

ISSN 1561-8331(print.)

УДК 676.085.4

Поступила в редакцию 20.02.2017

Received 20.02.2017

И. А. Латышевич¹, Н. Р. Прокопчук², А. Ю. Ключев¹, Н. Г. Козлов¹¹*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь*²*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь*

СВОЙСТВА ЛАКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕРПЕНОМАЛЕИНОВЫХ СМОЛ

Аннотация: Создание электротехнических изделий с повышенными технико-экономическими показателями требует дальнейшего совершенствования электроизоляционных материалов. В связи с широким внедрением автоматических методов намотки большое значение имеет разработка лаковых покрытий, обеспечивающих надежность изоляции при значительных механических воздействиях. Данное исследование посвящено повышению эксплуатационных свойств электроизоляционных лаков путем разработки технологий высокоэффективных вторичных продуктов терпеномалеиновых смол (смола ТМС) и термоотверждаемых композиций на их основе. В процессе выполнения работы изучены физико-химические свойства смол ТМС, модифицированных солями тяжелых металлов (ацетатами Co, Mn и Zn), такие как кислотное число (КЧ, мг KOH/г), температура размягчения (T_p , °C), вязкость (ν^{20}) и температура деструкции ($T_{cp_д}$, °C). Исследовано влияние полученных смол ТМС на физико-механические свойства лаковых покрытий на их основе: толщина пленки (мкм), твердость лакового покрытия (усл. ед.) и антикоррозионная стойкость.

Ключевые слова: терпеномалеиновая смола, ацетат кобальта, ацетат марганца, ацетат цинка, эпоксидная смола, лаковое покрытие

Для цитирования: Свойства лаковых покрытий на основе модифицированных терпеномалеиновых смол / И. А. Латышевич [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. - № 3. – С. 110–114.

I. A. Iatyshevich¹, N. R. Prokopchuk², A. Yu. Kliuyeu², N. G. Kozlov¹¹*Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus*²*Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus*

PROPERTIES OF THE LAQUER COATINGS BASED ON MODIFIED TERPENOMALEINIC RESINS

Abstract: The development of electrical products with increased technical and economic indicators requires further improvement of electrical insulating materials. Due to the wide introduction of automatic winding methods, it is of great importance to develop varnish coatings that ensure the reliability of insulation under significant mechanical stresses. This study was devoted to the development of the operational properties of electrical insulating varnishes by developing technologies for high-efficiency secondary products of terpenomaleinic resins (TMS resins) and thermosetting compositions based on them. In this work, physical and chemical properties of TMS resins modified with heavy metal salts such as acid number (AN, mg of KOH/g), softening temperature (T_s , °C), viscosity (ν^{20}) and destruction temperature (T_d , °C) were studied. The effect of the obtained TMS resins on physical and mechanical properties of lacquer coatings based on them such as film thickness (μm), hardness of the varnish coating (conventional units) and the corrosion resistance was studied. The effect of TMS resins modified with salts of heavy metals (Co, Mn and Zn acetates) on physical and mechanical properties of lacquer coatings based on them was studied as well.

Keywords: terpenomaleinic resin, cobalt acetate, manganese acetate, zinc acetate, epoxide resin, lacquer coatings

For citation: Iatyshevich I. A., Prokopchuk N. R., Kliuyeu A. Yu., Kozlov N. G. Properties of the lacquer coatings based on modified terpenomaleinic resins. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk*. [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series], 2017, no. 3, pp. 110–114 (In Russian).

Введение. Создание электротехнических изделий с повышенными технико-экономическими показателями требует дальнейшего совершенствования электроизоляционных материалов. В связи с широким внедрением автоматических методов намотки большое значение имеет разработка лаковых покрытий, обеспечивающих надежность изоляции при значительных механических воздействиях. В Беларуси электроизоляционные лаки не производятся, но активно используются (основными потребителями таких лаков являются ОАО «Гомелькабель» и ОАО «Торгмаш» (г. Барановичи)), поэтому актуальными являются исследования, посвященные разработке новых

термоотверждаемых покрытий с улучшенными эксплуатационными свойствами и организация их производства.

Высокие технологические температуры отверждения лаковых композиций (200–450 °С) позволяют использовать в их рецептурах эпоксидные смолы, а в качестве отвердителя – терпеноидные смолы следующих функциональных групп: карбоксильных, ангидридных и гидроксильных [1].

Проведенные исследования [2–5] по получению термоотверждаемых композиций на основе эпоксидных смол 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 по повышению эксплуатационных свойств электроизоляционных лаков путем разработки технологий высокоэффективных вторичных продуктов смол ТМС и термоотверждаемых композиций на их основе. Разработанные композиции являются экспортноориентированными (ЗАО «Микропровод» и ОАО «НП Подольсккабель» – г. Подольск, Российская Федерация; ОАО «СП «Волгамаг» – г. Рыбинск, Российская Федерация; ООО «ТК Волга кабель» – г. Самара, Российская Федерация).

Материалы и методы исследований. Как показали проведенные исследования [6, 7], химическое модифицирование смолы ТМС позволяет получать лаковые покрытия с улучшенными физико-механическими свойствами. Условия же химического модифицирования ТМС просты и не требуют сложного технического оборудования.

Основными направлениями нашего исследования были: выбор конкретного химического модификатора ТМС; подбор оптимальных условий химического модифицирования ТМС конкретным модификатором; исследование влияния глубины химического модифицирования ТМС на физико-механические свойства получаемых лаковых покрытий; разработка рецептуры термоотверждаемых композиций на основе модифицированных терпеномалеиновых смол. Также было изучено влияние смол ТМС, модифицированных солями тяжелых металлов (ацетатами Со, Мп и Zn), на физико-механические свойства лаковых покрытий на их основе.

Для проведения исследований использовали смолу ТМС со следующими физико-химическими свойствами: КЧ = 320,0 мг КОН/г, $T_p = 60$ °С [8]. Смолу ТМС модифицировали ацетатами Со, Мп и Zn при $T = 190 \pm 5$ °С в течение 1,5–4 ч с последующей отгонкой под вакуумом 0,0026 МПа остатков нейтральных веществ, уксусной кислоты и воды. Контроль реакции проводили по изменению КЧ реакционной смеси.

Физико-химические свойства модифицированных ТМС определяли по методике [9]. Для определения параметров термоокислительной деструкции исследованных продуктов были использованы методы динамической термогравиметрии [10–14].

Результаты и их обсуждение. Физико-химические свойства исследованных продуктов представлены на рисунке (а, б, в).

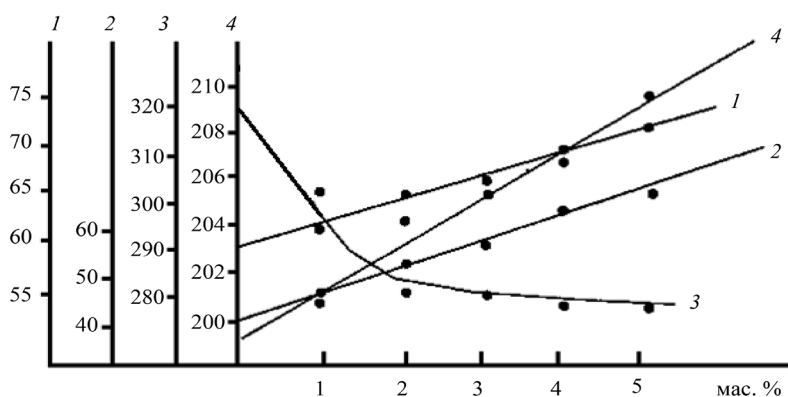
Как видно из данных, что с увеличением глубины модифицирования смолы ТМС ацетатами Со, Мп и Zn (от 1,0 до 5,0 мас.%) наблюдаются изменения ее физико-химических свойств.

С увеличением глубины модификации смолы ТМС ацетатом Со (рисунок, а) наблюдается повышение T_p – от 60,0 до 66,0 °С, v^{20} – от 40 до 60,0 сСт, T_d^{cp} – от 173,0 до 208,0 °С, при этом КЧ снижается с 320,0 до 280,0 мг КОН/г.

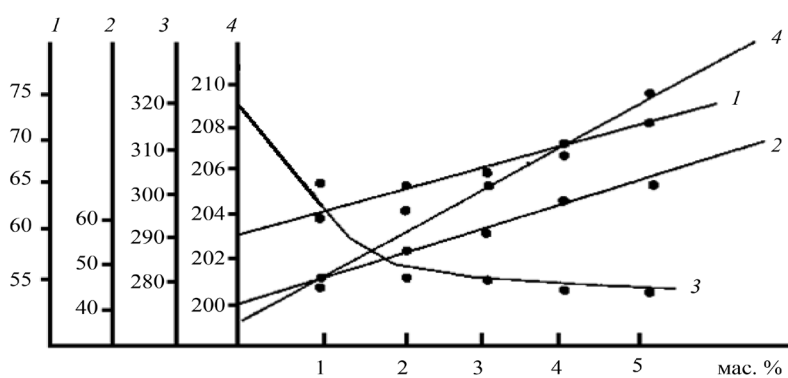
Из рисунка, б видно, что с увеличением глубины модификации смолы ТМС ацетатом Мп происходит повышение T_p – от 60,0 до 70,0 °С, v^{20} – от 40,0 до 65,0 сСт, T_d^{cp} – от 173,0 до 210,0 °С, а КЧ снижается с 320,0 до 278,0 мг КОН/г.

Данные рисунка, в показывают, что с увеличением глубины модификации смолы ТМС ацетатом Zn повышаются T_p – от 60,0 до 73,0 °С, v^{20} – от 40,0 до 68,0 сСт, T_d^{cp} от – 173,0 до 213,0 °С и также при этом КЧ снижается с 320,0 до 268,0 мг КОН/г. Физико-химические свойства полученных образцов отличаются незначительно, что видно из графиков.

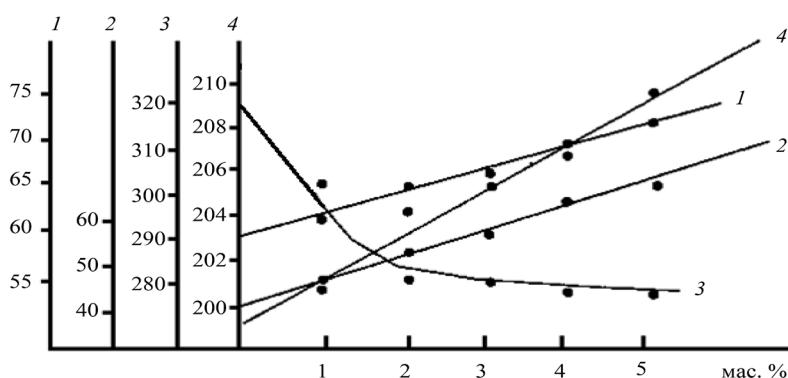
Для модифицированных смол ТМС наблюдаются линейные корреляции между величинами, характеризующие начало процесса термоокислительной деструкции в смолах и их T_p . С повышением T_p модифицированной смолы происходит соответствующее увеличение ее T_d^{cp} .



а



б



в

Свойства ТМС, модифицированной различными количествами $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – а, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – б, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – в:
1 – T_g , °C; 2 – v^{20} ; 3 – КЧ, мг КОН/г; 4 – T_d^{cp} , °C

Properties of TMS resin modified with different amounts of $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – а, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – б, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – в:
1 – T_g , °C; 2 – v^{20} ; 3 – КЧ, мг КОН/г; 4 – T_d^{cp} , °C

На основе смолы ТМС, модифицированной 1,0, 3,0, 5,0 мас.% ацетатами Со, Мп и Zn, были приготовлены термоотверждаемые композиции и изучены физико-механические свойства лаковых покрытий.

В качестве терморезактивного полимера композиции выбрали эпоксидную смолу Э-40, имеющую ряд ценных свойств: низкую усадку при отверждении, высокую адгезию к металлам, высокие физико-химические и диэлектрические свойства. Термоотверждаемые композиции получены по методике [6, 7]. В табл. 1 и 2 приводится оптимальный состав, физико-химические и физико-механические свойства лаковых покрытий, полученных с применением ТМС, модифицированной ацетатами металлов.

Таблица 1. Состав термоотверждаемых композиций

Table 1. Formulation of thermosetting compositions

Компонент	Количество, мас.%
Модифицированная ТМС	12,0
Смола Э-40	18,0
Пластификатор	5,0
Растворитель	65,0

Таблица 2. Свойства термоотверждаемых композиций и лаковых покрытий

Table 2. Properties of thermosetting compositions and laquer coatings

Свойства	ТМС модифицированная, мас.%								
	1,0 AcCo	3,0 AcCo	5,0 AcCo	1,0 AcMn	3,0 AcMn	5,0 AcMn	1,0 AcZn	3,0 AcZn	5,0 AcZn
Термоотверждаемые композиции									
Концентрация композиции, %	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Температура отверждения, °С	200±5	200±5	200±5	200±5	200±5	200±5	200±5	200±5	200±5
Время отверждения, мин	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Лаковые покрытия									
Толщина плёнки, мкм	72	71	73	70	71	72	73	71	72
Твердость лакового покрытия, усл.ед.	0,91	0,93	0,92	0,92	0,94	0,93	0,94	0,96	0,94
Антикоррозионная стойкость	Коррозия отсутствует								

Исследования физико-механических свойств лаковых покрытий на медных пластинах проводили в лабораториях Белорусского государственного технологического университета (Минск, Республика Беларусь). Из данных табл. 2 видно, что наиболее эффективным из приведенных модификаций ТМС, улучшающей физико-механические свойства лаковых покрытий, является модифицирование смолы ТМС 1–5 мас.% ацетатами Zn. Так, твердость лаковых покрытий, полученных с использованием таких модифицированных смол ТМС составляет соответственно 0,94–0,96 усл. ед.

Выводы. Как показывают проведенные исследования, использование для химического модифицирования смолы ТМС ацетата Zn позволяет получать лаковые покрытия с высокими физико-механическими свойствами. Условия же, при которых приходит химическое модифицирование смолы ТМС, просты и не требуют сложного технического оборудования.

Благодарности. Статья подготовлена по материалам доклада, представленного на конференции «Молодежь в науке – 2016», 22–25 ноября 2016 г.

Acknowledgements. This article is based on the materials presented at the conference «Youth in science – 2016», November 22–25th, 2016.

Список использованных источников

1. Николаев, А. Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе / А.Ф. Николаев. – М. : Химия, 1966. – 768 с.
2. Способ получения аддукта Дильса-Альдера : pat. PL125622, Poland : IPC C09F 1/04 / Matynia T. ; publ. date: 31.03.1984.
3. Method of obtaining a hardener for epoxy resins : pat. PL129726, Poland : IPC C08K 5/10 / M. Tadeusz ; publ. date: 30.06.1984.
4. Matynia, T. Аддукты Дильса-Альдера в качестве отвердителей эпоксидных смол / Т. Matynia // J. Appl. Polym. Sci. – 1980. – Vol. 25, № 1. – P. 1–13.
5. Matynia, T. Аддукты Дильса-Альдера терпеновых углеводородов в качестве продуктов для синтеза отверждающих агентов и эпоксидных смол / Т. Matynia // Polimery. – 1980. – Vol. 25, № 6–7. – P. 227–230.
6. Ключев, А. Ю. Получение и исследование свойств термоотверждаемых лаков / А. Ю. Ключев, Р. Г. Шляшинский // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1996. – № 2. – С. 100–104.
7. Получение и исследование свойств термоотверждаемых лаков / А. Ю. Ключев [и др.] // Новые материалы и технологии «Номатех-96» : тез. докл. II Республ. науч.-техн. конф., Минск, 15–17 мая 1996 г. : ИММС НАН Беларусі. Материалы, технологии, инструменты. – 1996. – Т. 2. – С. 116.
8. Проневич, А. Н. Получение, свойства и применение терпеномалеиновых смол : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.21.03 / А. Н. Проневич ; Бел. гос. техн. ун-т. – Минск, 1999. – 22 с.

9. Вершук, В. И. Методы анализа сырья и продуктов канифольного производства / В. И. Вершук, Н. А. Гурич. – Л.: Гослесбумиздат, 1960. – 190 с.
10. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 526 с.
11. Эмануэль, Н. М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров / Н. М. Эмануэль, А. Л. Бучаченко. – М.: Наука, 1982. – 360 с.
12. Broido, A. The grafically method of treating termografical analisis dates / A. Broido, A. Semple // J. Polym. Sci. – 1969. – Vol. 7, № 10. – P. 1761–1772.
13. Прокопчук, Н. Р. Исследование термостойкости полимеров методом дериватографии / Н. Р. Прокопчук // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 1984. – № 4. – С. 119–121.
14. 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 / Н. Р. Прокопчук ; ИХВМС АН УССР. – Киев, 1989. – 34 с.

References

1. Nikolaev A. F., *Sinteticheskie polimery i plasticheskie massy na ikh osnove* [Synthetic polymers and plastics based on them], Khimiia, Moscow, RU, 1966.
2. Matynia T., Uniwersytet Marii Curie-Sklodowskiej, *Sposob wytwarzania adduktu Dielsa-Aldera*, PL, Pat. № 125622, 1984.
3. Tadeusz M., Uniwersytet Marii Curie-Sklodowskiej, *Method of obtaining a hardener for epoxy resins*, PL, Pat. № 129726, 1984.
4. Matynia T., “Diels–Alder adducts as epoxy resin hardeners”, *Journal of Applied Polymer Science*, 1980, vol. 25, no. 1, pp. 1–13.
5. Matynia T., “Dilsa-Alder’s adducts of terpenic hydrocarbons as products for synthesis of the curing agents and epoxies”, *Polimery*, 1980, vol. 25, no. 6–7, pp. 227–230.
6. Kliuev A. Iu., Shliashinskii R. G., “Obtaining and investigating the properties of thermoset lacquers”, *Vestsi Natsyyanal’nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], 1996, no. 2, pp. 100–104.
7. Kliuev A. Iu., “Obtaining and investigating the properties of thermoset lacquers”, *Materialy, tekhnologii, instrumenty* [MATERIALS, TECHNOLOGIES, TOOLS], 1996, no. 2, p. 116.
8. Pronevich A. N., “Preparation, properties and application of terpenomalein resins”, Abstract of Ph.D. dissertation, Technology and equipment for chemical processing of wood biomass; Wood chemistry, Belarusian State Technological University, Minsk, BY, 1999.
9. Vershuk V. I., Gurich N. A., *Metody analiza syr’ia i produktov kanifol’nogo proizvodstva* [Methods of analysis of raw materials and products of rosin production], Goslesbumizdat, Leningrad, RU, 1960.
10. Wendlandt U., *Termicheskie metody analiza* [Thermal analysis methods], Mir, Moscow, RU, 1978.
11. Emanuel’ N. M., Buchachenko A. L., *Khimicheskaja fizika starenia i stabilizatsii polimerov* [Chemical physics of aging and stabilization of polymers], Nauka, Moscow, RU, 1982.
12. Broido A., Semple A., “The grafically method of treating termografical analisis dates”, *Journal of Polymer Science*, 1969, vol. 7, no. 10, pp. 1761–1772.
13. Prokopchuk N. R., “Investigation of the heat resistance of polymers by the method of derivatography”, *Vestsi Natsyyanal’nai akademii navuk Belarusi. Seryia khimichnykh navuk* [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemistry Series], 1984, no. 4, pp. 119–121.
14. Prokopchuk N. R., “Kinetic principle of predicting the dependence of the mechanical properties of polymer fibers and films on their chemical structure and composition”, Abstract of D. Sc. Dissertation, Physics of Polymers, IHVMS Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, Kiev, UA, 1989.

Информация об авторах

Латышевич Ирина Александровна – мл. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: irinalatyshevitch@gmail.com.

Прокопчук Николай Романович – член-кор., д-р хим. наук, профессор, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, Минск, Республика Беларусь). E-mail: tnsipp@belstu.by.

Клюев Андрей Юрьевич – канд. техн. наук, вед. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by.

Козлов Николай Гельевич – д-р хим. наук, вед. науч. сотрудник, Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by.

Information about the authors

Iryna A. Latyishevich – Junior researcher, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: irinalatyshevitch@gmail.com.

Nikolay R. Prokopchuk – Corresponding Member of the National Academy of Sciences of Belarus, D. Sc. (Chemistry), Professor, Belarusian State Technological University (13, Sverdlov Str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: tnsipp@belstu.by.

Andrey Y. Kliuyev – Ph. D. (Engineering), Senior researcher, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganov Str., 13, 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by.

Nikolay G. Kozlov – D. Sc. (Chemistry), Senior researcher, Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: loc@ifoch.bas-net.by.