

Новые эпоксидные смолы для лакокрасочных материалов производства ЗАО «ХИМЭКС Лимитед».

*В.А.Боюбылев, А.В.Иванов, ЗАО «ХИМЭКС Лимитед», С.-Петербург
А.Д.Еселев, ООО «Фирма ФЕАС», Москва
«Лакокрасочная промышленность» №3, 2008 год*

Путем модификации промышленных эпоксидных смол и отвердителей в компании «ХИМЭКС Лимитед» разработаны новые пленкообразователи для ЛКМ с пониженной вязкостью, отверждающихся при низких температурах и характеризующихся высокой жизнеспособностью. Покрытия на их основе обладают хорошей эластичностью и адгезией к термопластичным полимерным подложкам, а также высокой термостойкостью.

Эпоксидные смолы (ЭС) характеризуются высокой адгезией к материалам различной природы, поэтому их широко используют в качестве основного компонента ЛКМ, клеев, герметиков и композиционных материалов. В настоящее время потребность в современных эпоксидных материалах с высокими показателями качества, в первую очередь обладающих повышенными физико-механическими характеристиками, очень велика. За последние годы ЗАО «ХИМЭКС Лимитед» наряду с традиционным для России ассортиментом ЭС и отвердителей [1] разработало и освоило производство эпоксидных продуктов под маркой ХТ. Сырьевой базой для получения этих материалов явился широкий спектр новых ЭС [2], а также этиленовых, ароматических и циклоалифатических аминов, появившихся на рынке России. Это позволило предприятию разработать и внедрить в производство ряд новых композиций ЛКМ. При этом необходимо отметить, что мы не стремились к производству готовых ЛКМ. Мы предлагаем потребителям высококачественную полимерную пленкообразующую 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 материалы.

Физико-химические показатели используемых эпоксидных олигомеров, отвердителей и модельных композиций (внешнего вида, вязкости, содержания функциональных групп, жизнеспособности) оценивали по общепринятым методикам [3]. Прочностные характеристики отвержденных композиций (прочность на разрыв, сжатие, изгиб, растяжение, относительное удлинение при разрыве) измеряли на разрывной машине в соответствии с ГОСТами, принятыми для испытания пластмасс. Свойства лаковых покрытий (прочность при ударе, эластичность при изгибе), а также водопоглощение свободных пленок определяли в соответствии с ГОСТами на испытание ЛКМ. При этом мы исходили из предположения о многоцелевом использовании испытываемых отвержденных полимерных композиций. Практикой доказано, что полимеры с высокими физико-механическими характеристиками могут, как правило, с успехом применяться в качестве основы для создания ЛКМ, клеев, герметиков, электроизоляционных компаундов, композиционных материалов и др.

Современный этап развития ЛКМ на основе ЭС характерен прежде всего широким распространением материалов, не содержащих летучих растворителей. Ранее, во второй половине XX в. доминирующее положение в отечественной и мировой лакокрасочной промышленности занимали материалы на основе твердых ЭС средней молекулярной массы (недаром смолу Epikote 1001 фирмы Shell, близкую по составу отечественной Э-41, в мире называли work horse, рабочей лошадкой смол для покрытий), требующих присутствия в рецептурах летучих растворителей. Сейчас ситуация существенно изменилась по нескольким причинам. Это и резко возросшая стоимость растворителей, и экологические соображения, и более высокие защитные свойства получаемых покрытий и, как следствие, их более высокая долговечность и эксплуатационная надежность. К тому же для ряда важнейших областей применения ЭС, в частности для бесшовных наливных полов в строительстве, наличие в рецептурах значительных количеств летучих растворителей вообще недопустимо.

Однако отказ от применения летучих растворителей и связанный с этим переход к использованию низковязких ЭС и отвердителей не столь прост. Основной проблемой является обеспечение высоких и сохраняющихся во времени эластических характеристик покрытий, гарантирующих снижение внутренних напряжений и обеспечение долговечности покрытий.

В качестве пленкообразующей основы для ЛКМ 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. Благодаря этому отвержденный полимер сохраняет свои свойства долгое время и не выделяет летучих органических соединений в окружающую среду. Отвердитель ХТ-119Б представляет собой модифицированный полиамидный отвердитель-аналог ПО-300. Свойства компаунда приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства компаунда ХТ-119

| Показатель | Смола ХТ-119А | Отвердитель ХТ-119Б |
|--|---|--|
| Внешний вид | Низковязкая жидкость светло-желтого цвета | Вязкая жидкость светло-коричневого цвета |
| Массовая доля эпоксидных групп, % | 20,0-22,0 | — |
| Вязкость при 25°С, Па·с | 0,6-1,0 | 2,5-3,5 |
| Аминное число, мг КОН/г | — | 350-390 |
| Соотношение смола: отвердитель | 1:1 | |
| Жизнеспособность*при 25°С, мин | Не менее 40 | |
| Условия отверждения, ч/°С: | | |
| -заливочный образец массой 500г | 5/20 или 20/3 | |
| -в слое толщиной 100-200мкм | Не менее 24-20 | |
| Прочность пленки при изгибе **, МПа | 93-95 | |
| Прочность пленки при разрыве**, МПа | 57-60 | |
| Относительное удлинение**, % | 15-20 | |
| *Образец массой 500г **Для композиции, отвержденной при комнатной температуре в течение 7 сут. | | |

Представленные в табл. 1 данные свидетельствуют в том, что отвержденный полимер отличается прекрасным сочетанием высоких прочностных и эластических показателей даже после отверждения при низких температурах: величины относительного удлинения при разрыве 15—20 % трудно достичь для эпоксидного полимера, отвержденного амином. Практическое применение компаунда ХТ-119 показало его универсальность для нанесения на различные подложки и в то же время выявило, что наиболее полно его свойства проявляются при лакировании древесины (особенно лиственницы) и других волокнистых материалов. 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 нанесение покрытий на различные полимерные материалы, особенно инертные в химическом отношении и с гладкой поверхностью. На предприятии ЗАО «ХИМЭКС Лимитед» разработана композиция ХТ-162, характеризующаяся, высокой адгезией и прочностью при

нанесении на «трудные» подложки, особенно на изделия из поливинилхлорида (ПВХ). Основной этой композиции является диановая ЭС с активным разбавителем и циклоалифатический полиамин в качестве отвердителя. Свойства компаунда приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства компаунда ХТ-162

| Показатель | Смола ХТ-162А | Отвердитель ХТ-162Б |
|--|--------------------------------|--|
| Внешний вид | Вязкая жидкость светлого цвета | Вязкая жидкость светло-коричневого цвета |
| Массовая доля эпоксидных групп, % | 20-22 | — |
| Вязкость при 25°С, Па·с | 10-12 | 9-12 |
| Соотношение смола: отвердитель | 1:1 | |
| Жизнеспособность*при 25°С | 40 | |
| Условия отверждения, мин/°С | 120/25 | |
| Прочность на разрыв**, МПа | 14,7 | |
| Относительное удлинение**, % | 30 | |
| Прочность при сдвиге**, МПа, соединений: | | |
| гладкий ПВХ | 9,0 | |
| гладкий полистирод | 2,5 | |
| необработанная сталь | 13,0 | |
| *Образец массой 500г **Для композиции, отвержденной при комнатной температуре в течение 7 сут. | | |

При рассмотрении приведенных в табл. 2 данных видно, что отвержденный полимер имеет хорошие деформационно-прочностные характеристики и в то же время вполне удовлетворительную адгезионную прочность даже при нанесении на поверхность таких полимеров, как гладкий полистирол и ПВХ.

Одним из важнейших технологических показателей ЭС является их вязкость. Низковязкие системы отличаются хорошей проникающей способностью и образуют практически бездефектные покрытия. Желательно также, чтобы изменение вязкости в широких пределах не приводило к ухудшению физико-механических свойств покрытий. Это достигается использованием ЭС марок ХТ-160А и ХТ-161А (вязкость при 25 °С составляет 5-7 и 3,5-5,0 Па·с соответственно). При синтезе этих смол наряду с бисфенолом А (дифенилолпропаном) применяют также бисфенол F (дифенилолметан). Дополнительным преимуществом таких ЭС является их низкая способность к кристаллизации при хранении, особенно в зимних условиях.

Не менее существенный показатель эпоксидных материалов - скорость отверждения в заданных условиях. Часто время образования твердой пленки является лимитирующей стадией всего процесса. Нами был разработан отвердитель ХТ-419Б, обеспечивающий в несколько раз большую скорость отверждения в тонких слоях, чем отвердители на основе полиаминоамидов, и обладающий положительными качествами отвердителей -производных оснований Манниха (типа АФ-2): возможностью применения при низких температурах (до 0°С) и получения покрытий с повышенной химстойкостью. Еще более высокую отверждающую способность в этих условиях имеет аминный отвердитель ХТ-489Б, содержащий ускоритель. Этот продукт хорошо зарекомендовал себя в ремонтных составах и при окрашивании изделий из стеклопластика. В практике встречаются и такие случаи, когда

требуется низкая скорость отверждения и, соответственно, возможность длительного применения готового состава. Для таких композиций разработан отвердитель ХТ-414Б на основе полиаминоамидов с пониженным содержанием свободных полиаминов. Отличительной особенностью композиций с его применением является низкое тепловыделение при отверждении, что позволяет использовать большие объемы композиций (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 основе широкого ассортимента ЭС и отвердителя ХТ-414Б. Свойства указанных отвердителей приведены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства отвердителей

| 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 жидкость от светло-желтого до светло-коричневого цвета | 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 |
| Массовое соотношение смола ЭД-20:отвердитель, 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 |
| 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 |
| *Образец массой 500г **Для композиции, отвержденной при комнатной температуре в течение 7 сут. | | | |

Характеристики этих отвердителей свидетельствуют об их существенных различиях по величине аминного числа, вязкости, времени желатинизации (в смеси со стандартной ЭС). Соответственно изменяются и физико-механические свойства отвержденных композиций: наиболее прочные покрытия образуются с отвердителями ХТ-489Б и ХТ-419Б, в то время как отвердитель ХТ-414Б обеспечивает получение более эластичных пленок. Следует отметить также, что при некотором изменении соотношения ЭС : отвердитель появляется дополнительный резерв в варьировании определенных свойств отвержденных композиций, например с отвердителем ХТ-414Б. Так, увеличение количества отвердителя по сравнению со стехиометрическим приводит к увеличению скорости отверждения и эластичности полимера, в то время как уменьшение его количества может способствовать улучшению прочностных показателей отвержденной композиции. Готовой к применению в качестве пленкообразователя для эпоксидных ЛКМ является композиция ХТ-П8 (ТУ 2257-614-11131395—2006), содержащая низковязкую эпоксидную смолу ХТ-118А и отвердитель ХТ-118Б. Основа этой композиции - диановая смола с активным алифатическим разбавителем и смесевой отвердитель - пластифицированный циклоалифатический диамин. Высокая эластичность и ударопрочность, хорошая адгезия к конструкционным материалам и древесине, прекрасная совместимость с неорганическими наполнителями придают отвержденному составу отличные потребительские свойства (табл. 4).

Таблица 4

Свойства компаунда ХТ-118

| Показатель | Смола ХТ-118А | Отвердитель ХТ-118Б |
|--|---|-----------------------------------|
| Внешний вид | Низковязкая жидкость светло-желтого цвета | Вязкая жидкость желтоватого цвета |
| 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 смолы: отвердитель | 4:1 | |
| Жизнеспособность*при 20°С, ч | 3-5 | |
| Условия отверждения, ч/°С: | (8-12)/20 | |
| Прочность пленки при ударе **, см | 50 | |
| Эластичность пленки при изгибе**, мм | 1 | |
| Водопоглощение**при 20°С, % | 0,02 | |
| *Для образца массой 200г (смола с массовой долей эпоксидных групп 20-22%). | | |
| ** Для композиции, отвержденной при комнатной температуре в течение 7 сут. | | |

Обращают на себя внимание весьма высокие физико-механические показатели пленок на основе данной композиции в сочетании с высокой водостойкостью. Это дает основание рекомендовать ее для использования в качестве пленкообразователя в ЛКМ и полимерных покрытиях полов. Для этих же целей в качестве отвердителя мы рекомендуем применять разрабатываемый в настоящее время продукт ХТ-444, представляющий собой аддукт циклоалифатического амина с ЭС (аналог широко применяющегося в лакокрасочной промышленности отвердителя Анкамин 149).

Новым направлением работы нашего предприятия является производство полимочевинных связующих, получаемых при взаимодействии олигомеров, содержащих изоцианатные и аминогруппы. По литературным данным, области применения полимочевинных покрытий весьма широки и многообразны. Это и облицовка бетонных

емкостей, резервуаров, труб, туннелей, плавательных бассейнов, и гидроизоляция полов и стен производственных помещений с высокой влажностью и коррозионным воздействием агрессивных жидкостей. Их используют для напольных покрытий производственных и складских помещений, торговых центров, многоэтажных парковок, а в качестве антикоррозионных покрытий по металлу - для внутренних и наружных покрытий стальных емкостей, труб, мостов и опор, свай, корабельных палуб. Такие составы обладают крайне непродолжительной жизнеспособностью после смешения компонентов (5—20 с) и требуют применения специального оборудования для безвоздушного распыления с подогревом. Однако эти полимеры весьма популярны в мире, а в России их применение довольно успешно развивается благодаря деятельности таких компаний, как «НПК Реагент» и «НМГ-Хантсман» [4].

Первоначально мы использовали полимочевинный эластомер POLYDO марок KPU-300 и KPU-600 корейской фирмы KUKDO. Согласно техническим данным фирмы, этот продукт состоит из полиэфирных смол с аминогруппами на концах цепи, аминного удлинителя цепи и изоцианатных преполимеров.

В ЗАО «ХИМЭКС Лимитед» разработана полимочевинная композиция ХТ-2002 (ТУ 5775-642-11131395-2007), состоящая из преполимера на основе метилendifенилдиизоцианата (ХТ-2002А) и аминного компонента (ХТ-2002Б). Этот полимочевинный эластомер при напылении обеспечивает получение особо гибкой упругой монолитной пленки с хорошими водо- и химстойкостью. У нас уже имеется положительный опыт применения этой композиции для гидроизоляции фундаментов и антикоррозионной защиты металлоконструкций в зоне переменной смачиваемости.

Основные технические характеристики полимочевинных продуктов приведены в табл. 5, а свойства отвержденных свободных пленок - в табл. 6.

Таблица 5

Технические характеристики полимочевинных компонентов

| Показатель | Марка компонента | | | | | |
|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------|----------------|---------------------|----------------|-------------------------------|
| | KPU300A | KPU600A | ХТ2002А | KPU300В | KPU600В | ХТ2002Б* |
| Химический состав | | | | | | |
| Химический состав | <i>Изоцианатный преполимер</i> | | | <i>Смесь аминов</i> | | <i>Аминный отвердитель</i> |
| Плотность при 25°С, г/см ³ | <i>Желтоватая прозрачная жидкость</i> | | | | | <i>Молочно-белая жидкость</i> |
| Вязкость при 25°С, Па·с | <i>1,0-1,2</i> | <i>1,0-1,2</i> | <i>0,9-1,1</i> | <i>0,9-1,1</i> | <i>0,9-1,1</i> | <i>0,95-1,2</i> |
| | <i>0,4-1,5</i> | <i>0,6-1,5</i> | <i>0,6-1,0</i> | <i>0,4-1,0</i> | <i>0,4-1,0</i> | <i>0,2-1,2</i> |
| <i>*Аминное число 20-60 мг КОН/г</i> | | | | | | |

При рассмотрении данных, представленных в табл. 5 и 6, легко убедиться, что по физико-химическим показателям и прочностным свойствам пленок полимочевинный эластомер ХТ-2002 близок к корейскому аналогу POLYDO. Обращает на себя внимание высокое значение относительного удлинения при разрыве свободных пленок, свидетельствующее об их эластомерном характере. В то же время твердость покрытия также находится на высоком уровне, что не вполне типично для эластомеров.

Необходимо отметить, что качественное покрытие на основе полимочевины ХТ-2002, сохраняющее хорошую адгезию после старения в условиях воздействия влаги, можно получить только при использовании полиуретановой или эпоксидной грунтовки, в качестве которой хорошо себя зарекомендовала эпоксидная смола Э-40р с отвердителем АФ-2. В настоящее время предприятие разрабатывает гибридные эпоксиполиимочевинные композиции с повышенными физико-механическими характеристиками и стойкостью к воздействию ароматических углеводородов и сильных минеральных кислот. Одна из таких композиций ХТ-2003 проходит расширенные лабораторные испытания. Мы также проводим исследования в области полимочевин, не требующих применения грунтовок.

В заключение следует отметить, что 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. Компания всегда готова оказать консультационную помощь в выборе оптимальных составов и предоставить необходимые образцы выпускаемых материалов.

Литература:

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.
3. Еселев А.Д. Клеи. Герметики. Технологии. 2006. № 7. С. 24-28.
4. Покровский С.Л. Полиуретановые технологии. 2007. №5(12). С. 38—43.