

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 23516

(13) С1

(46) 2021.10.30

(51) МПК

C 09D 5/08 (2006.01)

C 09D 155/04 (2006.01)

C 09D 163/02 (2006.01)

(54) КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ТЕРМОТВЕРЖДАЕМОГО ПОКРЫТИЯ И СПОСОБ ЕЕ ПОЛУЧЕНИЯ

(21) Номер заявки: а 20190381

(22) 2019.12.24

(43) 2021.08.30

(71) Заявители: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет"; Государственное научное учреждение "Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси" (ВУ)

(72) Авторы: Прокопчук Николай Романович; Макаревич Ольга Олеговна; Ключев Андрей Юрьевич; Латышевич Ирина Александровна; Гапанькова Елена Игоревна (ВУ)

(73) Патентообладатели: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет"; Государственное научное учреждение "Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси" (ВУ)

(56) RU 2017771 C1, 1994.

BY 1103 C1, 1996.

BY 16922 C1, 2013.

BY 3195 C1, 1999.

GB 729258, 1955.

US 4055576, 1977.

(57)

1. Композиция для отверждаемого при 120-160 °С покрытия, содержащая эпоксидную смолу с молекулярной массой 184-900, модифицированный аддукт и пластификатор, отличающаяся тем, что в качестве модифицированного аддукта содержит термостабильный канифолетерпеномалеиновый аддукт или его производные, полученные дополнительным модифицированием аддукта 1,0-5,0 мас. % ацетата цинка, марганца или кобальта или их смеси, при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

эпоксидная смола с молекулярной массой 184-900	30-95
термостабильный канифолетерпеномалеиновый аддукт или его производные	30-65
пластификатор	0,01-10,0.

2. Композиция для термоотверждаемого покрытия по п. 1, отличающаяся тем, что дополнительно содержит ускоритель отверждения в количестве 0,1-1,0 мас. ч.

3. Способ получения композиции для термоотверждаемого покрытия по п. 1, при котором в реактор загружают эпоксидную смолу, канифолетерпеномалеиновый аддукт или его производные, смесь нагревают при перемешивании до температуры 60-80 °С до получения однородного раствора и при необходимости добавляют ускоритель.

Изобретение относится к термоотверждаемым органорастворимым композициям (ТК) на основе терпеномалеиновых аддуктов (ТМА), растворителя и эпоксидных смол (ЭС), может быть использовано в качестве защиты изделий из металлических сплавов (эмаль-

ВУ 23516 С1 2021.10.30

проводов, печатных плат, электрических медных контактов, электродеталей/маслопроводящих трубок), в заливочных электроизоляционных компаундах, для склейки деревянных конструкций, склейки графитных и полимерных изделий, усиления прочности бетонных блоков и кирпичей и применяется в электротехнической, радиотехнической, авиационной промышленности, машиностроении, кораблестроении и в строительной промышленности.

В качестве ЭС могут быть использованы смолы с молекулярной массой от 184 до 900.

Использование ЭС в ТК обусловлено следующими преимуществами:

ЭС в отвержденном состоянии имеют достаточно большое количество сшивок, а сегменты цепей между сшивками обладают подвижностью;

не хрупкие в отличие от новолачных смол;

обладают высокой прочностью при изгибе;

переход от плавкого в неплавкое состояние не связан с выделением летучих продуктов, которые отрицательно влияют на поверхность получаемого лакового покрытия;

обладают высокой устойчивостью к термоокислительной деструкции;

обладают низкой усадкой, хорошими пленкообразующими и диэлектрическими свойствами;

наличие двух типов функциональных групп (гидроксильных и эпоксидных) позволяет отверждать ЭС различными отвердителями.

Известна композиция, содержащая эпоксидную смолу и отвердитель, который получают из скипидара, малеинового ангидрида в присутствии катализатора и салициловой кислоты [1]. К недостаткам композиций можно отнести низкую термостабильность и температуру размягчения (T_p , °C) (54 ± 2 °C) ТМА, которые понижают эксплуатационные свойства получаемых покрытий: механическую прочность, твердость и адгезию.

По технической сущности наиболее близкой является ТК, включающая ЭС и отвердитель, представляющий собой продукт химической модификации ТМА окисью цинка и пластификатор (прототип) [2].

Использование такого модифицированного продукта в качестве отвердителя ЭС позволяет получать лаковые покрытия с хорошими диэлектрическими свойствами, однако по показателям адгезии к металлам, твердости, механической прочности при ударе такие композиции не соответствуют требованиям ГОСТ 5233 и ГОСТ 4765.

В настоящее время одним из актуальных направлений в этой области и, в частности, в области переработки сосновой живицы является получение совершенно новых продуктов, которые впервые получены из терпентина - канифолетерпеномалеиновых аддуктов (КТМА) [3-8] и могут быть использованы для получения ТК.

Производство КТМА заключается в химическом модифицировании полупродукта переработки сосновой живицы - терпентина-малеиновым ангидридом (МА). Доступность исходного сырья, простота получения аддуктов КТМА, их высокие реакционные свойства благодаря наличию моно-, би- и трифункциональных кислородсодержащих соединений, в отличие от стандартных промышленных отвердителей, делают их ценным химическим источником для получения новых продуктов.

Синтезируемые КТМА открывают перспективы для получения новых продуктов и композиционных составов на их основе, которые в дальнейшем могут быть подвержены длительным тепловым нагрузкам в процессе их приготовления и применения. Поэтому целесообразно использовать более термостабильные КТМА, чем ТМА. Учитывая результаты исследования устойчивости к термоокислительной деструкции, синтезируемые аддукты являются перспективным сырьем для получения новых термоотверждаемых лаковых композиций [9].

Достоинства аддуктов КТМА состоят также в том, что они обладают высокой T_p , кислотным числом (КЧ), диэлектрикой, высокими пленкообразующими свойствами, а также многокомпонентностью их состава, который содержит в различных количествах малео-

ВУ 23516 С1 2021.10.30

пимаровую кислоту (МПК), ТМА и смоляные кислоты. Варьируя состав исходного терпентина от 30-70 до 70-30 мас. % (смоляные кислоты/скипидар) и количество введенного МА от 38,3 до 57,7 мас. %, можно получать лаковые покрытия с заранее заданными физико-механическими свойствами.

Впервые в мировой практике разработан способ получения термоотверждаемой композиции с использованием аддуктов из терпентина, обработанного МА.

Задачей изобретения является разработка рецептуры и способа получения ТК, которые образуют лаковые покрытия, обладающие широким диапазоном физико-механических свойств: высокой механической прочностью при ударе, твердостью и адгезией к различным материалам по сравнению с прототипом [2].

Поставленная задача достигается тем, что ТК включает эпоксидную смолу с молекулярной массой 184-900, модифицированный аддукт и пластификатор, отличается тем, что в качестве модифицированного аддукта содержит термостабильный канифолетерпеномалеиновый аддукт или его производные, полученные дополнительным модифицированием аддукта 1,0-5,0 мас. % ацетата цинка, марганца, кобальта или их смесью, при следующем соотношении компонентов, мас. ч.:

эпоксидная смола с молекулярной массой 184-900	30,0-95,0
канифолетерпеномалеиновый аддукт или его производные	30,0-65,0
пластификатор	0,01-10,0.

Еще одним отличительным признаком является использование ускорителя отверждения в количестве 0,1-1,0 мас. ч.

Способ получения вышеназванной ТК заключается в следующем: в реактор загружают эпоксидную смолу, канифолетерпеномалеиновый аддукт или его производные и пластификатор, смесь нагревают при перемешивании до температуры 60-80 °С до получения однородного раствора и при необходимости добавляют ускоритель.

Изобретение поясняется следующими примерами. В качестве примера применяли исходный аддукт КТМА_{50/50} и продукт его модификации 1,0-5,0 мас. % ацетата цинка.

Пример 1.

Заявляемую композицию полностью смешивали в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром, при 60-80 °С с 26,0 мас. % КТМА и растворителя. Смесь растворяли и вводили 40,0 мас. % эпоксидной смолы до получения однородной массы. Далее вводили пластификатор в количестве 1,0 мас. %. При перемешивании получали гомогенный раствор. ТК охлаждали до 40-60 °С. Композиция представляла собой вязкую однородную смесь от светло-коричневого до темно-коричневого цвета.

Составы ТК содержат различное количество эпоксидной смолы, КТМА различного состава и пластификатор. Количество и вид добавляемого пластификатора определялись в соответствии с наибольшими значениями механической прочности получаемых покрытий при условии их эластичности. ТК представляют собой 66,1-86,0 % растворы в органическом растворителе.

Пример 2.

В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, прямым холодильником, термометром, загружали КТМА_{50/50} и 1,0 мас. % ацетата цинка. После загрузки реакцию смесь нагревали до температуры 215 ± 5 °С и выдерживали определенное время до постоянного КЧ. Далее полученный продукт, если это было необходимо, подвергали вакуумированию (P = 0,0026 МПа) или перегонкой острым паром для удаления остатков МА, скипидара, воды и уксусной кислоты.

По параметрам острой внутрижелудочной токсичности исходные канифолетерпеномалеиновые аддукты и модифицированные 1-5 мас. % ацетата цинка согласно ГОСТ 12.1.007-76 относятся к третьему классу опасности - умеренно-опасным веществам, что делает композицию перспективной в плане внедрения в народное хозяйство.

Пример 3.

Заявляемую композицию полностью смешивали в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром, при 60-80 °С с 26,0 мас. % КТМА, модифицированного 1,0 мас. % ацетата цинка, и растворителя. Смесь растворяли и вводили 40,0 мас. % эпоксидной смолы до получения однородной массы. Далее вводили пластификатор в количестве 1,0 мас. %. При перемешивании получали гомогенный раствор. ТК охлаждали до 40-60 °С. Композиция представляла собой вязкую однородную смесь от светло-коричневого до темно-коричневого цвета.

Составы ТК содержат различное количество эпоксидной смолы, КТМА различного состава и пластификатор. Количество и вид добавляемого пластификатора определялись в соответствии с наибольшими значениями механической прочности получаемых покрытий при условии их эластичности. ТК представляют собой 66,1-86,0 % растворы в органическом растворителе.

Для синтеза КТМА и модифицированного канифолетерпеномалеинового аддукта (МКТМА) использовали скипидарные растворы, содержащие скипидар и смоляные кислоты в соотношении от 30/70 до 70/30 мас. %, и дополнительно в качестве модификатора исходного КТМА использовали ацетат цинка, который позволил получить лаковые покрытия с высокими физико-механическими свойствами. Условия, при которых проходит химическое модифицирование, просты и не требуют сложного технологического оборудования.

Для определения свойств КТМА и МКТМА использовали методики, приведенные в работе [10, 11]. В табл. 1 представлены физико-химические свойства аддуктов ТМА и КТМА_{30/70}-КТМА_{70/30}.

Таблица 1

Физико-химические свойства аддуктов

№ п/п	Наименование образца	Физико-химические свойства		
		T _p , °С	КЧ, мг КОН/г	T _д ^{ср} , °С
1	ТМА	60,0	320,0	173,0
2	КТМА _{30/70}	62,1	283,5	180,0
3	КТМА _{40/60}	64,7	275,9	191,0
4	КТМА _{50/50}	69,3	270,2	193,0
5	КТМА _{60/40}	78,1	267,1	198,0
6	КТМА _{70/30}	80,3	264,6	217,0

Примечание: условия получения реакции 190 ± 2 °С; T = 9 ч; P = 0,0026 МПа.

Термостабильность аддуктов КТМА_{30/70}-КТМА_{70/30} по сравнению с ТМА в среднем выше на 7-44 °С.

Меняя состав терпентина и количество введенного МА, можно получить аддукты с различными физико-химическими свойствами, что дает в дальнейшем получение лаковых покрытий, обладающих широким диапазоном физико-механических свойств.

На основании полученных КТМА_{30/70}-КТМА_{70/30} и смолы ЭД-20 были приготовлены ТК различных составов. Рецептуры композиций, время, температура и глубина отверждения приведены в табл. 2.

Из представленных данных табл. 2 видно, что при температуре отверждения 120 °С толщина покрытия низкая, не более 20 мкм, что объясняется рецептурой ее состава (большое содержание ЭС и меньшее содержание КТМА). При температуре 140-160 °С в целом и при соотношении смола:отвердитель 3:2 и 3:3 толщина получаемых покрытий достигает наибольших значений. Это объясняется составами исследуемых ТК.

ВУ 23516 С1 2021.10.30

Таблица 2

Время отверждения термоотверждаемой композиции при разных температурах

№ п/п	Образец КТМА/ЭС	T, °C	$\delta_{\text{сух.пленки}}$, МКМ	Время отверждения, мин	
				до ст. I	до ст. III
1	1:3	120	16-18	25	45
2		140	15-20	15	25
3		160	13-17	7	15
4	2:3	120	17-21	12	30
5		140	24-26	7	20
6		160	19-23	5	12
7	3:3	120	16-19	10	25
8		140	20-24	7	15
9		160	21-23	4	10

Из полученных данных табл. 2 можно сделать вывод, что время отверждения покрытий как до степени I, так и до степени III уменьшается с увеличением температуры отверждения и количества отвердителя независимо от молекулярной массы используемой эпоксидной смолы. В табл. 3 приведены физико-механические свойства лаковых покрытий.

Таблица 3

Физико-механические свойства лаковых покрытий, полученных на основе смолы ЭД-20 и КТМА при 160 °C

№ п/п	Образец	$\delta_{\text{сух.пленки}}$, МКМ	Адгезия, балл	Твердость, отн. ед. (ГОСТ 5233)			Прочность при ударе, см (ГОСТ 4765)	
				2 ч	2 сут.	7 сут.	2 сут.	7 сут.
1	TK ¹ _{КТМА30/70}	10-18	2	0,689	0,701	0,709	10	10
2	TK ² _{КТМА30/70}	15-21	1	0,98	0,710	0,738	10	10
3	TK ³ _{КТМА30/70}	18-32	2	0,725	0,798	0,843	10	10
4	TK ¹ _{КТМА40/60}	15-19	1	0,682	0,693	0,703	15	15
5	TK ² _{КТМА40/60}	20-32	2	0,710	0,725	0,741	15	15
6	TK ³ _{КТМА40/60}	24-68	2	0,685	0,710	0,746	15	15
7	TK ¹ _{КТМА50/50}	16-22	2	0,701	0,710	0,723	15	15
8	TK ² _{КТМА50/50}	22-32	1	0,706	0,718	0,732	25	25
9	TK ³ _{КТМА50/50}	24-35	2	0,721	0,718	0,840	25	25
10	TK ¹ _{КТМА60/40}	16-19	2	0,708	0,756	0,801	15	15
11	TK ² _{КТМА60/40}	20-30	1	0,710	0,736	0,806	15	15
12	TK ³ _{КТМА60/40}	21-34	3	0,726	0,744	0,836	10	10
13	TK ¹ _{КТМА70/30}	12-17	2	0,715	0,795	0,809	10	10
14	TK ² _{КТМА70/30}	20-33	2	0,726	0,735	0,826	10	10
15	TK ³ _{КТМА70/30}	26-38	3	0,728	0,744	0,848	10	10
16	TK _{ТМА}	15-20	1	0,3	0,755	0,4	10	10

Примечание: индексы 1, 2, 3 соответствуют рецептурам термоотверждаемым композициям, приведенным в табл. 2.

Как видно из данных табл. 3, оптимальными лаковыми покрытиями являются образцы № 4-11, содержащие в своем составе аддукты КТМА_{40/60}-КТМА_{60/40}, при этом твердость (через семь суток) составляет 0,703-0,840 отн. ед., прочность при ударе (через семь суток) составляет 15-25 см, а адгезия - 1-2 балла.

ВУ 23516 С1 2021.10.30

Проанализировав полученные данные можно сделать вывод, что твердость всех образцов возрастает и достигает максимального значения через семь суток после отверждения. При этом прочность при ударе имеет низкие значения для всех образцов, что свидетельствует о высоких напряжениях в сетчатой структуре образующегося полимера. Вследствие высокой твердости получаемых лаковых покрытий их целесообразно использовать для защиты поверхностей изделий, не подвергаемых физико-механическим нагрузкам: эмальпроводам, печатным платам, конденсаторам, сопротивлениям, резисторам, транзисторам, заливочным компаундам и маслозащитным трубкам.

Горячее отверждение эпоксидной смолы аддуктом КТМА осуществляется по ангидридной и гидроксильной группам при 120-160 °С. Данный процесс многостадийный. Ангидридная группа отвердителя реагирует с ОН-группой ЭС, при этом раскрывается ангидридное кольцо и образуется карбоксильная группа. Далее карбоксильная группа раскрывает эпоксидное кольцо другой молекулы смолы. Вновь образовавшаяся гидроксильная группа взаимодействует с ангидридной группой КТМА и т.д. В результате таких реакций образуется твердая трехмерная матрица смолы. Для изделий незащищенных и подвергаемых более высоким физико-механическим нагрузкам (реле, магнитным пускателям, печатным микросхемам, рубильникам и т.д.), в частности прочности при ударе, целесообразно дополнительно химически модифицировать КТМА ацетатами цинка. Использование ацетата цинка вместо оксида цинка позволяет вести процесс модифицирования без вспенивания.

В табл. 4 представлены физико-химические свойства КТМА, химически модифицированных ацетатами цинка.

Таблица 4

Физико-химические свойства канифолетерпеномалеиновых аддуктов, химически модифицированных различными ацетатами цинка

№ п/п	Образец	Физико-химические свойства	
		T _p , °С	КЧ, мг КОН/г
1	МКТМА ¹ _{30/70}	71,2	261,3
2	МКТМА ³ _{30/70}	82,3	232,8
3	МКТМА ⁵ _{30/70}	89,1	201,7
4	МКТМА ¹ _{40/60}	77,9	252,6
5	МКТМА ³ _{40/60}	88,9	221,6
6	МКТМА ⁵ _{40/60}	96,8	191,8
7	МКТМА ¹ _{50/50}	82,1	245,8
8	МКТМА ³ _{50/50}	94,6	215,3
9	МКТМА ⁵ _{50/50}	101,6	187,3
10	МКТМА ¹ _{60/40}	88,5	239,4
11	МКТМА ³ _{60/40}	101,2	209,3
12	МКТМА ⁵ _{60/40}	107,9	180,6
13	МКТМА ¹ _{70/30}	92,3	230,1
14	МКТМА ³ _{70/30}	108,2	202,6
15	МКТМА ⁵ _{70/30}	115,9	176,3

Примечание: индекс 1, 3, 5 - количество мас. % введенного ацетата цинка в КТМА_{30/70}-КТМА_{70/30} при T = 215 ± 5 °С для химического модифицирования его компонентов.

Как видно из данных табл. 4, с изменением состава аддукта от КТМА_{30/70} до КТМА_{70/30} и увеличением вводимого в реакционную смесь ацетата цинка от 1,0 до 5,0 мас. % наблюдается увеличение T_p = 71,2-115,9 °С и снижение КЧ = 261,3-176,3 мг КОН/г.

ВУ 23516 С1 2021.10.30

Большее количество вводимого более 5,0 мас. % ацетата цинка ухудшает качество получаемого продукта (КЧ<150 мг КОН/г) и физико-механические свойства лакового покрытия на его основе.

В табл.5 приведены физико-механические свойства лаковых покрытий. Как видно из данных табл. 5, использование в эпоксидных композициях в качестве отвердителя модифицированных аддуктов КТМА значительно повышает физико-механические свойства лаковых покрытий по сравнению с прототипом [2].

Таблица 5

Физико-механические свойства лаковых покрытий, полученных при 160 °С на основе ЭД-20 и аддуктов КТМА₃₀₋₇₀-КТМА_{70/30}, модифицированных ацетатом цинка

№ п/п	Образец	δ _{сух. пленки} , мкм	Адгезия, балл	Твердость, отн. ед. (ГОСТ 5233)			Прочность при ударе, см (ГОСТ 4765)	
				2ч	2сут	7сут	2сут	7сут
1	ТК ^I _{МКТМА¹_{30/70}}	18-22	2	0,384	0,395	0,402	30	30
2	ТК ^I _{МКТМА³_{30/70}}	17-25	2	0,395	0,403	0,410	70	70
3	ТК ^I _{МКТМА⁵_{30/70}}	20-29	3	0,398	0,405	0,413	10	10
4	ТК ^{II} _{МКТМА¹_{30/70}}	15-23	2	0,393	0,411	0,431	50	50
5	ТК ^{II} _{МКТМА³_{30/70}}	11-19	1	0,398	0,415	0,439	100	100
6	ТК ^{II} _{МКТМА⁵_{30/70}}	16-28	3	0,401	0,420	0,440	100	100
7	ТК ^{III} _{МКТМА¹_{30/70}}	15-19	1	0,424	0,492	0,540	60	60
8	ТК ^{III} _{МКТМА³_{30/70}}	11-17	1	0,425	0,489	0,520	100	100
9	ТК ^{III} _{МКТМА⁵_{30/70}}	18-26	2	0,430	0,495	0,526	100	100
10	ТК ^I _{МКТМА¹_{40/60}}	15-25	1	0,388	0,396	0,409	40	40
11	ТК ^I _{МКТМА³_{40/60}}	14-21	1	0,398	0,415	0,436	100	100
12	ТК ^I _{МКТМА⁵_{40/60}}	13-25	1	0,401	0,415	0,441	100	100
13	ТК ^{II} _{МКТМА¹_{40/60}}	12-19	1	0,411	0,426	0,440	50	50
14	ТК ^{II} _{МКТМА³_{40/60}}	11-21	1	0,415	0,432	0,443	100	100
15	ТК ^{II} _{МКТМА⁵_{40/60}}	14-23	2	0,419	0,438	0,450	100	100
16	ТК ^{III} _{МКТМА¹_{40/60}}	15-23	1	0,386	0,413	0,458	60	60
17	ТК ^{III} _{МКТМА³_{40/60}}	14-19	1	0,390	0,415	0,460	100	100
18	ТК ^{III} _{МКТМА⁵_{40/60}}	16-26	2	0,401	0,419	0,468	100	100
19	ТК ^I _{МКТМА¹_{50/50}}	16-24	1	0,406	0,419	0,431	80	80
20	ТК ^I _{МКТМА³_{50/50}}	17-23	1	0,409	0,426	0,440	100	100
21	ТК ^I _{МКТМА⁵_{50/50}}	11-18	2	0,410	0,430	0,442	100	100
22	ТК ^{II} _{МКТМА¹_{50/50}}	12-19	1	0,415	0,426	0,438	>100	>100
23	ТК ^{II} _{МКТМА³_{50/50}}	11-23	1	0,423	0,431	0,442	>100	>100
24	ТК ^{II} _{МКТМА⁵_{50/50}}	15-24	1	0,426	0,438	0,448	>100	>100
25	ТК ^{III} _{МКТМА¹_{50/50}}	15-18	1	0,418	0,432	0,451	100	100
26	ТК ^{III} _{МКТМА³_{50/50}}	14-19	1	0,420	0,426	0,453	100	100
27	ТК ^{III} _{МКТМА⁵_{50/50}}	11-18	1	0,425	0,430	0,459	100	100
28	ТК ^I _{МКТМА¹_{60/40}}	12-18	1	0,415	0,421	0,439	90	90
29	ТК ^I _{МКТМА³_{60/40}}	11-17	1	0,419	0,426	0,444	100	100
30	ТК ^I _{МКТМА⁵_{60/40}}	13-20	2	0,424	0,430	0,451	90	90
31	ТК ^{II} _{МКТМА¹_{60/40}}	11-16	1	0,412	0,424	0,432	90	90
32	ТК ^{II} _{МКТМА³_{60/40}}	15-19	2	0,418	0,429	0,438	90	90
33	ТК ^{II} _{МКТМА⁵_{60/40}}	14-20	2	0,420	0,431	0,441	80	80
34	ТК ^{III} _{МКТМА¹_{60/40}}	15-18	2	0,410	0,415	0,426	60	60

Продолжение таблицы 5

№ п/п	Образец	$\delta_{\text{сух. пленки}}$, мкм	Адгезия, балл	Твердость, отн. ед. (ГОСТ 5233)			Прочность при ударе, см (ГОСТ 4765)	
				2ч	2сут	7сут	2сут	7сут
35	ТК ^{III} _{МКТМА³_{60/40}}	14-19	2	0,412	0,421	0,431	70	70
36	ТК ^{III} _{МКТМА⁵_{60/40}}	11-18	3	0,145	0,425	0,436	70	70
37	ТК ^I _{МКТМА¹_{70/30}}	15-25	3	0,412	0,424	0,440	60	60
38	ТК ^I _{МКТМА³_{70/30}}	14-21	2	0,416	0,432	0,447	60	60
39	ТК ^I _{МКТМА⁵_{70/30}}	13-25	3	0,420	0,434	0,451	60	60
40	ТК ^{II} _{МКТМА¹_{70/30}}	15-23	3	0,410	0,416	0,424	60	60
41	ТК ^{II} _{МКТМА³_{70/30}}	11-19	2	0,415	0,424	0,432	60	60
42	ТК ^{II} _{МКТМА⁵_{70/30}}	16-28	3	0,418	0,428	0,438	50	50
43	ТК ^{III} _{МКТМА¹_{70/30}}	12-18	3	0,405	0,412	0,424	40	40
44	ТК ^{III} _{МКТМА³_{70/30}}	11-17	3	0,408	0,419	0,426	40	40
45	ТК ^{III} _{МКТМА⁵_{70/30}}	15-20	3	0,410	0,421	0,429	30	30
46	прототип [2]	15-20	1	0,30	0,35	0,40	10	10

Из данных табл. 5 видно, что с изменением группового состава аддукта КТМА и увеличением глубины его химического модифицирования ацетатом цинка от 1,0 до 5,0 мас. % наблюдается увеличение прочности при ударе с 30 до 100 см (через 7 суток) и адгезии до 1 балла. Твердость покрытия при этом уменьшается с 0,540 до 0,402 отн. ед. (через 7 суток).

Для всех лаковых покрытий, полученных с использованием продуктов КТМА и МКТМА, удельное объемное сопротивление при 20 °С > 10¹³ Ом·см (ГОСТ 6581-75).

Высокой прочностью при ударе 100 см (через 7 суток) обладают образцы: № 5, 8, 11, 12, 14, 17, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 29 при адгезии 1 балл.

Однако наиболее эффективными являются лаковые покрытия: № 22, 23, 24 с использованием аддукта КТМА_{50/50}, модифицированного 1-5 мас. % ацетата цинка, прочность при ударе составляет более 100 см, а адгезия - 1 балл.

Как видно, разработанные ТК на основе аддуктов КТМА_{30/70}-КТМА_{70/30} (полученных из полупродукта канифольно-терпентинного производства - терпентина) при нагревании образуют лаковые покрытия с ЭС повышенной твердости по сравнению с прототипом в два раза и могут быть использованы для защиты изделий, не подвергаемых физико-механическим нагрузкам.

Аддукты КТМА_{30/70} и КТМА_{70/30}, химически модифицированные ацетатом цинка в количестве 1,0-5,0 мас. % и используемые в ТК, при нагревании образуют лаковые покрытия с ЭС повышенной прочности при ударе по сравнению с прототипом [2] в 3-10 раз и могут быть использованы для защиты изделий, подвергаемых большим физико-механическим нагрузкам.

Таким образом, аддукты КТМА и МКТМА являются эффективными отечественными отвердителями для эпоксидных смол могут составить конкуренцию импортным термоотверждаемым композициям для различных отраслей промышленности, поставляемым в Республику Беларусь, и могут быть экспортоориентированными в разные страны.

В Республике Беларусь основными потребителями ТК являются ОАО "Гомелькабель", ОАО "Атлант", ОАО "Торгмаш" (г. Барановичи) и Минский электротехнический завод имени В.И.Козлова (г. Минск). В Российской Федерации - ЗАО "Микропровод" и ОАО "НП Подольсккабель" (г. Подольск), ОАО "СП "Волгамаг" (г. Рыбинск), ООО "ТК Волга кабель" (г. Самара).

BY 23516 C1 2021.10.30

Источники информации:

1. PL 129726/M, 1984.
2. BY 1103, 1994.
3. КЛЮЕВ А.Ю. и др. Синтез и изучение свойств канифолетерпеномалеиновой смолы (КТМС). Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук, 1995, № 3, с. 101-106.
4. КЛЮЕВ А.Ю. и др. Получение канифолетерпеномалеиновых смол из скипидарных растворов сосновой живицы. Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук, 1995, № 4, с. 96-101.
5. КЛЮЕВ А.Ю. и др. Канифолетерпеномалеиновые аддукты: получение, свойства и применение. Весці Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук, 2005, № 3, с. 110-118.
6. BY 672, 1995.
7. RU 2105781, 1998.
8. КЛЮЕВ А.Ю. и др. Новые направления переработки и использования сосновой живицы. Полимерные материалы и технологии, 2019, т. 5, № 2, с. 68-77.
9. КЛЮЕВ А.Ю. и др. Исследование устойчивости к термоокислительной деструкции канифолетерпеномалеиновых смол. Журнал прикладной химии, 1995, т. 68, вып. 6, с. 97-1001.
10. ВЕРШУК В.И. и др. Методы анализа сырья и продуктов канифольного производства. Ленинград: Гослесбумиздат, 1960, 190 с.
11. ПРОКОПЧУК Н.Р. Кинетический принцип прогнозирования зависимости механических свойств полимерных волокон и пленок от их химического строения и состава. Автореферат диссертации доктора химических наук: 01.04.19. ИХВМС АН УССР. Киев, 1989, 34 с.