

НОВЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ КЛЕЕВ И ГЕРМЕТИКОВ ПРОИЗВОДСТВА ЗАО "ХИМЭКС ЛИМИТЕД".

*В. А. Бобылев, А.В.Иванов (ЗАО "ХИМЭКС Лимитед", г.Санкт-Петербург)
«КЛЕИ.ГЕРМЕТИКИ.КРАСКИ» №2 2008 год*

Путем модификации существующих эпоксидных смол и отвердителей разработаны новые продукты, являющиеся основой для создания клеев и герметизирующих составов. Приведены основные свойства новых отвердителей. Описаны свойства новых связующих для композиций: с высокой эластичностью; с хорошей адгезией к полимерным термопластам; отверждающихся при низких температурах; с пониженной вязкостью; с ускоренным режимом отверждения; с увеличенной жизнеспособностью и высокой термостойкостью.

Эпоксидные смолы (ЭС) обладают высокой адгезией к материалам различной природы, поэтому широко используются в качестве основного компонента клеев, герметиков, связующих композиционных материалов.

В настоящий момент существует громадная потребность в современных эпоксидных системах с высокими показателями качества, в первую очередь, обладающих повышенными физико-механическими характеристиками. За последние годы ЗАО "ХИМЭКС Лимитед" наряду с традиционной для России эпоксидной продукцией [1] разработал и начал выпуск ряда эпоксидных систем под маркой ХТ. Сырьевой базой этих материалов явился широкий спектр новых эпоксидных материалов [2], а также этиленовых, ароматических и циклоалифатических аминов, появившихся на рынке России благодаря импорту или освоенных нами в собственном производстве. Столь широкий спектр исходного сырья позволил нашему предприятию разработать и внедрить ряд новых рецептур связующих для клеев и герметиков. Необходимо отметить при этом, что мы не стремились к тому, чтобы выпускать на производстве готовые клеи или герметизирующие материалы, содержащие пигменты, наполнители, различные добавки и прочие компоненты. Мы предлагаем потребителям надежную полимерную основу для целевых материалов, т. е. то, что крупные зарубежные концерны называют *basic formulations*. Именно с этих позиций следует рассматривать предлагаемые в данной статье эпоксидные системы.

В качестве адгезива прежде всего следует рассмотреть компаунд ХТ-119 (ТУ 2257-620-11131395—2007). Эта композиция состоит из модифицированной эпоксидной смолы ХТ-119А, содержащей активный разбавитель, который в результате отверждения встраивается в полимерную сетку. Вследствие этого отвержденный полимер сохраняет свои свойства долгое время и не выделяет летучих соединений в окружающую среду. Отвердитель ХТ-119Б представляет собой модифицированный полиамидный отвердитель -аналог известного отвердителя ПО-300. Свойства компаунда приведены в табл. 1. Следует отметить, что все композиции, описываемые в данной статье, готовили для испытаний тщательным перемешиванием компонентов в заданном соотношении в течение 5 мин. Представленные в табл. 1 данные позволяют легко убедиться в том, что отвержденный полимер обладает прекрасным сочетанием высоких прочностных и эластических показателей даже после отверждения при низких температурах: величина относительного удлинения при разрыве составляет 15-20 % -показатель, которого трудно достичь для сшитого эпоксидного полимера с аминным отвердителем. Практическое применение компаунда ХТ-119 показало его универсальность для склеивания различных материалов и в то же время выявило то, что наиболее полно его свойства проявляются при склеивании древесины (особенно лиственницы) и других волокнистых материалов.

Таблица 1

Свойства эпоксидной композиции ХТ-119

Показатель	Смола ХТ-119А	Отвердитель ХТ-119Б
Внешний вид	Вязкая окрашенная жидкость	
Массовая доля эпоксидных групп, %	20,0-22,0	—
Вязкость при 25°С, Па·с	0,6-1,0	
Аминное число, мг КОН/г	—	350-390
Соотношение смола: отвердитель,мас.с	1:1	
Жизнеспособность*при 25°С, мин	Не более 40	
Условия отверждения, ч/°С: -заливочный образец массой 500г -в тонком слое	5/20 или 20/3 Не менее 24/20	
Свойства отвержденной системы**		
Прочность пленки при изгиб, МПа	93-95	
Прочность на разрыв, МПа	57-60	
Относительное удлинение,%	15-20	
*Образец композиции массой 500г		
**Для композиции, отвержденной при комнатной температуре в течение 7 дней		

Состав можно использовать в условиях повышенной влажности и низких температур (выше 3 °С), причем отвержденный материал обладает высокой влагостойкостью и эластичностью.

Как известно, одной из наиболее сложных технических задач является склеивание полимерных материалов. Мы предлагаем композицию ХТ-162, которая обладает высокой адгезией и прочностью при применении в этой области, особенно для склеивания изделий из поливинилхлорида (ПВХ). Основой этой композиции является диановая смола с активным наполнителем и отвердитель — циклоалифатический полиамин. Свойства компаунда приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства эпоксидной композиции ХТ-162

Показатель	Смола ХТ-162А	Отвердитель ХТ-162Б
Внешний вид	Вязкая окрашенная жидкость	
Массовая доля эпоксидных групп, %	20-22	—
Вязкость при 25°С, Па·с	10-12	9-12
Соотношение смола: отвердитель, мас.ч	1:1	
Жизнеспособность*при 25°С	40	
Условия отверждения, мин/°С	120/25	

Свойства отвержденной системы**	
Прочность на разрыв, МПа	14,7
Относительное удлинение, %	30
Прочность при сдвиге, МПа, соединений:	9,0
гладкий ПВХ	2,5
гладкий полистирол	13,0
необработанная сталь	
<i>*Образец композиции массой 500г</i>	
<i>**Для композиции, отвержденной при комнатной температуре в течение 7 дней</i>	

При рассмотрении приведенных в табл. 2 данных видно, что отвержденный полимер имеет хорошие прочностные и эластические характеристики (величина относительного удлинения при разрыве составляет 30 %), и в то же время вполне удовлетворительную адгезионную прочность даже при склеивании таких инертных в химическом отношении полимеров, как гладкий полистирол и ПВХ.

Одним из важнейших технологических показателей ЭС является их вязкость. Низковязкие системы обладают хорошей проникающей способностью вкупе с хорошей тенденцией к нивелированию различных дефектов поверхности. Желательно также, чтобы изменение вязкости в широких пределах не приводило к ухудшению физико-механических свойств отвержденных систем. Это достигается при использовании ЭС марок ХТ-160А (вязкость при 25 °С – 5—7 Па•с) и ХТ-161А (вязкость при 25 °С - 3,5—5,0 Па • с). В синтезе этих смол наряду с Бисфенолом А (дифенилолпропаном) используют также Бисфенол F (дифенилолметан). Дополнительным преимуществом таких ЭС является их низкая способность к кристаллизации при хранении, особенно в зимних условиях.

Не менее существенным показателем эпоксидных материалов является скорость их отверждения при технологических условиях. Часто время склеивания изделия является лимитирующей стадией всего процесса. Нами был разработан отвердитель ХТ-419Б, имеющий в несколько раз большую скорость отверждения в тонких слоях, чем отвердители на основе полиаминоамидов, и сочетающий в себе положительные качества отвердителей на базе оснований Манниха: возможность применения при низких (до 0 °С) температурах и повышенную химическую стойкость. Еще более высокую отверждающую способность в этих условиях имеет аминный отвердитель ХТ-489Б (содержащий в своем составе ускоритель), который хорошо зарекомендовал себя в ремонтных составах и при формовании изделий из стеклопластика.

В практике встречаются и такие случаи, когда наоборот требуется низкая скорость отверждения и соответственно возможность длительного применения готового состава. Для таких клеевых композиций был разработан отвердитель ХТ-414Б на основе полиаминоамидов с пониженным содержанием свободных полиаминов. Главной отличительной особенностью композиций с его применением является низкое тепловыделение при отверждении, что позволяет использовать их в больших объемах (до 50 кг) одновременно. Конечно, указанное свойство наиболее интересно для заливочных компаундов, применяемых в электротехнике. Кроме того, в последние годы очень актуальна проблема антивандальной защиты различных изделий, которая легко решается при использовании эпоксидных композиций на базе широкого набора ЭС и отвердителя ХТ-414Б. Свойства указанных отвердителей приведены в табл. 3.

Свойства отвердителей ХТ-419Б, ХТ-489Б, ХТ-414Б

Показатель	ХТ-419Б (ТУ 2494-621-11131395-2007)	ХТ-489Б (ТУ 2494-645-11131395-2007)	ХТ-414Б (ТУ 2494-613-11131395-2006)
Внешний вид	Низковязкая прозрачная окрашенная жидкость	Низковязкая прозрачная жидкость светло-желтого цвета	Однородная вязкая жидкость от желтого до темно-коричневого цвета
Вязкость при 25°C, Па·с	1-3	Не более 5	13-19
Аминное число, мг КОН/г	400-500	650-700	280-330
мг HCl/г	260-325		182-215
Соотношение смола ЭД-20:отвердитель, мас.ч.	100:30	100:20	100:75
Жизнеспособность* при 25°C, мин.	40-50	15	120
	Не менее 40		
Условия отверждения (до отлипа), ч/°C:	3/25 или 24/3	(1-1,5)/25	(24-48)/(20-25) или (1-2)/65
Свойства отвержденной системы**			
Прочность на сжатие, МПа	102	96	95
Прочность на растяжение, МПа	38	40	20
Прочность на изгиб, МПа	110	102	55
Относительное удлинение, %	3,2	1,6	8,0
*Для образца массой 500г			
**Для композиции, отвержденной при комнатной температуре в течение 7 дней			

Показатели этих отвердителей свидетельствует об их существенных различиях между собой: по величине аминного числа; вязкости; времени желатинизации (в смеси со стандартной ЭС). Соответственно изменяются и физико-механические свойства отвержденных композиций: наиболее прочные в механическом отношении композиции получают с отвердителями ХТ-489Б и ХТ-419Б, в то время как отвердитель ХТ-414Б способствует получению составов с большим запасом эластичности. Следует отметить также, что при некотором изменении соотношения ЭС: отвердитель появляется дополнительный резерв в варьировании определенных свойств отвержденных композиций, например, композиций с отвердителем ХТ-414Б. Так, увеличение количества отвердителя выше расчетного приводит к повышению скорости отверждения и эластических характеристик

полимера, в то время как уменьшение может способствовать улучшению прочностных показателей отвержденной системы.

Готовым к применению в качестве герметика эпоксидным составом является композиция ХТ-118 (ТУ 2257-614-11131395-2006), включающая в себя низковязкую эпоксидную смолу ХТ-118А и отвердитель ХТ-118Б. Основой этой композиции является диановая смола с активным алифатическим разбавителем и смесевой отвердитель — пластифицированный циклоалифатический диамин. Высокая эластичность и ударопрочность, хорошая адгезия к конструкционным материалам и дереву, прекрасная совмещаемость с неорганическими наполнителями придает отвержденному составу отличные потребительские свойства. Свойства композиции ХТ-118 приведены в табл. 4. Обращают на себя внимание весьма высокие физико-механические свойства пленок на основе данной композиции (прочность пленки при ударе по У-1 -50 см, эластичность пленки при изгибе - 1 мм) в сочетании с высокой водостойкостью. Это дает основания рекомендовать композицию для использования не только в качестве герметика, но и как пленкообразующее для лакокрасочных материалов и полимерных покрытий полов.

Таблица 4

Свойства эпоксидной композиции ХТ-118

Показатель	Смола ХТ-118А	Отвердитель ХТ-118Б
Внешний вид	Вязкая окрашенная жидкость	
Массовая доля эпоксидных групп, %	20,0-22,0	—
Вязкость при 25°С, Па·с	1,5-2,5	0,01
Аминное число, мг КОН/г		500-530
Соотношение смола: отвердитель	4:1	
Жизнеспособность*при 20°С,ч	3-5	
Условия отверждения, ч/°С:	(8-12)/20	
Свойства отвержденной системы**		
Прочность пленки при ударе ,см	Более 50	
Эластичность пленки при изгибе,мм	1	
Водопоглощение при 20°С,%	0,02	
*Образец композиции массой 500 г.		
**Для композиции, отвержденной при комнатной температуре в течение 7 дней.		

В электротехнических заливочных и пропиточных компаундах, а также в клеях горячего отверждения часто используют связующие, позволяющие получать значительно более высокие показатели свойств, чем при холодном отверждении, и достигать требуемой теплостойкости и прочности изделий. Общеизвестным недостатком этого процесса является длительность и энергоемкость. Для значительного снижения времени и температуры отверждения нами разработан ангидридный отвердитель (с введенным ускорителем) ХТ-152Б. Отвердитель стабилен при хранении и обеспечивает относительно длительную (до 4 сут.) жизнеспособность смешанных и готовых к применению составов при нормальных условиях. В то же время он придает процессу отверждения высокую скорость при повышенной (более 80 °С) температуре. Отвердитель ХТ-152Б дает хорошие результаты с любыми ЭС. Однако специально для его применения нами разработана низковязкая эпоксидная смола (с пластификатором) ХТ-155А. Введенный пластификатор позволяет использовать изделия при температурах

-60...+150 °С. Свойства композиции ХТ-155/152 и отвердителя ХТ-152Б приведены в табл. 5.

Таблица 5

Свойства эпоксидной композиции ХТ-155/152

Показатель	Смола ХТ-155А ТУ 2257-643-11131395- 2007	Отвердитель ХТ-152Б ТУ 2494-635-11131395- 2007
Внешний вид	Низковязкая, бесцветная жидкость	Прозрачная жидкость от светло-желтого до светло-коричневого цвета
Массовая доля эпоксидных групп, %	20,0-22,0	—
Вязкость при 25°С, Па·с	1,5-2,1	Не более 5
Вязкость по ВЗ-246 при 20°С, с, не более		30
Соотношение смола: отвердитель, мас.ч	100:81	
Жизнеспособность*при 25°С, мин, не менее	72	
Условия отверждения, ч/°С:	0,5/120 или (1/120 + 2/150)**	
Свойства отвержденной системы***		
Прочность на изгиб, МПа	132-140	
Прочность на разрыв, МПа	53-62	
Относительное удлинение, %	3-4	
Теплостойкость по Мартенсу, °С	160	
*Образец композиции массой 500 г		
**Режим, применяемый для придания изделиям улучшенных физико-механических характеристик.		
***.Для композиции, отвержденной при комнатной температуре в течение 7 сут.		

Важно отметить высокую величину показателя теплостойкости отвержденной композиции, что дает основания для создания изделий электротехники с высоким классом нагревостойкости (F и возможно H).

Сотрудники ЗАО "ХИМЭКС Лимитед", обладая большим научным и технологическим потенциалом и знаниями в области эпоксидных систем, непрерывно совершенствуют ассортимент выпускаемой продукции. Совместно с заинтересованными заказчиками они разрабатывают новые эпоксидные композиции с улучшенными физико-механическими свойствами и всегда готовы оказать консультационную помощь в подборе оптимальных составов и предоставить необходимые образцы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Еселев А. Д., Бобылев В. А.** // Клеи. Герметики. Технологии. 2006. № 7. С. 2-8.
2. **Бобылев В. А.** // Композитный мир. 2006. № 3. С. 14-17