

## Эпоксидные смолы и отвердители для производства лакокрасочных материалов.

*А.Д.Еселев ООО "Фирма ФЕАС", Москва ;*

*В.А.Бобылев ООО "ХИМЭКС Лимитед", Санкт-Петербург*

*Антикоррозионные ЛКМ, считавшиеся еще 20 лет назад основными в общем объеме производимых лаков и красок в нашей стране постепенно отходят на второй план. Эта тенденция, характерная для государств с неразвитой экономикой, не может не вызывать тревогу.*

Эпоксидные смолы (ЭС) являются одними из важнейших для производства антикоррозионных ЛКМ. Это объясняется комплексом уникальных свойств этих пленкообразователей:

- низкой вязкостью, особенно в сочетании с активными разбавителями, пластификаторами и отвердителями;
- способностью к отверждению при комнатной температуре, а в присутствии катализаторов - и при пониженных температурах;
- минимальной усадкой в процессе отверждения, что обеспечивает низкий уровень внутренних напряжений в покрытиях (Пк) на их основе;
- превосходной адгезией эпоксидных Пк к различным материалам (металлам, бетону, стеклу, камню и другим) в сочетании с комплексом физико-механических свойств;
- хорошими антикоррозионными характеристиками, что обусловлено наличием в структуре их молекул эпоксидных, гидроксильных и простых эфирных групп, а также ароматических колец [1].

Впервые диановые ЭС [на основе дифенилолпропана,ДФП (бисфенола А) и эпихлоргидрина] были синтезированы в конце 1930-х гг. Кастаном в Швейцарии и Гринли в США. Мировой рынок ЭС развивался в 1960-1990-х гг. достаточно бурными темпами (увеличение продаж на 5-7% ежегодно). К середине 1990-х гг. потребление ЭС в Западной Европе составило 200 тыс. т / год, в США - около 180 тыс. т, в Японии - около 150 тыс. т, причем ведущие позиции на рынке (2/3 мирового производства) занимали две крупнейшие фирмы: Shell (Великобритания) и Dow Chemical (США). Основными областями применения выпускаемых ЭС являются защитные Пк (антикоррозионные и химстойкие Пк в химической и нефтяной промышленности, пищевой промышленности для защиты консервной тары, в автомобиле- и судостроении и др.) - 45%, гражданское строительство (покрытие полов, полимербетоны, герметики и ремонтные растворы) - 20%. Другие области применения включают слоистые пластики для диэлектриков и печатных плат (12%), заливочные и пропиточные компаунды электротехнического назначения (12%), производство клеев и композиционных материалов (5-7%).

В последние 10 лет (до 2005 г.) мировое производство и потребление ЭС претерпело существенные изменения: производственные мощности по выпуску ЭС в настоящее время составляют примерно 1200 тыс. т/год, а их загрузка находится на уровне 90-95%.

Таблица 1

Марка	ГОСТ,ТУ	Эпоксидное число,%
ЭД-22	ГОСТ 10587-84	22,1-23,6
ЭД-20	ГОСТ 10587-84	20,0-22,5
ЭД-16	ГОСТ 10587-84	16,0-18,0
Э-40	ТУ 2225-154-05011907-97	13,0-15,0
Э-40 кр	ТУ 2225-034-0020421212-2003	13,0-15,0
Э-41	ТУ 6-101316-84 с изм.4	6,8-8,3
Э-41 р	ТУ 6-10-607-78 с изм.4	6,8-8,3
Э-49	ТУ 2225-039-00204211 -2003	1,8-3,4
Э-05 кр	ТУ 2225-008-00204211-96	1,8-2,8
Э-04 кр	СТП 6-21700-1, 55-2001	1,0-2,0
Э-30	ТУ 2225-037-00204211-96	3,5

Кроме того произошло существенное перераспределение рынка потребления ЭС: значительную роль стал играть Китай, потребности рынка которого оцениваются в 140-150 тыс.т. Изменились также крупнейшие фирмы -производители ЭС. Первое место по-прежнему занимает Dow Chemical (22% мирового производства). Несколько снизилось значение фирмы Shell (владельцем производства ЭС в настоящее время является фирма Resolution Performance Products - 19% мирового производства ЭС). На третье место неожиданно выдвинулась тайваньская фирма Nan Ya (12% мирового производства). Только на четвертом месте в настоящее время (9% мирового производства) находится известная швейцарская фирма Ciba Geigy, продавшая права на выпуск ЭС фирме Huntsman (США). Кроме того, появился ряд новых производителей ЭС, например южнокорейская фирма Kukdo.

А как обстоят дела с производством и потреблением ЭС для лакокрасочной промышленности в России? Первые два промышленных цеха по производству ЭС появились в СССР в конце 1950-х гг. в Ленинграде на Охтинском химкомбинате и в Ярославле на заводе «Свободный труд», т.е. лишь с небольшим отставанием по времени от западных производителей. В последующие два десятилетия был введен в строй ряд новых цехов по производству ЭС: в Дзержинске, Уфе, Сумгаите, Кохтла-Ярве, Котовске и Ленинграде. К началу 1980-х гг. производственные мощности по выпуску ЭС составляли 70-75 тыс. т/год, а ежегодный выпуск достиг 58 тыс. т. Одновременно были созданы крупные мощности по производству исходных мономеров для синтеза ЭС: ДФП в Уфе и Новокуйбышеве и эпихлоргидрина - в Усолье-Сибирском.

Основой ассортимента эпоксидных ЛКМ традиционно являются средне- и высокомолекулярные олигомеры с молекулярной массой 1000-4000.

В мировой промышленной практике применяют две технологические схемы их производства: одностадийную («tuftu process») и двухстадийную («advanced process»), В СССР вначале развивалось производство ЭС по двухстадийной технологии, с помощью которой в ГИПИ ЛКП была синтезирована базовая смола Э-40 и на ее основе путем сплавления с ДФП ассортиментный ряд ЭС: Э-41, Э-44иЭ-49 [2].

В УкрНИИПМ в качестве базовых были разработаны смолы ЭД-20 и ЭД-22, а на их основе - ЭД-10, ЭД-8, ЭД-6 и ЭД-4 [3].

В дальнейшем - в 1970-1980 гг. в ГИПИ ЛКП под руководством А.А. Благодравовой и А.И. Непомнящего был разработан одностадийный метод синтеза ЭС путем гетерофазной поликонденсации в среде органических растворителей [4, 5], внедренный на Котовском ЛКЗ, ЯПО «Лакокраска», ЛНПО «Пигмент». Одним из достоинств этого метода является возможность проведения процесса в аппаратах крупной единичной мощности (32 м<sup>3</sup>), что было актуально в те годы в лакокрасочной промышленности. Таким способом производятся ЭС следующих марок: Э-45 - а для антикоррозионных Пк и катафорезных грунтовок, Э-20с - для порошковых красок, Э-05к и Э-04кр - для консервных лаков и некоторые другие. На Котовском ЛКЗ также была разработана и апробирована непрерывная технология синтеза ЭС.

Главным недостатком одностадийного метода синтеза ЭС является трудность управления процессом и регулирования качественных показателей конечных продуктов. Поэтому в настоящее время в нашей стране и за рубежом наиболее распространен двухстадийный процесс. Достижением последних лет явилась разработка усовершенствованной технологии второй стадии процесса (конденсации низкомолекулярного олигомера с ДФП) в растворе в присутствии катализаторов. По такой технологии осуществляется, в частности, производство ЭС для консервных лаков на Котласском ЛКЗ.

Следует отметить, что в последние годы все большее значение приобретают эпоксидные ЛКМ, не содержащие летучих растворителей, а также водоразбавляемые составы, в которых в качестве пленкообразователя используют низкомолекулярные ЭС (ЭД-22 или ЭД-20.) [6].

В результате изменений, произошедших в отечественной промышленности в годы перестройки, прекратилось производство ЭС на Охтинском НПО «Пластполимер», ставшем в стране производителем этих продуктов. В конце 2004 г. неожиданно для потребителей прекращено производство ЭС на Уфимском ПО «Химпром», а завод подвергнут «глубокой консервации».

Как известно, производство ЭС для ЛКМ (марки Э-40, Э-41, Э-44, Э-49, Э-30, Э-45, Э-20С, Э-05к, Э-04кр и другие) сосредоточено в основном на трех заводах: ОАО «Лакокраска» (Ярославль), ПК «Котовский ЛКЗ» и ОАО «НПФ «Пигмент» (С.-Петербург). После закрытия производства в Уфе названные предприятия частично взяли на себя выпуск смол марок ЭД-20, ЭД-16, ЭД-22, ЭД-8, в результате чего ожидаемый суммарный объем производства ЭС на этих предприятиях составит в 2005 г. 5,5 - 6,0 тыс.т. Кроме того, смолы марок ЭД-20 и ЭД-16 производятся в Дзержинске, Сафоново (Смоленской обл.), на заводе, принадлежащем с недавнего времени ЗАО «КОЛТЕК ИНТЕРНЕШНЛ». Планируется также организация производства ЭС в Усолье-Сибирском на предприятии «Усольехимпром», входящем в ООО «Группа НИТОЛ». Следует отметить, что большинство ЭС, отвердителей и активных разбавителей, производимых ранее на ПО «Химпром», включая так называемые «спецмарки», в настоящее время выпускает фирма «Химэкс Лимитед» (С.-Петербург).

В табл. 1 приведены данные по ассортименту ЭС, выпускаемых в этом году ПК «Котовский ЛКЗ», наиболее крупным в РФ производителем этих продуктов.

Однако отечественные производители не удовлетворяют полностью потребности российского рынка в ЭС. Основными импортерами этих пленкообразователей являются компании Dow Chemical, Resolution Performance Products, Leuna Werke, Huntsman Advanced Materials, Bakelite A.G. (Германия), а в последнее время также Spolchemie (Чехия), Nan Ya

(Тайвань) и Kukdo (Южная Корея). В табл. 2 приведены основные качественные характеристики отечественных низкомолекулярных ЭС для ЛКМ и близких по характеристикам импортных аналогов, представленных на российском рынке. Из сопоставления приведенных данных можно заключить, что наиболее распространенные в России смолы ЭД-20 и Э-40 практически не имеют зарубежных аналогов. Если необходимо использовать точный аналог без пересчета рецептуры ЛКМ (с тем же соотношением смолы и отвердителя), то следует рекомендовать применение смеси импортных ЭС различных марок, например смеси смол Epikote 828 и Epikote 834 (или DER 331 и DER 337) в соотношении 3:1. Можно также произвести соответствующий пересчет количества отвердителя, компенсируя более высокое содержание эпоксидных групп в смолах зарубежных фирм. Содержание эпоксидных групп в зарубежных ЭС характеризуется величиной эпоксидэквивалентной массы. Эпоксидэквивалентная масса - это масса ЭС в граммах, в которой содержится 1 г-экв. эпоксидных групп. В России принято характеризовать ЭС величиной эпоксидного числа, т.е. содержанием эпоксидных групп в %. Эти показатели связаны между собой следующим соотношением:

$$\text{э. экв.} = 4300 / \text{э.ч.} ,$$

где э. экв. - величина эпоксидэквивалентной массы, г;

э.ч. - содержание эпоксидных групп, %.

Таблица 2

Фирма-изготовитель	Марка смолы	Эпоксидэквивалентная масса	Вязкость, Па·с
Отечественные предприятия	ЭД-20	195-216	12-18
	ЭД-22 (ГОСТ 10587-84)	179-195	7-12
Dow Chemical (США)	DER331	182-192	11-14
	DER330	176-185	7-10
Resolution Performance Products (Великобритания)	Epikote 828	185-190	12-14
	Epikote 827	178-184	8-10
Leuna Harze GmbH (Германия)	Epilox 19-02	185-200	14-18
	Epilox 19-03	182-192	10-14
Bakelite A.G. (Германия)	Rutapox0164	186-190	8-12
	Rutapox0162	172-176	4-5
Huntsman Advanced Materials (ранее Ciba Geigy)	Araldite	183-188	10-12

(Швейцария)	GV-250		
Kukdo (Южная Корея)	YD-128	184-190	11,5-13,5
	YD-127	180-190	8-11

Следует отметить также более узкие пределы отклонения эпоксиэквивалентных массовых чисел от средних значений у импортных ЭС по сравнению с российскими аналогами. Кроме того, ЭС зарубежных производителей светлее и содержат меньше примесей, характеризующихся показателями общего и омыляемого хлора. Этот фактор имеет большое значение для некоторых областей применения, например, для электроники, катафорезных грунтовок и др. Несмотря на вышеназванные преимущества низкомолекулярных ЭС зарубежных производителей, прямая замена отечественных ЭС на импортные продукты в рецептурах ЛКМ представляет непростую задачу, так как большая часть зарубежных ЭС по реологическим характеристикам и в особенности по реакционной способности с конкретными марками отечественных отвердителей существенно отличается от смол марок Э-40 и Э-41. Учитывая, что эпоксидные ЛКМ, как правило, предназначены для окраски изделий ответственного назначения, при каждой рецептурной замене необходимо тщательно проверять эксплуатационные характеристики Пк, в том числе в условиях, имитирующих режим эксплуатации реального объекта.

Цены на низковязкие диановые ЭС постоянно растут. В 2003 г. и первой половине 2004 г. отечественные смолы типа ЭД-20 стоили 75-80, а импортные - 80-85 тыс. руб./т. В настоящее время цена на отечественные и импортируемые смолы находится на уровне 116-130 тыс. руб./т в зависимости от поставщика и объема поставки [7].

ЭС, в частности диановые, не могут использоваться без добавления специальных реагентов-отвердителей. Исключение составляют лишь высокомолекулярные, так называемые фенокисмолы с молекулярной массой 10-150 тыс., и некоторые модифицированные продукты, например эпоксиэфир и эпоксиалкиды (смола Э-30). Во всех остальных случаях в составе ЛКМ необходимо применять отвердители, что обычно приводит к созданию двухупаковочных материалов.

Это не всегда удобно, так как зачастую смесь смолы и отвердителя имеет ограниченную жизнеспособность, но за счет этого перед разработчиками открываются широкие возможности: варьируя состав отвердителя, можно направленно изменять свойства композиции, т.е. получать Пк с заданными характеристиками. Именно выбор отвердителя является определяющим фактором для обеспечения необходимых технологических и эксплуатационных характеристик лакокрасочных Пк [8].

Благодаря высокой реакционной способности эпоксидных и в меньшей степени гидроксильных групп в ЭС в качестве отвердителей можно использовать мономерные, олигомерные и полимерные соединения различных классов. По механизму полиприсоединения ЭС отверждаются первичными и вторичными ди- и полиаминами, многоосновными кислотами и их ангидридами, а также фенольно-, мочевино- и меламино-формальдегидными смолами; по механизму ионной полимеризации-третичными аминами, аминифенолами и их солями, кислотами Льюиса и их комплексами с основаниями. Иногда эти реакции протекают одновременно, например, при отверждении ЭС дициандиамином [9].

## *Алифатические амины*

С появлением на отечественном рынке в конце 1950-х гг. ЭС остро встал вопрос о выпуске отвердителей для них. Специалисты НИИПМ (М.С. Акутин, И.М. Гурман) предложили полиэтиленполиамины (ПЭПА), а ученые лакокрасочного института ГИПИ-4 (Н.А. Суворовская) предпочли применять гексаметилендиамин (ГМДА) в виде 50%-ного раствора в спирте (отвердитель № 1). В дальнейшем разработка технологии производства этиленовых аминов была поручена НПО ГИПХ (Ленинград). В результате исследований работ (Д.З. Завельский, В.К. Кротова, В.А. Бобылев) были введены в строй крупные производственные мощности по производству этиленовых аминов в Стерлитамаке и Калуше. Важно отметить, что наряду с ПЭПА на Стерлитамакском ПО «Каустик» в значительных количествах выпускали и индивидуальные амины - диэтилентриамин (ДЭТА) и триэтилентетрамин (ТЭТА), которые используются как самостоятельные отвердители и как сырье для производства модифицированных аминных отвердителей [10].

В настоящее время в России основными промышленными отвердителями холодного отверждения являются ПЭПА. Однако они обладают рядом существенных недостатков: непостоянство состава, темный цвет, токсичность, гигроскопичность, возможность карбонизации с образованием карбонатов и карбаматов [11]. Все это ухудшает внешний вид получаемых Пк. Но главным недостатком ПЭПА, как и других алкиленовых ди- и полиаминов, является высокая скорость взаимодействия первичных и вторичных аминогрупп с эпоксидными уже при комнатной температуре. Эта реакция сопровождается сильным экзотермическим эффектом, что является причиной низкой жизнеспособности эпоксидных композиций. Отвержденный полимер получается хрупким, и в большинстве случаев требуется введение пластификатора. Поэтому в различных организациях нашей страны: на Охтинском химкомбинате (Е.М. Бляхман), в УкрНИИПМ (Л.Я. Мошинский) и в ГИПИ ЛКП (А.Д. Еселев) - был разработан и внедрен в производство ряд модифицированных алифатических аминов [3]. К ним относятся:

- аминоакрилаты (ДТБ-2 - аддукт бутилметакрилата с ДЭТА);
- цианэтилированные амины [УП-0633М- моноцианэтилированный ДЭТА (марка А);
- УП-0633М - моноцианэтилированный ТЭТА (марка Б)];
- основания Манниха - продукты взаимодействия фенола, формальдегида с этиленовыми аминами (АФ- 2 - с этилендиамином, УП-583Д - с ДЭТА, УП-583Т - с ТЭТА);
- низкомолекулярные полиамидные смолы (олигоаминоамиды)-продукты взаимодействия димеризованных метиловых эфиров кислот растительных масел с ДЭТА или ТЭТА (ПО-200, ПО-201, ПО- 300 или Л-18, Л-19, Л-20);
- имидазолиновые смолы на основе метиловых эфиров жирных кислот и ТЭТА(И-5М, И-6М);
- аддукты ЭС с аминами, чаще всего с ДЭТА (УП-0616, УП-0617, УП-0620), а так же с имидазолиновыми смолами(ИМЭП-1);
- оксиэтилированные амины (метилдиэтаноламин, УП-0619).

Перечисленные отвердители различаются активностью по отношению к ЭС: основания Манниха и аддукты ЭС с аминами - высокоактивные; ДТБ-2, УП-0633М и полиаминоамиды - среднеактивные; имидазолиновые и оксиэтилированные амины - низкоактивные. Сочетание в рецептуре отвердителей различных марок позволяет в широких пределах варьировать жизнеспособность композиций, температуру и время отверждения, физико-механические и защитные свойства Пк[12].

К алифатическим аминам относятся также 2-метилпентаметилендиамин и триметилгексаметилендиамин, широко используемые за рубежом, в основном в составе смесей. В России эти отвердители начали применять только в последние годы. Их преимущество по сравнению с ГМДА заключается в меньшей токсичности и пониженной тенденции к реакциям карбонизации.

#### *Ароматические амины*

Отвердители этого типа применяют в качестве компонентов высокопрочных и термостойких клеев и герметиков и практически не используют в составе ЛКМ из-за высокой токсичности. Следует отметить, что составы на основе смесей модифицированных ароматических аминов с высокоактивными алифатическими отвердителями (АФ-2, УП-583) или в присутствии катализаторов (УП-606/2, салициловая кислота) могут отверждать ЭС на влажных поверхностях, под водой и при пониженных температурах.

Хотя химстойкость Пк, отвержденных ароматическими аминами, высока, темный цвет и токсичность этих отвердителей явились причиной того, что за рубежом почти повсеместно перешли к использованию модифицированных аминов арилалифатического или циклоалифатического ряда.

#### *Циклоалифатические или арилалифатические амины*

Модифицированные циклоалифатические и арилалифатические амины за рубежом считаются наилучшими отвердителями для большинства областей применения. Как правило, это светлые низковязкие жидкости, хорошо совместимые с ЭС и обеспечивающие высокие показатели физико-механических и защитных свойств Пк в сочетании с удовлетворительной светостойкостью. В качестве исходного сырья для получения таких отвердителей используются изофорондиамин (ИФДА), N-β-аминоэтилпиперазин (АЭП), 1,2-диаминоциклогексан, м-ксилилендиамин (МХДА), диаминодициклогексилметан. Наиболее известными производителями ИФДА в Европе являются фирмы Hiils (Швейцария), Degussa (Германия), а среди крупных производителей отвердителей на его основе, импортирующих продукцию в Россию, стоит отметить Resolution Performance Products (Великобритания)- отвердители Epikure 116, Epikure F-205; Air Products (США) - Ancamine 1618, Ancamine 2512; Cognis (Германия) - Versamine A-29, Versamine 174.

АЭП, практически не выпускавшийся в СССР и мало известный в России, широко распространен на Западе и легко доступен, так как является побочным продуктом при крупнотоннажном производстве этиленовых аминов. Наличие в его структуре первичных, вторичных и третичных аминогрупп делает возможным разработку на его основе активных отвердителей для высокопрочных материалов.

МХДА производят некоторые японские (Mitsubishi и др.) и европейские (Leuna Harze GmbH и др.) фирмы. Следует отметить, что еще 30 лет назад технология синтеза МХДА была разработана в Ленинграде во ВНИИНефтехиме, но этот продукт не нашел тогда квалифицированного применения.

Выпускаемые за рубежом отвердители на основе вышеназванных аминов являются их аддуктами с ЭС и содержат, как правило, разбавители и ускорители отверждения (например, бензиловый спирт), добавки для розлива и др.

### *Отвердители-пластификаторы*

К продуктам этой группы следует отнести полиоксиалкиленди- и триамины (полиоксиалкиленамины). Для их синтеза используют полиоксиалкиленгликоли (лапролы) или соответствующие триолы. В СССР такие отвердители были разработаны в ГИПХе (Н.А. Надежина) и выпускались под марками ДА-200, I ДА-500 и ТА-403 на опытном производстве ГИПХа и Березниковском химкомбинате. К сожалению, в настоящее время их не производят. За рубежом аналогичные продукты под названием «Джеффамины» выпускает ряд фирм. В частности, Техасо Со. (США) производит олигомеры с двумя аминогруппами под марками Geffamine D-230, D-400, D-2000, D-4000, а с тремя аминогруппами - под марками Geffamine T-400, T-3000, T-5000 [8]. Аналогичные продукты производит известная фирма Huntsman. Интерес к таким продуктам вызван тем, что при отверждении ими можно получить Пк практически любой эластичности. Поэтому, комбинируя эти отвердители с другими, например с АФ-2 или с УП-0633М, можно в широком диапазоне варьировать физико-механические свойства Пк.

### *Инициаторы полимеризации и ускорители отверждения ЭС*

Наиболее активными инициаторами полимеризации ЭС являются кислоты Льюиса - комплексы трехфтористого бора с различными азотсодержащими соединениями. Характерной особенностью этих отвердителей является высокая скорость отверждения ЭС (от нескольких секунд до 2-3 ч). Латентные отвердители УП-605/1р/2р/3р позволяют создавать эпоксидные композиции с длительной жизнеспособностью на холоду и быстро отверждающиеся при 80- 140°C.

Из ускорителей отверждения следует отметить УП-606/2 (DMP-30) - 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол, а также замещенные имидазолы: 1-метил- и 2-этил-4-метилимидазол, добавляемые обычно в количестве 1-2% от массы ЭС. За рубежом такие продукты хорошо известны, например, Ancamine K-54 (фирма Air products) или Epicure 3253 (фирма RPP).

Приведенный перечень не исчерпывает ассортимент используемых отвердителей.

Перспективным направлением является применение изоцианатных и неизоцианатных полиуретанов в качестве отвердителей различных ЭС [13].

При применении двухупаковочных составов на основе ЭС с отвердителями аминного типа важно правильно определить соотношение этих компонентов. Как правило, полагают, что необходимо использовать стехиометрические соотношения, хотя исследования показали, что не всегда такие расчеты обеспечивают наилучшие свойства отвержденных полимеров. В большинстве случаев избыток отвердителя негативно сказывается на эксплуатационных свойствах Пк. В мировой практике аминные отвердители принято характеризовать величиной Н-эквивалента, т.е. массовым количеством отвердителя, содержащим 1 г-экв. подвижного атома водорода амино- или иминогрупп. Пропорционально этим показателям и выбирают соотношения ЭС и отвердителя.



В характеристике отвердителей, принятой в нашей стране, отсутствует единый показатель, определяющий их реакционную способность. Чаще всего в ТУ указывают содержание титруемого, иногда общего азота или аминное число (мг КОН/г). Однако, из-за того что методики определения этих показателей отличаются, сопоставление реакционной способности аминосодержащих отвердителей затруднено. Кроме того, в большинстве случаев первичные, вторичные и третичные атомы азота титруются одновременно, а проявляют свое отверждающее действие по-разному. Многочисленные попытки разработать простую и достаточно точную методику определения содержания первичных и вторичных групп оказались безуспешными. В литературе [14] приводится следующая формула расчета необходимого количества отвердителя ( $x$ ):

$$x = (\varepsilon(M/n) / 43) K$$

где  $\varepsilon$  - массовая доля эпоксидных групп в смоле, % ;

$M$  - молекулярная масса амина;

$n$  - количество атомов водорода в первичных и вторичных аминогруппах;

43 - молекулярная масса эпоксидной группы;

$K$  - коэффициент, определенный экспериментально и зависящий от природы взятого амина, как правило равен 1,2-1,4.

Такой расчет является вполне корректным для индивидуальных аминов и модифицированных продуктов, имеющих определенную химическую формулу. Значительно труднее произвести правильный расчет для сложных смесей отвердителей. Л.Я. Мошинский ввел понятие стехиометрического коэффициента ( $A''_c$ ), при умножении эпоксидного числа на его значение получают количество отвердителя в граммах, необходимое для отверждения 100 г ЭС. Ниже приведены типовые величины  $K_c$  для некоторых широко распространенных отвердителей холодного отверждения [3]: ПЭПА - 0,65 - 0,72 в зависимости от состава ПЭПА и условий отверждения; ПО-300 - 3,0; АФ-2 - 0,85; УП-583Д - 0,9; УП-0633М- 1,0; ДТБ-2-2,77.

Учитывая значительные отклонения параметров ЭС и отвердителей от средних значений, для правильного выбора соотношений компонентов во всех случаях рекомендуются проведение технологических проб и проверка времени желатинизации смеси в стандартных условиях. Рекомендуется также, в особенности для ПЭПА, проверка аминного числа отвердителя.

В табл. 3 представлены основные отечественные и импортные аминные отвердители ЭС, используемые в рецептурах ЛКМ. Приведенные данные свидетельствуют о том, что ассортимент выпускаемых отвердителей весьма ограничен. Кроме того, их производят в небольших количествах за исключением ПЭПА, АФ-2 и ДТБ-2. В последние 20 лет сделан существенный шаг назад в развитии производства и научных исследований в области отвердителей. Остановлен выпуск отвердителей в Стерлитамаке и Березниках, дистиллированных ПЭПА- на Нижнетагильском ПО «Уралхимпласт», за пределами России остались Калушское ПО «Хлорвинил» и другие предприятия. Киевский завод «РИАЛ» продолжает выпускать многие марки отвердителей, разработанные ранее, но по слишком высоким ценам.

За рубежом производство отвердителей развивается такими же быстрыми темпами, как и выпуск ЭС. Крупные фирмы, как правило, производят и смолы, и отвердители для них. Так, фирма Dow Chemical (США) выпускает отвердители под маркой DEN, фирма RPP (Англия) - Episure, фирма Leuna Harze - Epilox Hardener, фирма Bakelite A.G. Rutadur. Информация об этих фирмах и об их дистрибьюторах в России приведена в [7]. Из других компаний, проявляющих в последние годы активность на российском рынке, можно отметить фирму Cognis (отвердители Versamine, Versamid, Genamid).

Наибольшей известностью в мире среди фирм, специализирующихся на производстве отвердителей, пользуется американская компания Air products, производящая обширный ассортимент аминных отвердителей под общей маркой Ancamine. Наиболее впечатляющих успехов фирма добилась в производстве отвердителей для водоразбавляемых композиций (марка Epilink). С недавних пор эта компания представлена и на российском рынке.

Таблица 3

Тип и марка отвердителя	Технические условия	Производитель или основной дистрибьютор
Полиэтиленполиамины (ПЭПА)	ТУ 2413-357-00203447-99	ОАО «Уральская химическая компания»(Нижний Тагил)
Полиэтиленполиамины технические (ПЭПА)	ТУ 2413-214-00203312-200	ЗАО«Каустик» (Стерлитамак)
ДЭТА, ТЭТА, N-р-аминоэтилпиперазин	фирмы BASF,Bayer, Akzo,Nobel и др.	ЗАО «Химэкс Лимитед»(С.-Петербург)
АФ-2	ТУ 2494-052-00205423-2004	ОАО «Котласский химзавод» ООО «Промхимресурс» (Москва)
УП-0633М	ТУ 2494-552-00203521-99	ЗАО «Химэкс Лимитед»
ДТБ-2	ТУ 6-05-241-224-79 (сизм.3,4)	ЗАО «Химэкс Лимитед»ЗАО «Гамма», ЗАО «Химик»
УП-583Д, УП-583Т	ТУ-6-05-241-331-82(с изм.1-4)	ЗАО «Химэкс Лимитед»
Отвердитель № 620(аминоаддукт)	ТУ 2413-007-17411121-98	ООО«Суперпласт» (Москва)
ПО-200 (олигоаминоамид)	ТУ 301-10-1304-92	ЗАО «Химэкс Лимитед» ОАО «НПФ «Пигмент» (С.-Петербург)
ПО-201 (олигоаминоамид)	ТУ301-10-1304-92	ОАО «НПФ «Пигмент» (С.-Петербург)
Л-20М (олигоаминоамид)	ТУ 2413-214-00203312-2002	ООО «Суперпласт»
И-6М (имидазолин)	ТУ 2332-105-05034239-97	ОАО «НПФ «Пигмент»

ПО-300 (олигоаминоамид)	ТУ 2224-092-05034239-96	ОАО «НПФ «Пигмент» (С.-Петербург) ЗАО «Химэкс Лимитед»
Отвердитель № 1 (50%-ный раствор ГМДА)	ТУ 6-10-1263-77(с изм. 1-4)	ОАО «Лакокраска» ООО «Суперпласт»
Отвердитель № 2 (30%-ный раствор ПО-200)	ТУ 6-10-1279-77(с изм. 1-4)	ОАО «Лакокраска» ЗАО «Химэкс Лимитед»
Отвердитель №3 (50%-ный раствор ПО-200)	ТУ 6-10-1091-76 (с изм. 1-4)	Лидский ЛКЗ, ЗАО «Химэкс Лимитед»
Отвердитель №4 (30%-ный раствор ПО-201)	ТУ 6-10-1429-79 (с изм. 1-3)	ОАО «НПФ «Пигмент»
Отвердитель № 5 (50%-ный раствор ПО-300)	ТУ 6-10-1093-76(с изм. 1-5) ТУ 6-10-1093-76(с изм. 1-5)	ЗАО «Химэкс Лимитед» Лидский ЛКЗ
ИМЭП-1 (имидазолиновый аддукт)	ТУ6-10-1631-77 (с изм. 1-3)	ОАО «НПФ «Спектр-Лакокраска»
Джеффамины, псиооксипропиленамины	Импорт	ЗАО «Химэкс Лимитед»
УП-606/2 (катализатор отверждения)	Импорт или ТУ 6-00209817-035-96	ЗАО «Химэкс Лимитед»

## Литература

1. **Благонравова А.А., Непомнящий А.И.** Лаковые эпоксидные смолы. М.: Химия, 1970. 248 с.
2. **Сорокин М.Ф. др.** Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Химия, 1989. С. 267-279.
3. Эпоксидные смолы и материалы на их основе: Каталог. Черкассы: НИИТЭХИМ, 1981. С. 40-49.
4. **Пекарский В.А. и др.** ДАН СССР. Сер. Химия. 1970. Т. 192. №1. С. 105-108.
5. **Гаврилина С.А. и др.** ЛКМ. 1971. № 4. С. 24-27.
6. **Ли Х., Невилл К.** Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. С. 70-108.
7. **Еселев А.Д.** Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 3. С. 11 - 14.
8. **Мошинский Л.Я.** Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия Пресс Лтд., 1995. С. 40-142.
9. Энциклопедия полимеров. Т. 3. М.: Сов. Энциклопедия. 1977. С. 992-1001.
10. **Борисенко В. С.** и др. ЖОХ. Т. 55. Вып. 5. С. 1141.
11. Клеи. Герметики. Технологии. 2004. № 5. С. 39.
12. **Еселев А.Д., Бобылев В.А.** Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 4. С. 2-8.
13. **Кудрявцев Б.Б. и др.** ЛКМ. 2003. № 7-8. С. 24-28.
14. Справочник по пластическим массам. Под ред. М.Гарбара и др. М.: Химия, 1969. Т. 2. С. 81.