к дюралюминию 36–38 кгс/см².



Принципиальная схема установки
для нанесения ТК на провода:

1 – отдающее устройство; 2 – изолированная проволока; 3 – тяговое устройство; 4 – ванна; 5 – калибры; 6 – печь; 7 – изолированный провод; 8 – раскладывающее устройство; 9 – приемная катушка

Таблица 2

Свойства электроизоляционных лаков

Образец	Отвердитель	$U_{пр}$, кВ	Твердость по прибору ПТЛ усл. ед.	Механическая прочность на истирание σ , среднее количество двойных ходов иглы	ε
1	ТМС	3,5	0,85	24	Выдерживает
2	ТМС, модифицированная глицерином	4,0	0,91	45	-//-
3	ТМС, модифицированная окисью цинка	4,1	0,94	50	-//-
4	ТМС, модифицированная окисью цинка и глицерином	4,2	0,96	64	-//-
	ГОСТ 21428–75	3,0	0,9	40	-//-

Согласно литературным данным [9, 13], взаимодействие ЭС и ТМС при $T = 200 \pm 5^\circ\text{C}$ проходит предположительно в три стадии. Физико-механические свойства лаковых покрытий на медном проводе были определены на экспериментальной установке в лабораториях ВНИИКП и на промышленных установках кабельных заводов Москвы и Российской Федерации). Для этого диэлектрические, адгезионные, механические свойства и химическую стойкость лаков определяли по методике [18] при эмалировании медного провода.

Эмалирование провода представляло собой нанесение жидкого лака на поверхность медного провода на эмалираторе с пропуском его через фильеры с последующей тепловой обработкой ($430\text{--}470^\circ\text{C}$) в эмальпечи, в результате чего образовывалось изоляционное покрытие (рисунок).

В табл. 2 приведены свойства электроизоляционных лаков, полученных на медном проводе диаметром $0,3\text{ мм}^2$ в производственных условиях при скорости эмалирования 30 м/с . Толщина покрытия $0,04\text{ мм}$.

Как видно из данных табл. 2, все лаки, содержащие ТМС и смолы МТМС, испытывали на эластичность ε и пробивное напряжение $U_{пр}$.

Лаки, полученные с использованием модифицированных ТМС (образцы 3 и 4), обладают наиболее высокими $U_{пр} = 4,1\text{--}4,2\text{ кВ}$, твердостью $0,94\text{--}0,96$ усл. ед. и механической прочностью $\sigma = 50\text{--}64$ усл. ед., что превышает требования ГОСТ 21428–75. Таким образом, как показывают проведенные исследования, химическое модифицирование ТМС кислород- и металлосодействующими соединениями позволяет повысить физико-механические свойства лаковых покрытий, получаемых на ее основе.

Заклучение. Ввиду того что предлагаемые способы химического модифицирования ТМС кислород- и металлосодействующими соединениями отличаются простотой технологического процесса, они могут быть использованы как основы химического модифицирования смол ТМС для разработки на их основе высокоэффективных термоотверждаемых композиций.

На основании экспериментальных данных были разработаны рецептуры и технологии термоотверждаемых лаков ЛА-6 и ЛА-6Г, которые прошли испытания на кабельных заводах России и были рекомендованы к опытно-промышленному производству.

Список литературы

1. Doone B., Tait R., Glaze A. Functional coatings: BTDA the high performance curing agent // Surface Coat. Int. 1999. № 7. P. 348–349.
2. Anhydride-hardened epoxy resin with polybutadiene-maleic anhydride adduct: pat. US 5629379; publ. date: 13.05.1997. URL: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=5629379A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19970513&DB=EPODOC&Locale=ru_ru (date of access: 20.09.2016).
3. Thermosetting composition for electrical insulation coatings: application JP 52-132099; publ. date: 05.11.1977. URL: https://worldwide.espacenet.com/searchResults?submitted=true&Locale=ru_ru&DB=EPODOC&ST=singleLine&query=JP52-132099 (date of access: 20.09.2016).
4. A method of curing epoxy resins: pat. JP 49-20918; publ. date: 20.12.1974. URL: https://worldwide.espacenet.com/searchResults?submitted=true&Locale=ru_ru&DB=EPODOC&ST=singleLine&query=JP49-20918 (date of access: 20.09.2016).
5. Insulating polymer compositions: application JP 54-40857; publ. date: 31.03.1979. URL: https://worldwide.espacenet.com/searchResults?submitted=true&Locale=ru_ru&DB=EPODOC&ST=singleLine&query=JP54-40857 (date of access: 20.09.2016).

6. Sposob wytwarzania emalie elektrozolacyjnych stosowanych jako powtoki ochronne rezystorow warstwowych statych na bazis dianowych zywic c haydowych: pat. PL 159570; publ. date: 31.12.1992. URL: <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=PL&NR=159570B1&KC=B1&FT=D&ND=3&date=19921231&DB=EPODOC&Locale=ru> (date of access: 20.09.2016).
7. Epoxy compositions for electrical insulation coatings: application JP 57-190018; publ. date: 22.11.1982. URL: https://worldwide.espacenet.com/searchResults?submitted=true&Locale=ru_ru&DB=EPODOC&ST=singleLine&query=JP57-190018 (date of access: 20.09.2016).
8. Николаев В. Н. Полимерная композиция электроизоляционного назначения // Пластические массы. 1988. № 8. С. 60.
9. Николаев А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. М.: Химия, 1966. 768 с.
10. Варшавский Я. М., Лученко И. Ф. Установление структуры органических соединений физическими и химическими методами: в 2 кн. / М.: Химия, 1967. Кн. 1. 532 с.
11. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / пер. с англ. М.: Мир, 1965. 216 с.
12. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 592 с.
13. Исследование полноты отверждения эпоксидных смол терпеноидномалеиновыми аддуктами методом ИК-спектроскопии / И. А. Латышевич [и др.] // Полимерные композиты и трибология – 2017: Междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 27–30 июня 2017 г.: тез. докл. / Ин-т механики металлополимер. систем имени В. А. Белого НАН Беларуси. Гомель, 2017. С. 76.
14. Вершук В. И., Гурич Н. А. Методы анализа сырья и продуктов канифольного производства / Л.: Гослесбуиздат, 1960. 190 с.
15. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 526 с.
16. Прокопчук Н. Р. Кинетический принцип прогнозирования зависимости механических свойств полимерных волокон и пленок от их химического строения и состава: автореф. дис. ... д-ра хим. наук: 01.04.19. Киев, 1989. 34 с.
17. Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1988. 271 с.
18. Провода эмалированные круглые медные с температурным индексом 155. Технические условия: ГОСТ 21428–75. Введ. 01.01.77. М.: Изд-во стандартов, 1975. 20 с.

References

1. Doone B., Tait R., Glaze A. Functional coatings: BTDA the high performance curing agent. *Surface Coat. Int.*, 1999, no. 7, pp. 348–349.
2. John D. Harper. Anhydride-hardened epoxy resin with polybutadiene-maleic anhydride adduct. Patent US no. 5629379, 1997. Available at: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=US&NR=5629379A&KC=A&FT=D&ND=3&date=19970513&DB=EPODOC&Locale=ru_ru (accessed 20.09.2016).
3. Muranoue Sigeru, Kuriyama Kazuya. Thermosetting composition for electrical insulation coatings. Application JP 52-132099, 1977. Available at: https://worldwide.espacenet.com/searchResults?submitted=true&Locale=ru_ru&DB=EPODOC&ST=singleLine&query=JP52-132099 (accessed 20.09.2016).
4. Nisidzaki Syun'itiro, Fukusima Dziro, Kamitsu Siroto. A method of curing epoxy resins. Patent JP 49-20918, 1974. Available at: https://worldwide.espacenet.com/searchResults?submitted=true&Locale=ru_ru&DB=EPODOC&ST=singleLine&query=JP49-20918 (accessed 20.09.2016).
5. Mori Han, Kagava Yoshihiro, Kamitsu Hiroto. Insulating polymer compositions. Application JP 54-40857, 1979. Available at: https://worldwide.espacenet.com/searchResults?submitted=true&Locale=ru_ru&DB=EPODOC&ST=singleLine&query=JP54-40857 (accessed 20.09.2016).
6. Specjal Zygmunt, Szeza Wieslaw, Gajewski Marian. Sposob wytwarzania emalie elektrozolacyjnych stosowanych jako powtoki ochronne rezystorow warstwowych statych na bazis dianowych zywic c haydowych. Patent PL 159570, 1992. Available at: <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/originalDocument?CC=PL&NR=159570B1&KC=B1&FT=D&ND=3&date=19921231&DB=EPODOC&Locale=ru> (accessed 20.09.2016).
7. Nakahara Takesi, Mildzima Hirosi. Epoxy compositions for electrical insulation coatings. Application JP 57-190018, 1982. Available at: https://worldwide.espacenet.com/searchResults?submitted=true&Locale=ru_ru&DB=EPODOC&ST=singleLine&query=JP57-190018 (accessed 20.09.2016).
8. Nikolayev V. N. Polymer composition for electrical insulation purposes. *Plasticheskiye massy* [Plastic mass], 1988, no. 8, p. 60 (In Russian).

9. Nikolayev A. F. *Sinteticheskiye polimery i plasticheskiye massy na ikh osnove* [Synthetic polymers and plastics based on them]. Moscow, Khimiya Publ., 1966. 768 p.
10. Varshavsky Ya. M., Luchenko I. F. *Ustanovleniye struktury organicheskikh soyedineniy fizicheskimi i khimicheskimi metodami* [Establishment of the structure of organic compounds by physical and chemical methods]. Moscow, Khimiya Publ., 1967. Book 1. 532 p.
11. Nakanishi K. *Infrared absorption spectroscopy, practical*. San Francisco, Holden-Day, 1962. 233 p. (Russ. ed.: Nakanishi K. *Infrakrasnyye spektry i stroyeniye organicheskikh soyedineniy*. Moscow, Mir Publ., 1965. 216 p.).
12. Bellamy L. *Infrared Spectra of Complex Molecules*. London, Methuen & Co, 1956. 433 p. (Russ. ed.: Bellami L. *Infrakrasnyye spektry slozhnykh molekul*. Moscow, Izdatel'stvo inostrannoy literatury Publ., 1963. 592 p.).
13. Latyshevich I. A., Lysenko G. N., Prokopchuk N. R., Klyuev A. Yu., Kozlov N. G. Investigation of the completeness of curing of epoxy resins by terpenoid-mallein adducts by IR spectroscopy. *Tezisy dokladov Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii "Polimernyye kompozity i tribologiya – 2017"* [International Scientific and Technical Conference "Polymer composites and tribology – 2017"]. Gomel', 2017, p. 76 (In Russian).
14. 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, 1960. 190 p.
15. Wendlandt W. *Termicheskiye metody analiza* [Thermal Methods of Analysis]. Moscow, Mir Publ., 1978. 526 p.
16. Prokopchuk N. R. *Kineticheskiy printsip prognozirovaniya zavisimosti mekhanicheskikh svoystv polimernykh volokon i plenok ot ikh khimicheskogo stroyeniya i sostava. Avtoref. dis. dokt. khim. nauk* [The kinetic principle of predicting the dependence of the mechanical properties of polymer fibers and films on their chemical structure and composition. Abstract of thesis doct. of chem. sci.]. Kiev, 1989. 34 p.
17. Karyakina M. I. *Ispytaniye lakkrasochnykh materialov i pokrytiy* [Testing of paints and varnishes and coatings]. Moscow, Khimiya Publ., 1988. 271 p.
18. GOST 21428–75. Enamelled round copper wires with temperature index 155. Technical conditions. Moscow, Izdatel'stvo standartov Publ., 1975. 20 p. (In Russian).

Информация об авторе

Ключев 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, 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 30.04.2021