

Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

УДК 676.085.4

**ЛАТЫШЕВИЧ**  
**Ирина Александровна**

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОСТАВЫ С УЛУЧШЕННЫМИ  
ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ  
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ТЕРПЕНОИДНЫХ ПРОДУКТОВ**

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидат технических наук

по специальности 05.21.03 – технология и оборудование  
химической переработки биомассы дерева; химия древесины

Минск 2022

Работа выполнена в государственном научном учреждении «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ».

Научный руководитель	<b>Козлов Николай Гельевич</b> , доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник государственного научного учреждения «ИНСТИТУТ ФИЗИКО- ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»
Официальные оппоненты:	<b>Шаповалов Виктор Михайлович</b> , доктор технических наук, профессор, заведующий отделом №1 «Композиционные материалы и рециклинг полимеров» государственного научного учреждения «Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси» <b>Шетько Сергей Васильевич</b> , кандидат технических наук, доцент, проректор по научной работе учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет»
Оппонирующая организация	Белорусский национальный технический университет

Защита состоится 30 сентября 2022 г. в 12.00 ч на заседании совета по защите диссертаций Д 02.08.04 при учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» по адресу: 220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, ауд. 240, корп. 4.

Тел.: +375 17 374-80-46, факс: +375 17 327-62-17. E-mail: [spak\\_s@belstu.by](mailto:spak_s@belstu.by)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Автореферат разослан 29 августа 2022 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций,  
кандидат технических наук, доцент



С. И. Шпак

## ВВЕДЕНИЕ

Огромные лесные богатства Республики Беларусь способствуют активному развитию лесохимической отрасли. Получение из природного сырья широкого спектра ценных продуктов позволяет говорить о ее больших возможностях. Синтезируемые соединения используются в целлюлозно-бумажной, резинотехнической, лакокрасочной, кабельной, машино- и авиастроительной, радиотехнической промышленности, а также фармацевтике и медицине.

Для Республики Беларусь одним из наукоемких материалов лесохимической отрасли является сосновая живица – смесь смоляных кислот и терпеновых углеводов. Она остается основным сырьем для производства канифоли и скипидара, но низкая их стоимость на мировом рынке подтверждает экономическую нецелесообразность ее использования. Функционализация первичных лесохимических продуктов позволит расширить спектр конечных продуктов и снизить их экспорт.

ОАО «Лесохимик» и ООО «Стим» являются ведущими предприятиями страны, занимающиеся производством канифоли и скипидара, а также вторичных терпеноидных продуктов на их основе. Для них актуально расширение ассортимента продукции, реализуемой как на внутреннем, так и на мировом рынке, что приведет к развитию лесохимической отрасли.

Таким образом, разработка новых технологий переработки терпеноидного сырья и создание на их основе эффективных композиционных составов является актуальной задачей. Это позволит значительно повысить финансовую целесообразность, конкурентоспособность, импортозамещение, экспортоориентированность и их спрос различными отраслями промышленности.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Связь работы с научными программами (проектами), темами.** Тема диссертационной работы относится к приоритетным направлениям фундаментальных и прикладных исследований Республики Беларусь на 2016–2020 гг., утвержденным постановлением Совета Министров Республики Беларусь от 12.03.2015 № 190 (п. 8. Многофункциональные материалы и технологии). В основу диссертации положены результаты исследований автора, полученные в государственном научном учреждении «ИНСТИТУТ ФИЗИКО-ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ» и учреждении образования «Белорусский государственный технологический университет» при выполнении следующих государственных программ: Государственная научно-техническая программа «Малотоннажная химия» по теме «Разработать и внедрить улучшенный модельный состав для точного литья и технологию его получения» (20 ноября 2008–31 декабря 2010 гг. ГР №20090062); Государственная программа научных исследований

«Физическое материаловедение, новые материалы и технологии (Физматтех)», подпрограмма «Полимерные материалы и технологии» по теме «Разработка и исследование свойств термоотверждаемых лаковых композиций для защиты электротехнической меди с использованием эпоксидных смол и новых терпеноидных продуктов» (01 января 2016–31 декабря 2018 гг. ГР №20161519); Государственная программа научных исследований «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии (Физматтех)», подпрограмма «Полимерные материалы и технологии» по теме «Оптимизация состава композиций на основе эпоксидных смол и новых отвердителей, технологических параметров получения покрытий для защиты медных электротехнических изделий с требуемым комплексом свойств» (01 января 2019–31 декабря 2020 гг. ГР №20190722).

### **Цель и задачи исследования.**

Цель исследования – разработка технологии композиционных составов с улучшенными физико-механическими свойствами на основе новых функционализированных терпеноидных продуктов.

Задачи исследования:

- изучить пути химического функционалирования первичных и вторичных терпеноидных продуктов алифатическими аминоспиртами и уксуснокислыми солями металлов, состав и свойства полученных продуктов;
- разработать рецептуру и технологию эпоксидной лаковой композиции горячего отверждения для покрытия медных поверхностей на основе новых канифолетерпеномалеиновых аддуктов, функционализированных уксуснокислым цинком;
- разработать рецептуру и технологию состава для точного литья моделей повышенной теплоустойчивости на основе химически функционализированной диспропорционированной канифоли;
- осуществить опытно-промышленные испытания технологий композиционных составов на основе новых вторичных терпеноидных продуктов.

Объект исследования – химически функционализированные терпеноидные продукты, отличающиеся составом, структурой и физико-химическими свойствами, и полученные с их использованием композиционные составы. Предмет исследования – процессы химического функционалирования терпеноидных продуктов азот- и металлосодержащими соединениями, рецептуры и технологии композиционных составов на их основе.

### **Научная новизна.**

1. Впервые разработаны рецептуры и технологии новых продуктов с улучшенным комплексом свойств путем химического функционалирования первичных и вторичных терпеноидных продуктов алифатическими аминоспиртами и уксуснокислыми солями металлов соответственно, а именно:

- эпоксидных лаковых композиций горячего отверждения на основе химически функционализированных канифолетерпеномалеиновых аддуктов для покрытия медных поверхностей;
- составы для точного литья моделей повышенной теплоустойчивости на основе химически функционализированной диспропорционированной канифоли.

2. Установлено строение ранее не описанных основных компонентов синтезированных канифолетерпеномалеиновых аддуктов, химически функционализированных уксуснокислым цинком.

#### **Положения, выносимые на защиту.**

1. Впервые установленные закономерности влияния природы модификатора (алифатических аминоспиртов и уксуснокислых солей металлов) и условий технологических режимов (температура 110–225°C, продолжительность 1–9 ч) на физико-химические (температуру размягчения и каплепадения, кислотное число) и физико-механические (механическую прочность, усадку, теплоустойчивость) свойства, позволяющие разработать технологии химического функционалирования канифоли и канифолетерпеномалеиновых аддуктов, а именно: эпоксидные композиции горячего отверждения для покрытия медных поверхностей и составы повышенной теплоустойчивости для точного литья моделей.

2. Установленную структуру основных компонентов функционализированных уксуснокислым цинком (1,0–5,0 мас. %, при 225±5°C в течение 5–6 ч) канифолетерпеномалеиновых аддуктов, содержащих смоляные кислоты и терпеновые углеводороды в соотношении от 30 : 70 до 70 : 30 мас. %.

3. Технологию эпоксидной композиции горячего отверждения для покрытия медных поверхностей, полученной с использованием канифолетерпеномалеинового аддукта, содержащего смоляные кислоты и терпеновые углеводороды в соотношении 50 : 50 мас. %, химически функционализированного уксуснокислым цинком (3,0 мас. %) при 225±5°C в течение 5–6 ч, и эпоксидных олигомеров различной молекулярной массы (390–700) в соотношении 2 : 3 мас. ч., обеспечивающую при температуре отверждения 115±5°C в течение 10 мин повышение физико-механических свойств лаковых покрытий: прочности при ударе до 100 см и адгезии до 1 балла.

4. Технологию состава для точного литья моделей, обладающего повышенной теплоустойчивостью (на 15%), механической прочностью (на 45%) в сравнении с промышленным составом марки ЗГВ-103 для литья металлических изделий сложной геометрической конфигурации, отличающегося от лучших аналогов тем, что кроме полиэтиленового и буроугольного воска, парафина, церезина дополнительно содержит термостабильную триэтаноламиную соль (15,0 мас. %) на основе диспропорционированной канифоли.

**Личный вклад соискателя ученой степени.** Автор являлся соисполнителем заданий по проектам научных исследований, связанных с разработкой рецептур и

технологий эпоксидных композиций горячего отверждения для защиты поверхностей металлических изделий (машиностроение, электро- и радиотехническая промышленность) и составов повышенной теплоустойчивости для точного литья металлических изделий сложной геометрической конфигурации. Соискатель наработал опытную партию эпоксидной композиции горячего отверждения ЛА-7 и принял участие в испытании их в лаборатории учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет». Автор участвовал в апробации технологии состава повышенной теплоустойчивости для точного литья марки ЗГВ-103М на ОАО «Завод горного воска» и изучении его эксплуатационных характеристик. Соискатель самостоятельно разработал план диссертационной работы, пути и методы достижения цели и поставленных задач, направления выполнения экспериментальных исследований и сформулировал основные выводы и рекомендаций, а также подготовил публикации результатов исследований.

**Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов.** Первый кластер конференций ChemWasteChem (Санкт-Петербург, 2010 г.); Международная научно-техническая конференция «Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов» (Минск, 2015 г.); Международная научная конференция молодых ученых «Молодежь в науке - 2016» (Минск, 2016 г.); IV Республиканская научно-техническая конференция молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования» (Гомель, 2016 г.); II Международная научно-техническая конференция «Леса России: политика, промышленность, наука, образование» (Санкт-Петербург, 2017 г.); Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2017) (Гомель, 2017 г.); International conference «Renewable resources: chemistry, technology, medicine» (RR 2017) (Санкт-Петербург, 2017 г.); III Международная научно-техническая конференция «Леса России: политика, промышленность, наука, образование» (Санкт-Петербург, 2018 г.); I Всероссийская научная конференция с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум» (Улан-Удэ, 2018 г.); XXXI Международная научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии «Реактив-2018» (Минск, 2018 г.); V Республиканская научно-техническая конференция молодых ученых «Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования» (Гомель, 2018 г.); Международная научно-техническая конференция молодых ученых «Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности» (Могилев, 2018 г.); XV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2018 г.); IV Международная научно-техническая конференция «Леса России: политика, промышленность, наука, образование» (Санкт-Петербург, 2019 г.); Международная научно-техническая конференция «Полимерные компози-

ты и трибология» (Поликомтриб-2019) (Гомель, 2019 г.); XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 2019 г.).

В лабораторных условиях наработаны экспериментальные партии:

- канифолетерпеномалеиновых аддуктов как отвердителя эпоксидных композиций горячего отверждения в количестве 20 кг;
- эпоксидной композиции горячего отверждения как базового состава для изготовления экспериментальной партии препрега в количестве 50 кг.

Разработанная технология модельного состава ЗГВ-103М нашла практическое применение на производственных площадях ОАО «Завод горного воска» (г. п. Свислочь, Республика Беларусь). Опытная партия модельного состава марки ЗГВ-103М для точного литья реализована на предприятия Российской Федерации на сумму эквивалентную 7 910,75 долларам США.

**Опубликование результатов диссертации.** По теме диссертации опубликована 31 научная работа (общим объемом 12,8 авторских листа), из них 7 статей в рецензируемых научных журналах, включенных в Перечень ВАК НАН Беларуси, и иностранных научных изданиях, 6 статей в других научных журналах, 8 материалов и 7 тезисов докладов международных и республиканских конференций и 3 патента на изобретения.

**Структура и объём диссертации.** Диссертационная работа включает оглавление (3 с.), перечень условных обозначений (1 с.), введение (1 с.), общую характеристику работы (5 с.), 5 глав (108 с.), заключение (2 с.), библиографический список (24 с.) и 15 приложений (135 с.). Содержание работы изложено на 145 страницах машинописного текста. Работа содержит 34 таблицы (18 с.), 30 рисунков (22 с.), библиографический список, состоящий из 202 использованных источников (19 с.) и 31 публикации соискателя (5 с.).

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Первая глава** посвящена анализу отечественных и зарубежных литературных и патентных источников по получению, исследованию и применению известных продуктов переработки вторичного терпеноидного сырья и композиционных составов на их основе. В обзоре широко освещен ряд наиболее востребованных, а именно: эпоксидных композиций горячего отверждения для защиты поверхности металлических изделий и составов повышенной теплоустойчивости для точного литья различными отраслями промышленности: машиностроением, приборостроением, кабельной, электротехнической, радиотехнической и другими. На основании анализа литературных данных сформулированы цель, задачи и основные направления исследований по теме диссертационной работы.

**Вторая глава** посвящена описанию использованных методов, оборудования и материалов, обоснованию выбора объектов исследования. Объектами исследова-

ния являются химически функционализированные терпеноидные продукты и композиционные составы на их основе. Химический состав и структуру основных компонентов и продуктов, полученных на их основе, определяли методами ГХ-МС (газовый хроматограф Agilent 7890A (США)), элементным (СНNS-анализатор VarioMicroCube Elementar (Германия)) и атомно-эмиссионным (спектрометр Vista PRO Varian (США)) анализами, ЯМР- (спектрометр AVANCE-500 (Германия)) и ИК-спектроскопии (спектрофотометр FTIR «Protege 460» с Фурье-преобразованием в области частот  $450\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ ), а также компьютерным моделированием (пакет квантово-химических программ GAMESS и неэмпирический метод ССП МО ЛКАО). Устойчивость к термоокислительной деструкции изучали на дериватографе фирмы MOM типа ОД-103 (Венгрия). Эксплуатационные свойства термоотверждаемых электроизоляционных лаков определяли согласно известных ГОСТ: прочность при ударе (ГОСТ 4765), адгезия (ГОСТ 31149), твердость (ГОСТ 5233). Для определения оптимальных значений количества исходных компонентов термоотверждаемой лаковой композиции была проведена оптимизация с использованием математического планирования эксперимента. Физико-механические характеристики составов повышенной теплоустойчивости для точного литья: предел прочности, теплоустойчивость, массовую долю золы, температуру каплепадения и линейную усадку – изучали по методикам приведенным в ТУ РБ 00203358.003-98. При использовании вышеизложенных методик относительная погрешность измерений, при испытании опытных образцов не превысила 2–6%.

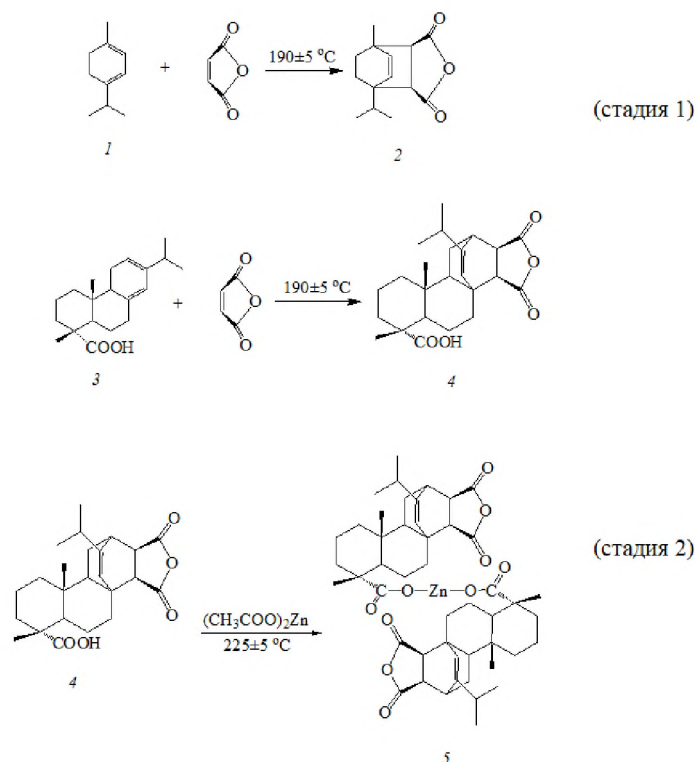
**Третья глава** посвящена разработке эпоксидных композиций горячего отверждения, полученных на основе новых функционализированных вторичных терпеноидных продуктов. Скипидарные растворы смоляных кислот, химически функционализированные 2,5-фурандионом, представляют собой многокомпонентные системы с активными группами: ангидридной и гидроксильной, которые позволяют использовать их в качестве отвердителей эпоксидных смол. Варьирование состава терпентина (содержание смоляных кислот и терпеновых углеводов) и количества, водимого модификатора, позволяет получать продукты с различными физико-химическими характеристиками, улучшая при этом потребительские свойства конечного продукта.

Однако следует отметить, что лаковые покрытия, изготовленные на основе данных соединений, обладают низкими физико-механическими свойствами, что ограничивает область их использования. Вследствие высокой твердости их целесообразно использовать для защиты поверхностей изделий, не подвергаемых механическим нагрузкам: эмальпроводам, печатным платам, конденсаторам, сопротивлениям, резисторам, транзисторам, заливочным компаундам и маслозащитным трубкам. С целью устранения этих недостатков принято решение химически функционализировать уксуснокислыми металлами (кальций, кобальт, марганец, медь, цинк) полученные отвердители. Уксуснокислые медь и кальций не вступают в реакцию с синтезированными аддуктами (необходимы бо-



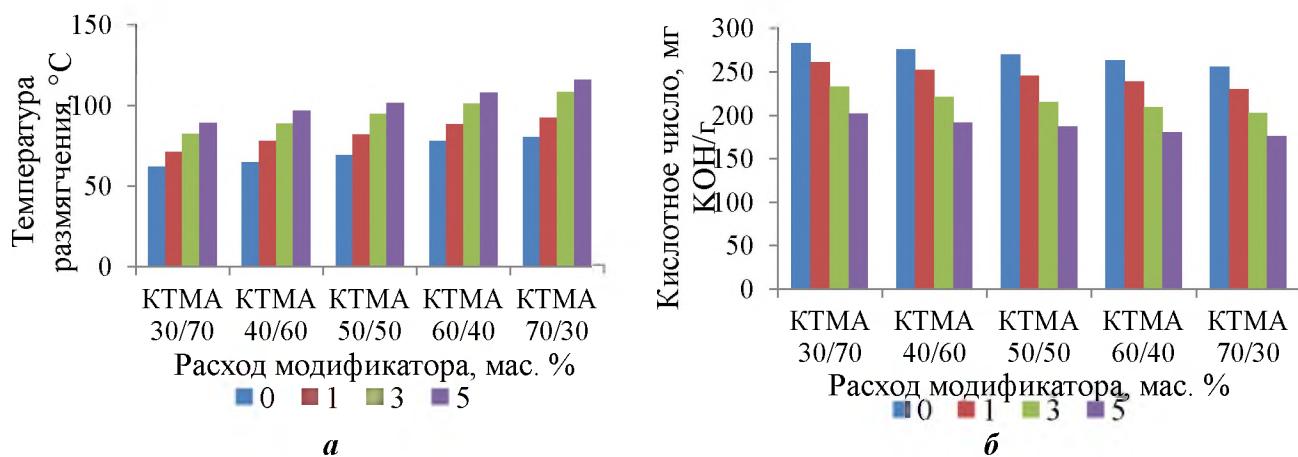
лее высокие температуры, что энергетически и экономически не целесообразно при промышленном производстве), марганец и кобальт – образуют высоковязкие трудно растворимые в органических растворителях (ацетон, этилацетат, ксилол, гексан, гептан (часто используемых при производстве лаков)) продукты. Перспективным является уксуснокислый цинк. Согласно литературных данных он позволяет получать лаковые покрытия с высокими физико-механическими свойствами. Содержание модификатора варьировали в пределах от 1,0 до 5,0 мас. %. Дальнейшее увеличение количества приводило к образованию вещества с высокой температурой плавления (около 250°C) и трудно растворимого в органических растворителях. В ходе проведения исследований были установлены технологические режимы полного химического функционалирования путем контроля кислотного числа (КЧ) и температуры размягчения ( $T_p$ ): температура синтеза  $225 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 5–6 ч. Изменение количества модификатора не повлияло на режимы синтеза.

Химическое функционалирование канифолетерпеномалеиновых аддуктов (КТМА) различного состава от 30 : 70 до 70 : 30 мас. % КТМА<sub>30/70</sub> – КТМА<sub>70/30</sub> уксуснокислым цинком (рисунок 1) в количестве от 1,0 до 5,0 мас. % привело к повышению  $T_p$  на 25–35°C и снижению КЧ на 80–85 мг КОН/г полученных продуктов (рисунок 2), что объясняется уменьшением содержания в них малеопимаровой и смоляных кислот, не реагирующих с 2,5-фурандионом в результате образования цинковых солей.



**1 –  $\alpha$ -терпинен; 2 – аддукт  $\alpha$ -терпинена; 3 – левопимаровая кислота;  
4 – малеопимаровая кислота; 5 – цинковая соль малеопимаровой кислоты**

**Рисунок 1. – Схема синтеза функционализированных канифолетерпеномалеиновых аддуктов**

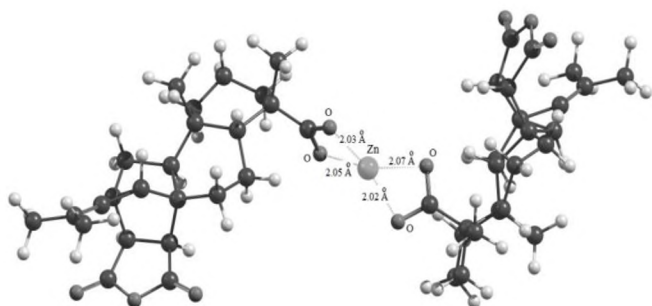


*a* – температура размягчения (°С); *б* – кислотное число (мг КОН/г)

**Рисунок 2. – Зависимость изменения физико-химических свойств канифолетерпеномалеиновых аддуктов при варьировании расхода уксуснокислого цинка от 1,0 до 5,0 мас. % при 225±5°С в течение 6 ч**

Таким образом, использование в качестве модификатора канифолетерпено-малеиновых аддуктов уксуснокислого цинка в количестве от 1,0 до 5,0 мас. % привело к повышению температуры размягчения на 25–35°С (для КТМА<sub>30/70</sub> с 62,1 до 89,1°С, КТМА<sub>40/60</sub> с 64,7 до 96,8°С, КТМА<sub>50/50</sub> с 69,3 до 101,6°С, КТМА<sub>60/40</sub> с 78,1 до 107,9°С и КТМА<sub>70/30</sub> с 80,3 до 115,9°С), и снижению кислотного числа на 80–85 мг КОН/г (для КТМА<sub>30/70</sub> с 283,51 до 201,7 мг КОН/г, КТМА<sub>40/60</sub> с 275,9 до 191,8 мг КОН/г, КТМА<sub>50/50</sub> с 270,2 до 187,3 мг КОН/г, КТМА<sub>60/40</sub> с 263,8 до 180,6 мг КОН/г и КТМА<sub>70/30</sub> с 256,3 до 176,3 мг КОН/г) полученных продуктов, что обусловлено изменением компонентного состава синтезируемых соединений. Варьирование состава терпентина и количества вводимого модификатора делает возможным получение аддуктов с различными физико-химическими и физико-механическими свойствами, улучшая при этом потребительские свойства конечных продуктов, что обусловлено количеством аддуктов терпеновых углеводов, малеопимаровой и смоляных кислот, не содержащих двойные сопряженные связи.

Аддукты являются сложными многокомпонентными системами, с этой целью проведены исследования структуры основных индивидуальных компонентов (малеопимаровая кислота (МПК), аддукт  $\alpha$ -терпинена) с использованием методов: ГХ-МС-, элементного и атомно-эмиссионного анализов, ЯМР- и ИК-спектроскопии, а также компьютерного моделирования. Уксуснокислый цинк при выбранных условиях с аддуктом  $\alpha$ -терпинена не взаимодействуют, что доказано методом ЯМР-спектроскопии. На зарегистрированных спектрах обнаружены химические сдвиги характерные для модификатора. В результате взаимодействия МПК с уксуснокислым цинком наблюдается химическая трансформация при С-18, а ангидридное кольцо не затронуто. Для подтверждения установленной структуры синтезированной соли был проведен элементный анализ. Найдено, %, С 66,63; Н 7,19; О 18,38; Zn 7,8 - С<sub>48</sub>Н<sub>62</sub>О<sub>10</sub>Zn. Вычислено, %, С 66,70; Н 7,23; О 18,51;



**Рисунок 3. – Энергетически выгодная структура продукта взаимодействия малеопимаровой кислоты с ацетатом цинка**

Zn 7,56. Наличие цинка было доказано методом атомно-эмиссионной спектроскопии на индуктивно-связанной плазме. В ИК спектре синтезированного продукта обнаружены полосы поглощения характерные для  $\text{-C=O}$  групп:  $1697$  и  $1558 \text{ см}^{-1}$ . Это позволило сделать вывод о том, что реакция идет по карбоксильной группе при С-18.

На основании полученных результатов построена компьютерная

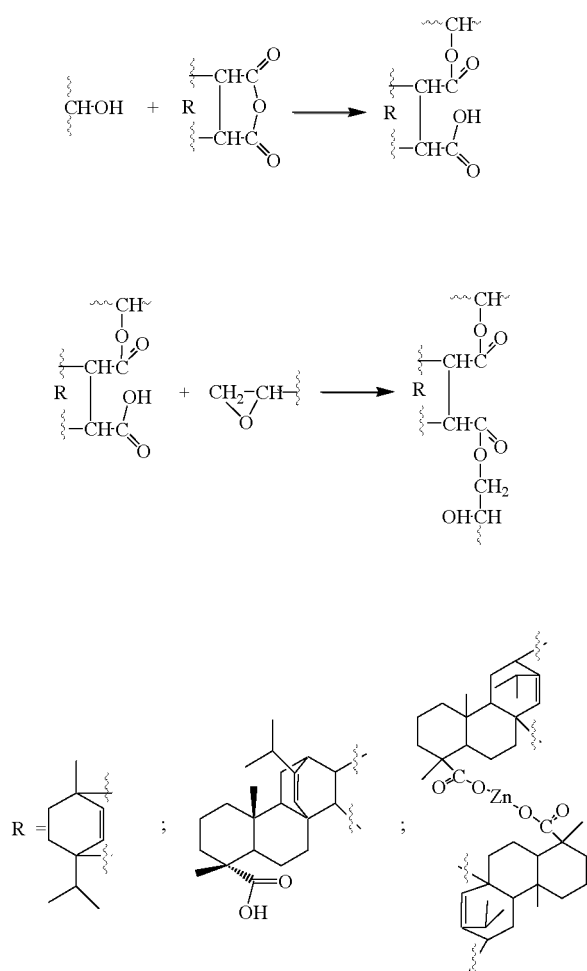
модель наиболее вероятной структуры синтезированного соединения и проведена полная градиентная оптимизация координат всех атомов системы до достижения минимума на поверхности потенциальной энергии (рисунок 3). Из расчетов следует, что атом цинка локализуется в некотором «середином» состоянии между четырьмя атомами кислорода при атомах С-18 и С-18', при этом расстояния Zn-O согласуются со значением суммы ионных радиусов цинка и кислорода –  $2,06 \text{ \AA}$ . Рассчитанные значения величин порядков связи, характеризующие силу каждой связи, указывают на то, что атом цинка одинаково связан со всеми атомами кислорода в указанной структуре.

Таким образом, на основании полученных данных ЯМР-спектроскопии можно утверждать, что химическая трансформация в результате взаимодействия МПК с уксуснокислым цинком наблюдается при С-18, ангидридное кольцо не затронуто, а аддукт  $\alpha$ -терпинена не вступает в реакцию. ИК- и атомно-эмиссионной спектроскопия, элементный анализ и компьютерное моделирование методом квантовой химии подтверждают структуру синтезированного продукта.

На основании полученных результатов разработана техническая документация на производство терпеноидномалеиновых и химически функционазированных канифолетерпеномалеиновых аддуктов.

Процесс отверждения эпоксидной смолы вторичными терпеноидными аддуктами является химическим функционализированием, которое заключается в направленном изменении свойств полимеров путем проведения взаимодействий их макромолекул с низко- или высокомолекулярными веществами – модификаторами.

Процесс отверждения (рисунок 4) в общем случае можно разделить на две стадии. На первой стадии происходит увеличение размеров разветвленных макромолекул, но отсутствует единая сетка, охватывающая весь объем материала. На второй стадии такая сетка формируется в процессе полимеризации. Происходит потеря текучести (гелеобразование, желатинизация, полимеризация, отверждение и т. д.) и образуется жесткая трехмерная матрица.



**Рисунок 4. – Схема взаимодействия эпоксидной смолы и вторичных терпеноидных продуктов**

ной группой аддуктов терпеновых углеводов, малеопимаровой кислоты и цинковой соли малеопимаровой кислоты и т. д. В результате реакций образуется твердая трехмерная матрица лакового покрытия.

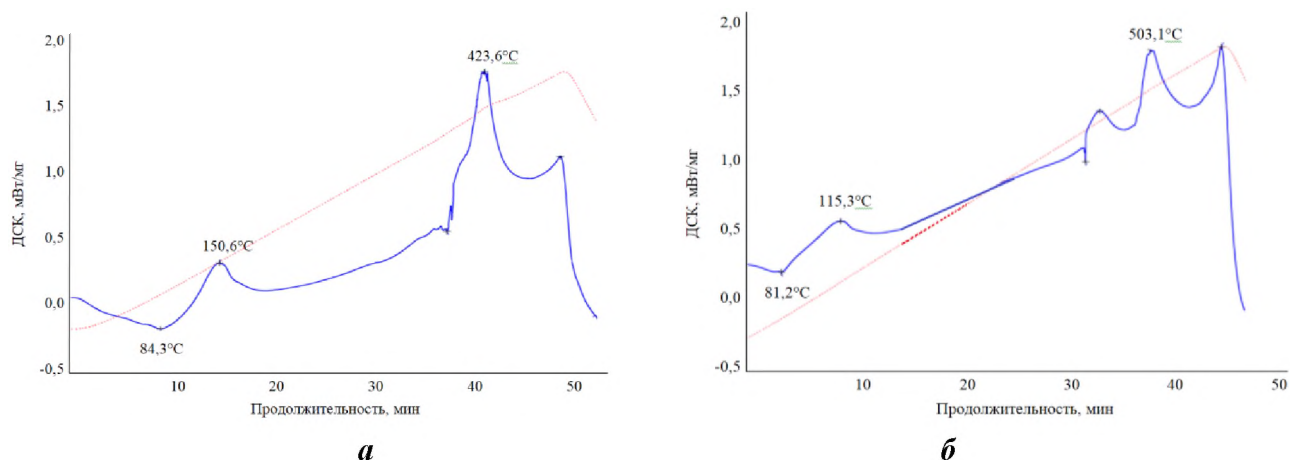
С использованием синтезированных продуктов изготовлены эпоксидные композиции горячего отверждения. Время и температура формирования лакового покрытия установлены методом дифференциальной сканирующей калориметрии. При температуре 84,3°C начинается процесс закипания композиции, что подтверждается вспучиванием образца, зафиксированным в конце измерения. Максимальная скорость полимеризации соответствует температуре 150,6°C в течение 15 мин – для канифолетерпеномалеиновых аддуктов (рисунок 5, а) и 115,3°C в течение 10 мин – для химически функционализированных канифолетерпеномалеиновых аддуктов (рисунок 5, б). Результаты подтверждены ИК-спектроскопией и гостированными данными.

Для разрабатываемых эпоксидных композиций характерно горячее отверждение. Взаимодействие эпоксидного олигомера и катализатора полимеризации на основе новых вторичных терпеноидных продуктов протекает в две стадии (на примере цинковой соли малеопимаровой кислоты):

– стадия 1 – функциональная группа ангидридного типа функционализированного канифолетерпеномалеинового аддукта реагирует с гидроксильной группой эпоксидного олигомера, при этом раскрывается ангидридное кольцо, и образуется реакционноспособная карбоксильная группа (рисунок 4);

– стадия 2 – образовавшаяся карбоксильная группа содействует раскрытию эпоксидного кольца молекулы полимерной смолы, что приводит к образованию новой гидроксильной группы (рисунок 4).

Вновь образовавшаяся гидроксильная группа взаимодействует с ангидридной



**Рисунок 5. – Кривая ДСК эпоксидной композиции горячего отверждения на основе канифолетерпеномалеиновых (а) и химически функционализированных канифолетерпеномалеиновых (б) аддуктов**

Химическое функционализирование аддуктов уксуснокислым цинком привело к росту физико-механических характеристик лаковых покрытий (таблица 1).

**Таблица 1. – Сравнение физико-механических свойств лаковых покрытий, полученных с использованием опытных синтезированных образцов КТМА и МКТМА**

Наименование образца	Адгезия, балл	Твердость, усл. ед.	Прочность при ударе, см
КТМА	2–3	0,6	20
МКТМА	1	0,4	≥100

Полученные результаты (таблица 1) позволили сделать вывод, что химическое функционализирование позволило получить лаковые покрытия с повышенными физико-механическими характеристиками: прочность при ударе увеличивается в 5 раз, твердость – в 2 раза и адгезия – до 1 балла. При этом произошло снижение температуры на 25% (с 150 до 115°C) и времени полимеризации на 50% (с 15 до 10 мин.). Это обусловлено наличием ионов металла – цинка. Для всех лаковых покрытий, полученных с использованием синтезированных КТМА и МКТМА один из эксплуатационных показателей – удельное объемное электрическое сопротивление – больше  $10^{13}$  Ом·см.

Перспективность композиций подтверждена проведением сравнительного анализа физико-механических свойств лаковых покрытий, полученных с использованием известного отвердителя ИЗО-ТГФА и опытных синтезированных образцов (таблица 2).

Проанализировав данные таблицы 2 можно сделать вывод, что эпоксидные смолы отвержденные опытными отвердителями КТМА<sub>50/50</sub> и МКТМА<sub>50/50</sub> обладают более высокой твердостью, прочностью при ударе и адгезией.

Таблица 2. – Сравнение физико-механических свойств лаковых покрытий, полученных с использованием ИЗО-ТГФА и опытных синтезированных образцов КТМА и МКТМА

Состав	Адгезия, балл	Твердость, отн. ед		Прочность при ударе, см	
		2 ч	2 сут.	2 ч	2 сут.
ЭД-20					
ИЗО-ТГФА	3	0,167	0,260	<10	<10
КТМА <sub>50/50</sub>	1	0,706	0,718	25	25
KER828					
ИЗО-ТГФА	3	0,174	0,248	10	10
КТМА <sub>50/50</sub>	1	0,708	0,720	25	25
Этал 245					
ИЗО-ТГФА	2	0,174	0,333	10	15
КТМА <sub>50/50</sub>	1	0,705	0,716	30	30
ЭД-20					
ИЗО-ТГФА	3	0,167	0,260	<10	<10
МКТМА <sub>50/50</sub>	1	0,423	0,431	>100	>100
KER828					
ИЗО-ТГФА	3	0,174	0,248	10	10
МКТМА <sub>50/50</sub>	1	0,424	0,437	>100	>100
Этал 245					
ИЗО-ТГФА	2	0,174	0,333	10	15
МКТМА <sub>50/50</sub>	1	0,423	0,438	100	100

На основе экспериментальных данных разработана эпоксидная композиция горячего отверждения ЛА-7 на основе КТМА<sub>50/50</sub>, химически функционализированного 3,0 мас. % уксуснокислым цинком при 225±5°С в течение 5–6 ч. Полученные данные позволили рекомендовать использовать термоотверждаемый лак ЛА-7 для защиты металлических изделий для машиностроительной, радио- и электротехнической промышленности.

Выпуск лабораторных партий эпоксидной композиции горячего отверждения осуществлялся согласно разработанных лабораторно-технологического и опытно-технологического регламентов на производство термоотверждаемой эпоксидной композиции ЛА-7.

Наработана опытная партия в количестве 50 кг и использована в качестве базового состава для изготовления экспериментального препрега.

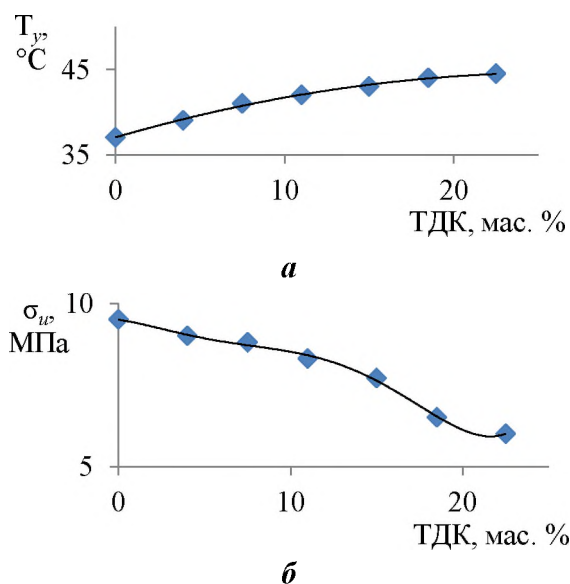
Таким образом, КТМА и МКТМА являются эффективными отвердителями эпоксидных смол и могут составить конкуренцию эпоксидным лакам для различных отраслей промышленности, поставляемым в Республику Беларусь.

Математическое планирование эксперимента позволило определить необходимые значения количества исходных компонентов термоотверждаемой лаковой композиции. Так, наилучшими (оптимальными) показателями физико-механических свойств лаковые покрытия обладают при сочетании ускорителя 0,594 мас. % и отвердителя 2,135 мас. ч. и модификатора в отвердителе 5,0 мас. %. Представленные оптимальные расходные параметры легли в основу рекомендуемого технологического режима изготовления эпоксидной композиции горячего отверждения.

**Четвертая глава** посвящена разработке состава повышенной теплоустойчивости для точного литья, полученного с использованием функционализированной канифоли. Согласно литературным данным канифоль выполняет функцию пластифицирующей добавки. Однако составы на ее основе имеют низкие физико-механические характеристики. С целью повышения, которых впервые нами использованы алканоламиновые соли диспропорционированной канифоли (ДК). Они позволили снизить коррозионное воздействие на пресс-форму по причине низкого значения КЧ (2–4 мг КОН/г) и  $T_p$  (11–15°C), а также увеличить количество циклов использования состава из-за повышенной устойчивости к термоокислительной деградации. В качестве образца для сравнения использован промышленный состав для точного литья ЗГВ-103 (ТУ РБ 00203358.003-98) (предел прочности  $\sigma_T = 5,5$  МПа; теплоустойчивость  $T_y = 38^\circ\text{C}$ ), выпускаемый на ОАО «Завод горного воска» (г. п. Свислочь). С использованием различного количества синтезированных алканоламиновых солей сосновой живичной (СЖК) и диспропорционированной канифоли были получены составы для точного литья. Их физико-механические характеристики изучены в научно-исследовательских лабораториях БГТУ и ОАО «Завод горного воска». Для этого из экспериментальных составов, используя метод запрессовки под давлением при помощи гидравлического пресса, в пресс-формах были изготовлены образцы в виде брусков, которые были подвергнуты испытаниям. С увеличением молекулярной массы алканоламина, используемого для функционализации канифоли в процессе получения составов, наблюдаются снижение предела прочности и увеличение теплоустойчивости соответственно для СЖК и ДК:  $\sigma_T$ , МПа: 9,5–9,0 и 8,7–8,5;  $T_y$ , °C: 40–42 и 44–46. Как видно, составы, полученные с использованием алканоламиновых солей СЖК, обладают большей прочностью примерно на 15–20%, чем составы с алканоламиновыми солями ДК. Такое поведение в изменении свойств очевидно можно объяснить природой и физико-химическими свойствами алканоламиновых солей СЖК и ДК, которые в дальнейшем и определяют прочность и теплоустойчивость конечного продукта. Химическое функционализирование канифоли алканоламинами позволило повысить прочность разрабатываемого состава, по сравнению с промышленным аналогом ЗГВ-103, для СЖК на 40,5%, а для ДК – на 36%, теплоустойчивость на 7,5 и 18% соответственно. Это объясняется природой и физико-химическими свойствами алканоламиновых солей, которые в дальнейшем и определяют прочность и теплоустойчивость состава.

Ранее доказано, что наиболее высокой термостабильностью обладает триэтаноламиновая соль диспропорционированной канифоли. С целью повышения теплоустойчивости в состав для точного литья вводили данную соль в количестве от 0 до 22,5 мас. %. При этом соотношения компонентов: буроугольный воск, церезин, парафин и полиэтиленовый воск – были рассчитаны пропорционально рецептуре ЗГВ-103.



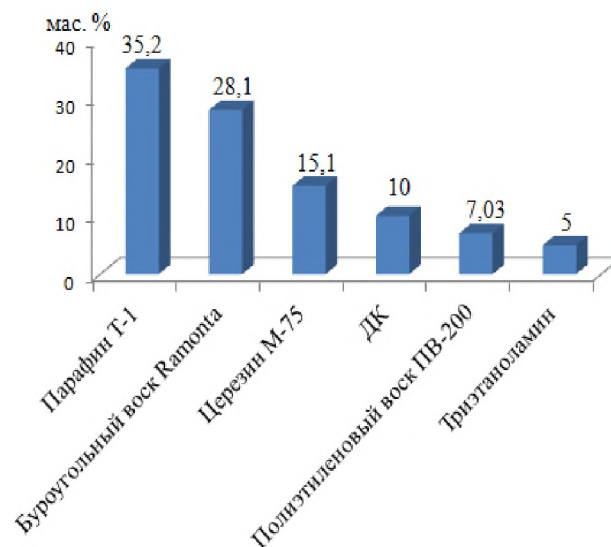


**Рисунок 6.** – Зависимость теплоустойчивости ( $T_y$ , °C) (а) и напряжения при изгибе ( $\sigma_u$ , МПа) (б) от количества триэтаноламиновой соли диспропорционированной канифоли (ТДК, мас. %)

техническое название полученного продукта ЗГВ-103М. На основании проведенных исследований была разработана рецептура состава (рисунок 7) повышенной теплоустойчивости для точного литья, которая внедрена на производственных площадях ОАО «Завод горного воска» (г. п. Свислочь, Республика Беларусь).

**Пятая глава** посвящена опытно-промышленным испытаниям технологий композиционных составов на основе новых функционализированных вторичных терпеноидных продуктов. Экспериментальные данные позволили предложить два новых направления использования сосновой живицы: первое – разработка технологии эпоксидных композиций горячего отверждения на основе новых функционализированных уксуснокислым цинком КТМА, полученных с использованием терпентина; второе – разработка технологии состава повышенной теплоустойчивости для точного литья на основе функционализированной канифоли. Технология эпоксидных композиций горячего отверждения нашла практическое применение при выполнении отдельного проекта научных исследований Национальной академии наук Беларуси

**Зависимость физико-механических свойств конечного продукта от количества вводимой алканоламиновой соли** приведены на рисунке 6. Как видно из данных рисунка 6, а, введение в рецептуру состава соли ТДК от 4,0 до 22,5 мас. % улучшает их физико-механические свойства. С увеличением введения соли ТДК увеличивается  $T_y$  с 38,0 до 44,0 °C. Однако при этом наблюдается снижение  $\sigma_u$  с 9,0 до 6,0 МПа (рисунок 6, б). Наиболее перспективными являются составы, содержащие 11,0–18,5 мас. % соли ТДК. По своим физико-механическим свойствам эти составы ( $\sigma_u$  6,5–8,5 МПа и  $T_y$  42,0–44,0 °C) превосходят состав ЗГВ-103.



**Рисунок 7.** – Рецептура опытной партии состава для точного литья марки ЗГВ-103М



«Разработка и исследование эксплуатационных свойств эпоксидной композиции для изготовления препрега».

Технология состава повышенной теплоустойчивости для точного литья марки ЗГВ-103М внедрена на ОАО «Завод горного воска» (г.п. Свислочь, Республика Беларусь), а состав является одним из выпускаемых продуктов. Произведенные на ОАО «Завод горного воска» (Республика Беларусь) партии модельного состава (3,0 т) для точного литья реализованы на предприятия Российской Федерации на сумму эквивалентную 7 910,75 долларов США.

Таким образом, разработанные продукты являются перспективным химическим сырьем для синтеза новых функциональных соединений с комплексом полезных свойств для создания на их основе высокоэффективных и практически важных композиционных составов целевого назначения. Разработанные новые направления использования функционализированной канифоли расширяют диапазон ее применения в различных отраслях промышленности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые установлены закономерности влияния природы модификатора (алифатических аминоспиртов и уксуснокислых солей металлов) и условий технологических режимов (температура 110–225°C, продолжительность 1–9 ч) на физико-химические (температуру размягчения и каплепадения, кислотное число) и физико-механические (механическую прочность, усадку, теплоустойчивость) свойства, позволяющие разработать технологии химического функционалирования канифоли и канифолетерпеномалеиновых аддуктов, а именно: эпоксидные композиции горячего отверждения для защиты металлических изделий и составы повышенной теплоустойчивости для точного литья моделей [2, 3, 7, 9, 10, 15, 17, 20, 22, 23, 25].

2. Установлена и подтверждена структура основных компонентов функционализированных уксуснокислым цинком (1,0–5,0 мас. %, при 225±5°C в течение 5–6 ч) канифолетерпеномалеиновых аддуктов, содержащих смоляные кислоты и терпеновые углеводороды в соотношении от 30 : 70 до 70 : 30 мас. % [5–7, 14, 17, 26].

3. Разработана технология эпоксидной композиции горячего отверждения для покрытия медных поверхностей, полученной с использованием канифолетерпеномалеинового аддукта, содержащего смоляные кислоты и терпеновые углеводороды в соотношении 50 : 50 мас. %, химически функционализированного уксуснокислым цинком (3,0 мас. %) при 225±5°C в течение 5–6 ч, и эпоксидных олигомеров различной молекулярной массы (390–700) в соотношении 2 : 3 мас. ч., обеспечивающую при температуре отверждения 115±5°C повышение физико-механических свойств лаковых покрытий: прочности при ударе до 100 см и адгезии до 1 балла [1, 4, 7, 11, 13, 16, 18, 19, 20, 24, 27, 31].

4. Разработана технология состава для точного литья моделей, обладающего повышенной теплоустойчивостью (на 15%), механической прочностью (на 45%) в сравнении с промышленным составом марки ЗГВ-103 для литья металлических изделий сложной геометрической конфигурации, отличающегося от лучших аналогов тем, что кроме полиэтиленового и буроугольного воска, парафина, церезина дополнительно содержит термостабильную триэтаноламиновую соль (15,0 мас. %) на основе диспропорционированной канифоли [7, 8, 12, 20, 25, 28, 29, 30].

## **2 Рекомендации по практическому использованию результатов**

Впервые разработанные технологии обеспечивают получение:

- эффективных функционализированных канифолетерпеномалеинового аддукта состава 50 : 50 мас. % уксуснокислым цинком (3,0 мас. %) и диспропорционированной канифоли триэтаноламином, которые по своим физико-химическим свойствам превосходят сосновую канифоль и являются более перспективным сырьем для получения продуктов, обладающих комплексом полезных свойств [2, 7];
- эпоксидной композиции горячего отверждения марки ЛА-7 для покрытия медных поверхностей для машиностроительной, радио- и электротехнической промышленности [7, 31];
- состава для точного литья изделий сложной геометрической конфигурации повышенной теплоустойчивости марки ЗГВ-103М [7, 29, 30].

В лабораторных условиях наработаны экспериментальные партии:

- канифолетерпеномалеиновых аддуктов как отвердителя эпоксидных композиций горячего отверждения в количестве 20 кг;
- эпоксидной композиции горячего отверждения как базового состава для изготовления экспериментальной партии препрега в количестве 50 кг.

Разработанная технология модельного состава ЗГВ-103М нашла практическое применение на производственных площадях ОАО «Завод горного воска» (г. п. Свислочь, Республика Беларусь). Опытная партия модельного состава марки ЗГВ-103М для точного литья реализована на предприятия Российской Федерации на сумму эквивалентную 7 910,75 долларам США.

**СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ СОИСКАТЕЛЯ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ****Статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в Перечень ВАК  
НАН Беларуси, и иностранных научных изданиях**

1. Использование эпоксидных смол в термоотверждаемых композициях (Обзор) / Н. Р. Прокопчук, А. Ю. Ключев, Н. Г. Козлов, И. А. Латышевич // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2016. – № 4 (186). – С. 87–99.

2. Получение, исследование состава и применение терпеноидномалеиновых аддуктов / И. А. Латышевич, А. Ю. Ключев, Н. Г. Козлов, Н. Р. Прокопчук, М. М. Огородникова // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2017. – Вып. 221. – С. 294–308.

3. Получение и применение maleиновых аддуктов на основе терпентина / А. Ю. Ключев, Н. Р. Прокопчук, И. А. Латышевич, Е. И. Гапанькова, Н. Г. Козлов // Полимерные материалы и технологии. – 2018. – № 1. – Т. 4. – С. 75–81.

4. Термоотверждаемые композиции на основе модифицированного терпеноидного сырья / А. Ю. Ключев, Р. Г. Шляшинский, А. Е. Израилев, Д. И. Белый, Н. Р. Прокопчук, И. А. Латышевич, Е. И. Гапанькова, Н. Г. Козлов // Полимерные материалы и технологии. – 2018. – № 2. – Т. 4. – С. 91–96.

5. Исследование состава природной смолы методом ЯМР-спектроскопии / Е. Д. Скаковский, Л. Ю. Тычинская, А. Ю. Ключев, Н. Р. Прокопчук, И. А. Латышевич, Е. И. Гапанькова, Н. Г. Козлов // Полимерные материалы и технологии. – 2018. – № 3. – Т. 4. – С. 84–88.

6. Структура основных компонентов модифицированных терпеноидномалеиновых аддуктов / И. А. Латышевич, Е. И. Гапанькова, А. Ю. Ключева, Н. Г. Козлова, А. В. Барановский, Т. В. Безъязычная // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. – 2019. – Вып. 226. – С. 171–184.

7. Новые направления переработки и использования сосновой живицы / А. Ю. Ключев, И. А. Латышевич, Н. Р. Прокопчук, Е. И. Гапанькова, Н. Г. Козлов // Полимерные материалы и технологии. – 2019. – Т. 5. – № 2. – С. 68–77.

**Статьи в других научных журналах**

8. Модельные составы для точного литья / Н. Р. Прокопчук, Н. Д. Горщарик, А. Ю. Ключев, Н. Г. Козлов, Е. И. Рожкова, И. А. Латышевич, Н. А. Бакович // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 4. – С. 122–128.

9. Получение, свойства и применение терпеноидномалеиновых аддуктов / А. Ю. Ключев, Н. Г. Козлов, Н. Р. Прокопчук, Е. Д. Скаковский, И. А. Латышевич // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2016. – № 4 – С. 110–120.

10. Получение, свойства и применение терпеноидномалеиновых аддуктов (окончание) / А. Ю. Ключев, Н. Г. Козлов, Н. Р. Прокопчук, Е. Д. Скаковский, И. А. Латышевич // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. - №1 – С. 109–128.

11. Свойства лаковых покрытий на основе модифицированных терпеномалеиновых смол / И. А. Латышевич, Н. Р. Прокопчук, А. Ю. Ключев, Н. Г. Козлов // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. - №3 – С. 110–114.

12. Разработка и исследование свойств модельных составов для точного литья, полученных с использованием модифицированной канифоли / А. Ю. Ключев, Н. Р. Прокопчук, Е. И. Рожкова, Н. Г. Козлов, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский, Е. Д. Скаковский, Н. Д. Горшарик, И. А. Латышевич // Сб. науч. тр. / Ин-т физ.-органич. химии НАН Беларусі. – Минск, 2014. – Вып. 4. – С. 395–432.

13. Латышевич, И. А. Перспективные отвердители эпоксидных смол на основе лесохимического сырья / И. А. Латышевич // Промышленные покрытия. – 2018. – № 5–6. – С. 54–59.

### **Материалы конференций**

14. Исследование состава терпеноидномалеиновых аддуктов / А. Ю. Ключев, Е. Д. Скаковский, Н. Г. Козлов, Н. Р. Прокопчук, Н. Д. Горшарик, И. А. Латышевич, М. М. Огородникова // Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов : междунар. науч.-техн. конф. : мат. докл., Минск, 18–20 ноября. 2015 г. / Бел. гос. техн. ун-т ; редкол. : И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2015. – С. 393–397.

15. Разработка и исследование возможности использования диспропорционированной канифоли в модельных составах для точного литья / И. А. Латышевич, Н. Р. Прокопчук, Н. Д. Горшарик, А. Ю. Ключев, Н. Г. Козлов // Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов : междунар. науч.-техн. конф. : мат. докл., Минск, 18–20 ноября. 2015 г. / Бел. гос. техн. ун-т ; редкол. : И. М. Жарский [и др.]. – Минск, 2015. – С. 397–401.

16. Исследование свойств лаковых покрытий, полученных с использованием модифицированных терпеномалеиновых смол / И. А. Латышевич, Н. Р. Прокопчук, А. Ю. Ключев, Н. Г. Козлов // Молодежь в науке – 2016 : материалы Одиннадцатой междунар. науч. конф. молодых ученых, Минск, 22–25 ноября 2016 г. / Национальная академия наук Беларусі; редкол. : А. И. Иванец [и др.]. – Минск, 2016. – С. 355.

17. Получение и исследование состава терпеноидномалеиновых аддуктов / И. А. Латышевич, А. Ю. Ключев, Е. Д. Скаковский, Н. Г. Козлов, Н. Р. Прокопчук, М. М. Огородникова // Леса России: политика, промышленность, наука, образование :

материалы II Междунар. науч.-техн. конф., Санкт-Петербург, 24–26 мая 2017 г. : в 3 т. / СПбГЛТУ ; редкол. : В. М. Гедьо [и др.]. – Санкт-Петербург, 2017. – Т. 3. – С. 170–172.

18. Разработка термоотверждаемых композиций с использованием модифицированных терпеноидномалеиновых аддуктов / И. А. Латышевич, А. Ю. Клюев, Н. Г. Козлов, Н. Р. Прокопчук, Е. И. Гапанькова // Леса России: политика, промышленность, наука, образование : материалы III Междунар. науч.-техн. конф., Санкт-Петербург, 23-24 мая 2018 г. : в 2 т. / СПбГЛТУ ; редкол. : В. М. Гедьо [и др.]. – Санкт-Петербург, 2018. – Т. 2. – С. 98–100.

19. Латышевич, И. А. Влияние модификаторов на отвердительную способность канифолетерпеномалеинового аддукта. / И. А. Латышевич // Физико-химия и технология неорганических материалов : материалы XV Рос. ежегод. конф. молодых научных сотрудников и аспирантов, Москва, 16–19 октября 2018 г. / Российская академия наук. – Москва, 2018. – С. 548–549.

20. Латышевич, И. А. Вторичные терпеноидные продукты – перспективные отвердители эпоксидных смол / И. А. Латышевич, Е. И. Гапанькова // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности : материалы междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, Могилев, 25–26 октября 2018 г. / Белор.-рос. ун-т. ; редкол. : И. С. Сазонов [и др.]. – Могилев, 2018. – С. 75.

21. Новые направления переработки и использования сосновой живицы / И. А. Латышевич, А. Ю. Клюев, Н. Р. Прокопчук, Е. И. Гапанькова, Н. Г. Козлов // Леса России: политика, промышленность, наука, образование : материалы IV Междунар. науч.-техн. конф., Санкт-Петербург, 22–24 мая 2019 г. / СПбГЛТУ ; редкол. : В. М. Гедьо [и др.]. – Санкт-Петербург, 2019. – С. 299–301.

### **Тезисы докладов**

22. Получение, исследование свойств и применение высокоэффективных заменителей канифоли / А. Ю. Клюев, Н. Г. Козлов, Е. Д. Скаковский, И. А. Степанова // Химия и полная переработка биомассы леса : первый кластер конференций ChemWasteChem, Санкт-Петербург, 14–18 июня 2010 г.: тез. докл. / РАН. – Санкт-Петербург, 2010. – С. 47–48.

23. Терпеноидномалеиновые аддукты как заменители живичной канифоли / И. А. Латышевич, А. Ю. Клюев, Н. Г. Козлов, Е. Д. Скаковский, Н. Р. Прокопчук // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования : IV Республ. науч.-техн. конф. молодых ученых, Гомель, 10–12 ноября 2016 г. : тез. докл. / ИММС НАН БЕЛАРУСИ ; ред. В. В. Шевченко. – Гомель, 2016 г. – С. 25–26.

24. Исследование полноты отверждения эпоксидных смол терпеноидномалеиновыми аддуктами методом ИК-спектроскопии / И. А. Латышевич, Г. Н. Лысенко, Н. Р. Прокопчука, А. Ю. Клюев, Н. Г. Козлов // Полимерные композиты и триболо-

гия (Поликомтриб-2017) : Междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 27–30 июня 2017 г. : тез. докл. / ИММС НАН БЕЛАРУСИ ; ред. В. Н. Адери́ха. – Гомель, 2017 г. – С. 76.

25. The effect of alkanolamine salts of disproportionated rosin on the operational properties of model compositions for precision casting / I. A. Latyshevich, A. Yu. Klyuev, N. R. Prokopchuk, N. G. Kozlov / RENEWABLE RESOURCES: CHEMISTRY, TECHNOLOGY, MEDICINE (RR 2017) : international conference, Saint Peterburg, Russia, September 18–22, 2017 : abstracts of the scientific conference. – Saint Peterburg, 2017. – С. 56–57.

26. Структура модифицированных ацетатами металлов канифолетерпеномалеиновых аддуктов / И. А. Латышевич, Е. И. Гапанькова, А. Ю. Клюев, Н. Г. Козлов, А. В. Барановский // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии «Реактив-2018»: XXXI Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 2–4 октября 2018 г. : тез. докл. / ИХНМ НАН БЕЛАРУСИ ; ред. : В. Е. Агабеков. – Минск, 2018 г. – С. 28.

27. Модифицированные терпеноидномалеиновые аддукты – перспективные отвердители эпоксидных смол / И. А. Латышевич, Е. И. Гапанькова, А. Ю. Клюев, Н. Г. Козлов // Полимерные композиты и трибология (Поликомтриб-2019) : Междунар. науч.-техн. конф., Гомель, 25–28 июня 2019 г. : тез. докл. / ИММС НАН БЕЛАРУСИ ; ред. В. Н. Адери́ха. – Гомель, 2019 г. – С. 76.

28. Латышевич, И. А. Новые модельные составы для точного литья / И. А. Латышевич, В. Н. Данишевский, А. Ю. Клюев, Н. Р. Прокопчук, Е. И. Гапанькова, Н. Г. Козлов // XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, 9–13 сент. 2019 г.: тез. докл. : в 6 т. / РАН. – Санкт-Петербург, 2019 г. – Т. 26. – С. 304.

### Патенты

29. Модельный состав для точного литья и способ его получения : пат. ВУ 18054 / Р. В. Титенкова, А. Ю. Клюев, Н. Р. Прокопчук, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский, В. Г. Константинов, Н. Г. Козлов, И. А. Латышевич. – Оpubл. 30.10.2013.

30. Модельный состав для точного литья и способ его получения : пат. 22719 ЕПВ / Р. В. Титенкова, А. Ю. Клюев, Н. Р. Прокопчук, В. В. Мулярчик, В. Н. Данишевский, В. Г. Константинов, Н. Г. Козлов, И. А. Латышевич. – Оpubл. 29.02.2016.

31. Термоотверждаемая композиция и способ ее получения : пат. ВУ 23516 / Н. Р. Прокопчук, О. О. Макаревич, А. Ю. Клюев, И. А. Латышевич, Е. И. Гапанькова. – Оpubл. 21.10.2021.

Композиционные составы с улучшенными эксплуатационными свойствами  
на основе функционализированных терпеноидных продуктов

**Ключевые слова:** канифоль, скипидар, канифолетерпеномалеиновый аддукт, эпоксидная композиция горячего отверждения, состав для точного литья.

**Цель работы:** разработка технологии композиционных составов с улучшенными физико-механическими свойствами на основе новых функционализированных терпеноидных продуктов.

**Методы исследования и аппаратура:** дифференциальная сканирующая калориметрия, газовая хромато-масс-, ЯМР- и ИК-спектроскопия, элементный анализ, физико-химические методы анализа промежуточных и целевых продуктов, приборы и оборудование для определения физико-механических, электроизоляционных и эксплуатационных свойств целевых продуктов.

**Полученные результаты и их новизна:** разработаны система управления технологическими процессами химического функционалирования реакционно-способных смоляных кислот с сопряженными двойными связями и терпеновых углеводородов с изомеризующимися связями и технологические режимы получения новых исходных канифолетерпеномалеиновых аддуктов на основе канифоли и скипидара, последовательно химически функционализированных 2,5-фурандионом и уксуснокислым цинком, что впервые позволило получить новые композиционные составы на их основе: эпоксидную композицию горячего отверждения ЛА-7, состав повышенной теплоустойчивости для точного литья марки ЗГВ-103М. Впервые разработаны технологии новых эффективных функциональных терпеноидных продуктов и практических важных композиционных составов на их основе.

**Степень использования:** результаты проведенных исследований по разработке эпоксидных композиций горячего отверждения нашли практическое применение при выполнении проекта научных исследований Национальной академии наук Беларуси «Разработка и исследование эксплуатационных свойств эпоксидной композиции для изготовления препрега».

Разработанная технология состава для точного литья марки ЗГВ-103М внедрена на ОАО «Завод горного воска» (г.п. Свислочь, Республика Беларусь). Партия состава для точного литья реализована на предприятия Российской Федерации на сумму эквивалентную 7 910,75 долларов США.

**Область применения:** предприятия машиностроения, радио-, электротехнической и лесохимической промышленности.

Кампазіцыйныя склады з палепшанымі эксплуатацыйнымі ўласцівасцямі на аснове функцыяналізаваных тэрпеноідных прадуктаў

**Ключавыя словы:** каніфоль, шкіпінар, каніфолетэрпенамалеінавы аддукт, эпаксідная кампазіцыя гарачага зацвярджэння, склад для дакладнага ліцця.

**Мэта працы:** распрацоўка тэхналогіі кампазіцыйных складаў з палепшанымі фізіка-механічнымі ўласцівасцямі на аснове новых функцыяналізаваных тэрпеноідных прадуктаў.

**Метады даследавання і апаратура:** дыферэнцыяльная сканавальная каларыметрыя, газавая храмата-масс-, ЯМР- і ІЧ-спектраскапія, элементны аналіз, фізіка-хімічныя метады аналізу прамежкавых і мэтавых прадуктаў, прыборы і абсталяванне для вызначэння фізіка-механічных, электраізаляцыйных і эксплуатацыйных уласцівасцяў мэтавых прадуктаў.

**Атрыманыя вынікі і іх навізна:** распрацаваны сістэма кіравання тэхналагічнымі працэсамі хімічнага функцыяналізавання реакцыйназдольных смаляных кіслот са спалучанымі падвойнымі сувязямі і тэрпенавых вуглевадародаў з ізамерызуючыміся сувязямі і тэхналагічныя рэжымы атрымання новых зыходных каніфолетэрпенамалеінавых аддуктаў на аснове каніфолі і шкіпінару, паслядоўна хімічна функцыяналізаваных 2,5-фурандыёнам і воцатнакіслым цынкам, што ўпершыню дазволіла атрымаць новыя кампазіцыйныя склады на іх аснове: эпаксідную кампазіцыю гарачага зацвярджэння ЛА-7, склад павышанай цеплаўстойлівасці для дакладнага ліцця маркі ЗГВ-103М. Упершыню распрацаваны тэхналогіі новых эфектыўных функцыянальных тэрпеноідных прадуктаў і практычна важных кампазіцыйных складаў на іх аснове.

**Ступень выкарыстання:** вынікі праведзенных даследаванняў па распрацоўцы эпаксідных кампазіцый гарачага зацвярджэння знайшлі практычнае прымяненне пры выкананні праекта навуковых даследаванняў Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі «Распрацоўка і даследаванне эксплуатацыйных уласцівасцяў эпаксіднай кампазіцыі для вырабу прэпрегаў».

Распрацаваная тэхналогія складу для дакладнага ліцця маркі ЗГВ-103М ўкаранёна на ААТ «Завод горнага воску» (г.п. Свіслач, Рэспубліка Беларусь). Партыя складу для дакладнага ліцця рэалізавана на прадпрыемствах Расійскай Федэрацыі на суму эквівалентную 7 910,75 далярам ЗША.

**Вобласць прымянення:** прадпрыемствы машынабудавання, радыё-, электратэхнічнай і лесахімічнай прамысловасці.



## SUMMARY

LATYSHEVICH Irina Alexandrovna

Composite compounds with improved performance properties based on functionalized terpenoid products

**Keywords:** rosin, turpentine, rosin-terpenomaleic adduct, hot curing epoxy composition, precision casting compound

**The purpose:** development of the technology of composite compositions with improved physical and mechanical properties based on new functionalized terpenoid products.

**Methods:** differential scanning calorimetry, gas chromatography with mass-spectrometry, NMR - and IR-spectroscopy, elemental analysis, physical-chemical methods for analysis of the intermediate and target products, devices and equipment for determination of physical-mechanical, electrical insulating and operational properties of the target products.

**The results and their novelty:** developed a process control system for the chemical functionalization of reactive resin acids with conjugated double bonds and terpene hydrocarbons with isomerizable bonds and technological modes for obtaining new initial rosin-terpenomaleic adducts based on rosin and turpentine, sequentially chemically functionalized with 2,5-furandione and zinc acetate, which for the first time made it possible to obtain new composite compositions based on them: LA-7 hot curing epoxy composition, ZGV-103M brand of increased heat resistance for precision casting. For the first time, technologies for new effective functional terpenoid products and practical important composite compositions based on them have been developed.

**Use category:** the results of the research on the development of thermosetting compositions have found practical application in the implementation of a separate research project of the National Academy of Sciences of Belarus «Development and study of the performance properties of an epoxy composition for the manufacture of prepreg».

The developed technology of the composition for precision casting brand ZGV-103M has been introduced at JSC "Mountain Wax Plant" (Svisloch, Republic of Belarus). A batch of composition for precision casting was sold to enterprises of the Russian Federation in the amount equivalent to USD 7,910,75.

**Field of application:** enterprises of mechanical engineering, radio, electrical and wood chemical industries.

*Научное издание*

**Латышевич Ирина Александровна**

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ СОСТАВЫ С УЛУЧШЕННЫМИ  
ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ  
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ТЕРПЕНОИДНЫХ ПРОДУКТОВ**

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук  
по специальности 05.21.03 – технология и оборудование химической переработки  
биомассы дерева; химия древесины

Ответственный за выпуск *И.А. Латышевич*

Подписано в печать 22.08.2022. Формат 60x84 1/16.

Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс». Печать ризографическая.

Усл. печ. л. 1,5. Уч.-изд.л. 1,6.

Тираж 70 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

Свидетельство и государственной регистрации издателя, изготовителя,

распространителя печатных изданий № 1/227 от 20.03.2014,

ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск