

Эпоксидные пленкообразователи для полимерных покрытий полов.

к.т.н. А.Д. Еселев, ООО «Фирма ФЕАС», Москва;
к.х.н. О.Н. Гаричева, ООО «СМТ Продукт», Москва;
к.х.н. В.А. Бобылев, ЗАО «ХИМЭКС Лимитед», С.-Петербург
«Лакокрасочная промышленность» №10 2008 год

Именно эпоксидные смолы, благодаря ряду их выдающихся свойств, являются основой полимерных покрытий полов в России и большинстве зарубежных стран. Нельзя не отметить, что в некоторых государствах, в частности США, лидирующие позиции в этом производственном секторе занимают полиуретаны. Кроме некоторых преимуществ полиуретановых пленкообразователей перед эпоксидными решающую роль играет то обстоятельство, что производство полиуретанов в Америке развито очень широко, что отражается на ценовой конъюнктуре.

Рассмотрим важнейшие компоненты, входящие в рецептуры эпоксидных композиций для покрытий полов. Подробное обсуждение данного вопроса представляет интерес еще и потому, что эти же вещества могут с успехом использоваться в составе ЛКМ для самых различных областей применения.

Эпоксидные смолы

Основными марками эпоксидных олигомеров, применяемых для получения покрытий полов, являются низкомолекулярные эпоксидно-диановые смолы (ЭС) марок ЭД-20, реже ЭД-22 или их зарубежные аналоги, например Epikote-828 (Hexion, США), D.E.R-330 или D.E.R-331 (Dow Chemical, США), YD-128 (KUKDO, Корея) и др. [2]. К сожалению, отечественные производители эпоксидных композиций используют в рецептурах практически исключительно вышеназванные базовые ЭС на основе бисфенола А (дифенилолпропана), в то время как крупные зарубежные компании применяют для этих целей значительно более широкий ассортимент эпоксидных пленкообразователей, в который входят:

- низкомолекулярные ЭС с пониженной вязкостью (по сравнению со стандартными смолами), например Epikote-828LVEL (Hexion). Это дает возможность ввести в композицию большее количество наполнителей и снизить стоимость покрытия;

- ЭС на основе бисфенола F (дифенилолметана) или на основе смеси бисфенола А с бисфенолом F, например D.E.R-351 или D.E.R-352(Dow Chemical), что обеспечивает не только снижение вязкости, но и улучшение прочностных характеристик и химстойкости покрытий. Кроме того, устраняется кристаллизация смолы при хранении;

- ЭС, эластифицированные, в частности, димерной кислотой или каучуками, например YD-171 или KR-100 (KUKDO), способствующие флексибилизации отвержденных полимеров (обычно в комбинации со стандартными диановыми ЭС);

- ЭС, отверждаемые при низких температурах, например KDN-255 (KUKDO).

Следует отметить, что в последнее время фирма «ХИМЭКС Лимитед» (С.-Петербург) представила на рынке ряд марок низковязких ЭС (ХТ-118А, ХТ-119А, ХТ-160А, ХТ-161 А), в том числе и для быстроотверждаемых композиций, разработанных специально для покрытий полов и химстойких ЛКМ, не содержащих растворителей [3].

Более подробно ситуация с производством ЭС освещена в [1,4].

Разбавители и пластификаторы

Поскольку введение летучих растворителей в композиции для наливных полов недопустимо из-за снижения прочностных показателей покрытий, а также из экологических соображений, для снижения вязкости системы приходится использовать разбавители, предпочтительно активные, участвующие в процессе отверждения и встраивающиеся в формирующуюся в процессе отверждения полимерную сетку. Это в основном глицидиловые эфиры спиртов, фенолов и карбоновых кислот, выпускаемых теми же зарубежными фирмами, которые производят ЭС. Достаточно обширный ассортимент таких продуктов в РФ предлагает фирма «ХИМЭКС Лимитед» (С.-Петербург). Среди них в первую очередь следует отметить традиционные монофункциональные разбавители: фенил-, бутил- или крезилглицидиловые эфиры, которые обладают низкой вязкостью и хорошей разбавляющей способностью, но в то же время ухудшают механическую прочность и химстойкость покрытий.

Из разбавителей этого класса предпочтительно применять глицидиловый эфир неодекановой кислоты, выпускаемый фирмой Hexion под маркой Cardura E. Для сохранения механической прочности отвержденных полимеров рекомендуется использовать бифункциональные продукты: хорошо известные в нашей стране алифатические ЭС марок ДЭГ-1, ТЭГ-1, продукты полимеризации эпихлоргидрина Э-181 и УП-655, диглицидиловый эфир 1,4-бутандиола. Для улучшения эластичности и огнестойкости покрытий рекомендуется введение в рецептуру материалов хлорсодержащей ЭС марки Оксилин-5(А) [5].

Наиболее широкое признание и распространение в нашей стране в качестве активных разбавителей и пластификаторов для покрытий полов получили Лапроксиды -глицидиловые эфиры моно- и полифункциональных спиртов различной молекулярной массы, а также их производные, содержащие циклокарбонатные группы, -Лапролаты. Эти продукты разработаны и производятся НПП «Макромер» (Владимир) [6].

Использование нереакционноспособных разбавителей в составе композиций для наливных полов целесообразно в тех случаях, когда они проявляют характер антипластификаторов, т.е. соединений, повышающих одновременно прочность и эластические характеристики полимерных композиций [7].

Отвердители

Как известно, эпоксидные ЛКМ естественного отверждения производят и поставляют потребителям в виде двухупаковочных составов, главным образом с отвердителями аминного типа. Исключением являются лишь некоторые виды ЭС: эпоксиэфиры, эпоксиалкидная смола Э-30, высокомолекулярные полигидроксиэфиры (феноксисмолы). Следует отметить, что некоторые из этих продуктов начинают находить применение и в материалах для защитных покрытий полов. Необходимо подчеркнуть, что именно выбор отвердителя в большинстве случаев является определяющим фактором для обеспечения необходимых технологических и эксплуатационных характеристик эпоксидных полимерных материалов.

Подробно отвердители эпоксидных смол и механизм их действия приведены в [8—11]. В рамках данной статьи представляется целесообразным остановиться на описании некоторых наиболее важных марок отвердителей, получивших широкое распространение в рецептурах материалов для полимерных покрытий полов. В первую очередь к ним относятся полиэтиленполиамины (ПЭПА), производимые ОАО «Уральская химическая компания» (Нижний Тагил) и ЗАО «Каустик» (Стерлитамак). По химическому составу они представляют собой сложные смеси ди- и полиаминов: диэтилентриамин (ДЭТА), триэтилтетрамина (ТЭТА) и более высокомолекулярных полиаминов со средней молекулярной массой 220—270. Недостатки ПЭПА в качестве отвердителя известны давно, подробно этот вопрос освещен в статье [2]. Тем не менее этот отвердитель достаточно часто применяется в рецептурах композиций для грунтовочного и выравнивающего слоя в первую очередь из экономических соображений.

Значительно более перспективным представляется использование в качестве отвердителей модифицированных аминов: аддукта ЭС с ДЭТА (отвердитель 620), моноцианэтилированного ДЭТА (отвердитель УП-0633М), аддукта ЭС с бутилметакрилатом (отвердитель ДТБ-2). Эти отвердители, отличаясь между собой значениями аминных чисел и реакционной способностью при взаимодействии с ЭС, обеспечивают получение покрытий с более высокими эластическими характеристиками и лучшим внешним видом.

Достижение тех же целей преследует применение хорошо известных в отечественной и мировой практике низкомолекулярных полиамидных и имидазолиновых отвердителей. Для этого оказываются пригодными продукты, отличающиеся высокими значениями аминных чисел и низкой вязкостью. Этим требованиям удовлетворяют лишь некоторые марки отвердителей (И-5М, И-6М, Л-20М), производимые в нашей стране и в Украине в небольшом объеме. В основном же потребность в таких продуктах удовлетворяется за счет импорта от таких фирм, как Arizona Chemicals (Великобритания), Cognis (Германия), Air Products (США) [3]. Некоторые новые отвердители такого типа разработаны в последние годы фирмой «ХИМЭКС Лимитед» (марки ХТ-119Б, ХТ-414) [4].

Во многих случаях для практического применения ЭС требуется повышение скорости отверждения и жесткости полимерных покрытий. Эта задача решается использованием отвердителей типа оснований Манниха - продуктов конденсации фенолов, формальдегида и этиленовых аминов. Широкую известность в России получил отвердитель АФ-2—продукт конденсации фенола, формальдегида и этилендиамин, выпускаемый на ОАО «Котласский химический завод». Близкие по составу отвердители марок УП-583Д и УП-583Т на основе ДЭТА и ТЭТА (соответственно) производит фирма «ХИМЭКС Лимитед». Эта же фирма под маркой ХТ-419 выпускает модифицированное основание Манниха, рекомендуемое для отверждения в условиях повышенной влажности и низких температур. Отвердители типа основания Манниха под маркой Этал-12 выпускает московская фирма «Эпитал» [12]. Отвердители такого же типа представлены и в ассортименте большинства зарубежных компаний, производящих аналогичную продукцию. Правда, эти продукты выгодно отличаются от российских аналогов светлым цветом, отсутствием неприятного запаха и свободного фенола. По некоторым данным, в качестве фенольного компонента при производстве зарубежных отвердителей используют крезол, бисфенол А и другие замещенные фенолы.

Отвердители на основе ароматических аминов, ранее широко применявшиеся в нашей стране и за рубежом, в последнее время используются все реже. Их недостатком является темный цвет, а главное, считается, что многие из этих соединений по токсикологическим характеристикам не соответствуют современным требованиям. Ароматические амины отверждают ЭС при повышенной температуре, но в присутствии катализаторов удается провести процесс отверждения при комнатной и даже пониженной температуре. Катализаторами могут служить различные фенолы, салициловая или трихлоруксусная кислота, а также описанные ниже ускорители отверждения ЭС [9, с. 49]. Фирма «Эпитал» производит отвердители такого типа под марками Этал-45М и Этал-45Т₂. В их состав входят ускорители отверждения, однако их рекомендуют использовать только для грунтовочного и выравнивающего слоев [13]. Преимуществом таких продуктов считается более высокая химстойкость отвержденных полимеров по сравнению с таковыми, отверждаемыми аминами алифатического ряда.

Наиболее высококачественными, отвечающими современным требованиям по сочетанию высокого уровня физико-механических свойств с хорошей светостойкостью, считаются отвердители на основе аминов циклоалифатического ряда, в основном изофорондиамина, который является довольно дорогим продуктом. Его крупнейшие изготовители в Европе — компании Evonic AG (Германия) и BASF SE (Германия). К тому же аминное число таких популярных в нашей стране отвердителей на основе изофорондиамина, как Ancamine 149 (Air Products) или Epicure F-205 (Hexion), составляет приблизительно 300 мг КОН /г и, соответственно, количество отвердителя на 100ч. (по массе) базовой эпоксидной смолы составляет 55—60 ч. (по массе). Тем не менее именно такие отвердители рекомендуются большинством зарубежных изготовителей эпоксидных композиций для полов при формировании верхнего отделочного слоя.

В нашей стране многие компании, выпускающие составы для полов, приобретают эти отвердители по импорту или изготавливают их самостоятельно, пользуясь собственными разработками. В качестве товарного продукта отвердители на основе модифицированного изофорондиамина с недавнего времени выпускает фирма «ХИМЭКС Лимитед» под маркой ХТ-444. Однако, поскольку изофорондиамин

является довольно дорогим продуктом, многие производители предпочитают использовать для отделочных слоев сочетание модифицированных алифатических отвердителей аминного типа.

Сравнительно новым является отвердитель марки Этал-2К, разработанный и выпускаемый фирмой «Эпитал». Он представляет собой аминный аддукт эпоксидной смолы циклоалифатического типа (в отличие от традиционных аминокаддуктов на основе ЭС). По данным авторов разработки, благодаря высокому содержанию циклоалифатических фрагментов в молекуле полимера обеспечивается высокая свето- и атмосферостойкость отвержденных покрытий [12].

Нельзя не упомянуть еще один класс отверждающих компонентов -отвердители-пластификаторы типа полиоксипропиленаминов («джеффаминов»), выпускаемых, в частности, компанией Huntsman (США), предлагающей самый широкий ассортимент этих материалов. Полиоксипропиленамины марок D-230, D-400, D-2000, а также T-403, T-5000 всегда есть на складе фирмы «ХИМЭКС Лимитед» [5]. По заказу возможна поставка других марок. Достоинством этих отвердителей является высокая эластичность структурируемых с их участием эпоксидных полимеров, а недостатками — медленное отверждение и невысокие прочностные показатели, вследствие чего их рекомендуют применять совместно с другими высокоактивными отверждающими агентами.

Сравнительная характеристика некоторых отечественных и зарубежных отвердителей

Показатели	Марка отвердителя					
	ХИМЭКС Лимитед		Air Products		СМТ-Продукт	
	Отвердитель ХТ-444	Отвердитель ХТ-119	Аncamine 1618	Аncamine 2609	Ризокур 1001	Ризокур 1105
Внешний вид	Прозрачная бесцветная или слабоокрашенная жидкость	Прозрачная жидкость от светло-желтого до светло-коричневого цвета	Прозрачная слабоокрашенная жидкость	Прозрачная жидкость от светло-желтого до светло-коричневого цвета	Прозрачная жидкость светло-желтого цвета	Прозрачная жидкость темного цвета
Динамическая вязкость, Па·с, при 20 °С	0,3—0,5	1,0—3,0 (при 25 °С)	0,3—0,6 (при 25 °С)	0,3—0,7 (при 25 °С)	0,5—0,7	2,0—3,0
Время гелеобразования, мин	30*	40—50**	40***	15***	50***	20***
Аминное число, мг КОН/г,	450—500	450—500	260—285	380—410	280—300	300—330
Масса отвердителя на 100 г ЭС	50*	30**	60***	40***	56***	56***
Прочность при сжатии через 7 сут, МПа, не менее	65,0	70	-	-	70,0	76

* С ЭС УД 128 (эпоксидное число, э.ч. = 22,6—23,0 %) при 25 °С; ** с модифицированной ЭС К-153 (э.ч. = 15,0—17,5 %) при 20 °С; *** со стандартной ЭС Epikote 828 (э.ч. = 23,5 %) при 25 °С.

В заключение данного раздела небезынтересно рассмотреть сравнительную характеристику некоторых отечественных отвердителей с зарубежными аналогами. В качестве эталона сравнения выбраны отвердители компании Air Products, специализирующейся на выпуске отвердителей ЭС. В таблице приведены некоторые показатели отвердителей двух марок отверждающих агентов этой компании — с ускоренным режимом отверждения (Аncamine 2609) и со стандартным режимом (Аncamine 1618), позволяющим получить декоративное покрытие с улучшенной светостойкостью и хорошими физико-механическими свойствами. Из отечественных продуктов выбраны отвердители фирмы «ХИМЭКС Лимитед», свойства покрытий на основе которых изложены в [3], а также фирмы «СМТ», занимающей лидирующие позиции в разработке и производстве эпоксидных композиций для полимерных покрытий полов.

Легко убедиться в том, что по основным показателям приведенные отечественные отвердители близки к зарубежным аналогам. Тот же результат получен при сравнении свойств соответствующих покрытий.

Ancamine 1618-промышленный стандартный отвердитель, модифицированный циклоалифатический аминокаддукт, применяется для самовыравнивающихся и высоконаполненных покрытий.

Ancamine 2609 -отвердитель типа основания Манниха для отверждения в условиях повышенной влажности при температурах от 5 °С, для высоконаполненных материалов, не содержащих растворителя.

Отвердитель ХТ-444-низковязкий модифицированный циклоалифатический амин для отверждения жидких ЭС при комнатной и пониженной температуре, дает возможность изготавливать полимерные покрытия наливных полов.

Отвердитель ХТ-419 — модифицированный отвердитель типа основания Манниха, может применяться в условиях высокой влажности и пониженных (до 3 °С) температур.

Ризокур 1001 — отвердитель на основе модифицированного аминокаддукта, применяется для декоративных, атмосферостойких и защитных покрытий.

Ризокур 1105 — высокоактивный отвердитель типа модифицированного основания Манниха, для отверждения в условиях высокой влажности и пониженных (до 5 °С) температур. Рекомендуется для грунтовки, базовых (промежуточных) слоев и шпатлевки.

Ускорители отверждения. Добавки

При нанесении полимерных покрытий на поверхность пола зачастую требуется ускорить процесс отверждения пленок и снизить температуру отверждения. Это достигается применением высокоактивных отвердителей (например, оснований Манниха), а также введением ускорителей в состав композиции. В качестве ускорителей отверждения ЭС алифатическими аминами обычно используют такие соединения, как 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол, известный в России под маркой УП-606/2, ДМБА (диметилбензиламин), 2-метилимидазол. Фирма «ХИМЭКС Лимитед» выступает как возможный поставщик этих продуктов на российский рынок.

Весьма важную роль в процессе получения всех видов полимерных материалов для покрытий полов играют так называемые малые добавки, т.е. вещества, вводимые в полимерные композиции в сравнительно небольших количествах, но существенно облегчающие процесс их приготовления и хранения, а также улучшающие внешний вид и декоративные свойства получаемых покрытий [14]. К их числу относятся:

- диспергаторы и супердиспергаторы — при введении пигментов и наполнителей в высоковязкие олигомерные системы улучшают смачивание и ускоряют диспергирование;
- добавки, препятствующие оседанию наполнителей в процессе транспортировки и хранения готовых материалов;
- вещества, снижающие пенообразование (пеногасители) и предотвращающие образование воздушных пузырей в покрытии (деаэраторы);
- компоненты, улучшающие розлив и способствующие получению ровного однородного покрытия;
- эмульгаторы — добавки, способствующие образованию стабильных водных дисперсий ЭС.

С химической точки зрения большинство названных добавок принадлежит к классу кремнийорганических или акриловых смол, восков, а также поверхностно-активных веществ. Потребность в них удовлетворяется за счет закупки по импорту у таких фирм, как Вук Chemie, ВОСНАКО или TROY. Из отечественных компаний, производящих добавки, можно назвать лишь фирму «Пента-91», специализирующуюся на выпуске кремнийорганических компонентов.

Резюмируя изложенное, следует отметить, что авторы не ставили перед собой задачу показать весь спектр компонентов связующих, используемых в рецептурах материалов для полимерных покрытий полов. Однако и представленных данных достаточно для того, чтобы понять, какие богатые

возможности открываются перед создателями таких материалов. Успех работы зависит от того, насколько удачно исследователи смогут воплотить в жизнь эти возможности, учитывая технические, технологические и экономические факторы конкретных производств.

Литература.

1. Еселев А.Д., Гаричева О.И. Лакокрасочная промышленность. 2008. № 9. С. 28-30,32-34, 36.
2. Еселев А.Д., Бобылев В.А. Клеи. Герметики. Технологии. 2006. № 7. С. 2—8.
3. Бобылев В.А., Иванов А.В., Еселев А.Д. Лакокрасочная промышленность. 2008. № 3. С. 26-30.
4. Еселев А.Д., Бобылев В. А. ЛКМ. 2005. № 10. С. 16—26.
5. Эпоксидные смолы. Отвердители. Техническая химия. Аналитическая химия. Каталог продукции ЗАО «ХИМЭКС Лимитед». С.-Петербург, 2008. (www.chimexltd.com).
6. Потапочкина И. И., Короткова Н.П. и др. Клеи. Герметики. Технологии. 2006. № 7. С. 14—17.
7. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных олигомеров. Казань: ПИК «Дом печати», 2004. 380 с.
8. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам.: Пер. с англ. М.: Энергия, 1973. 418с.
9. Мошинский Л.Я. Эпоксидные смолы и отвердители. Тель-Авив: Аркадия Пресс Лтд., 1995. С. 40-42.
10. Кочнова З. А., Жаворонок Е.С., Чалых А. Е. Эпоксидные смолы и отвердители: Промышленные продукты. М.: ООО «Пэйнт Медиа», 2006. 197с.
11. Еселев А.Д., Бобылев В.А. Клеи. Герметики. Технологии. 2005. № 4. С. 2—8.
12. www.epital.ru
13. Пат. 2207349 РФ. БИ. 2003. № 18.
14. Верхованцев В. В. Функциональные добавки в технологии лакокрасочных материалов и покрытий. М.: 000 «Издательство "ЛКМ-пресс"», 2008. 280 с.