

Эпоксидные смолы: вчера, сегодня, завтра.

к.т.н. А.Д. Еселев, ООО «Фирма ФЕАС»;
к.х.н. В.А. Бобылев, ЗАО «ХИМЭКС Лимитед»
«Лакокрасочная промышленность» №9 2009 год

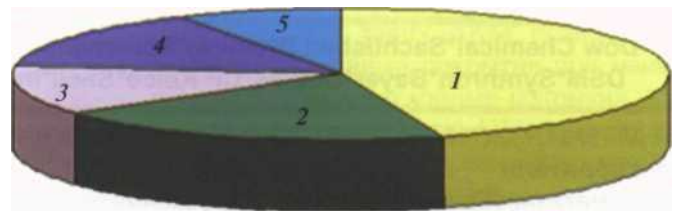
Слово «эпоксид» образовано от двух греческих корней: *epi* — «над» и *oxy* — «кислый». История возникновения и широкого развития эпоксидных соединений восходит к началу прошлого столетия, когда в 1908 г. известным русским химиком Н.А. Прилежаевым была открыта реакция окисления алкенов надкислотами с образованием эпоксидных соединений, получившая его имя. В середине 1930-х гг. немецкий химик П. Шлак запатентовал способ получения высокомолекулярных полиаминов, образующихся при взаимодействии аминов с эпоксидными соединениями, содержащими в молекуле более одной эпоксидной группы [1]. В 1936 г. швейцарский ученый П. Кастан путем взаимодействия бисфенола А с эпихлоргидрином синтезировал низковязкую смолу янтарного цвета, которая при взаимодействии с фталевым ангидридом переходила в неплавкое и нерастворимое состояние. Он предложил применять такие смолы в производстве зубных протезов и некоторых литых изделий. Сделанное открытие позднее было запатентовано известной фирмой Ciba[2].

В 1939 г. американский химик С. Гринли, сотрудничая с фирмой Devoe-Reynolds, синтезировал ряд аналогичных смол, рекомендованных для получения защитных покрытий [3]. Это направление оказалось весьма перспективным. Однако первый успешный промышленный выпуск таких смол состоялся лишь в 1947 г. В дальнейшем в течение 10 лет объем их производства составил более 13,6 тыс. т, а в последующие шесть лет увеличился еще в 3 раза.

В конце 1950-х гг. были синтезированы новые эпоксидные смолы (ЭС), отличающиеся от вышеописанных и получившие название эпоксидно-диановых (или диановых ЭС). В конце 1960-х гг. промышленностью было освоено производство не менее 25 типов этих смол. В то время термин «эпоксидные смолы» стал общим, и сейчас он относится к целому классу материалов: в первую очередь — к глицидиловым эфирам различных соединений, содержащих в молекуле активный атом водорода (фенолы, спирты, амины, фенольные и другие смолы), а также к продуктам непосредственного эпоксицирования ненасыщенных соединений (растительные масла, циклоалифатические соединения, содержащие двойные связи) надкислотами [4, 5].

Следующие 30 лет характеризовались бурным ростом производства ЭС. К началу 1990-х гг. их потребление в странах Западной Европы составляло около 200 тыс. т/год, в США — примерно 180 тыс. т, в Японии — около 150 тыс. т, причем 2/3 мирового производства приходилось на два крупнейших международных концерна — Dow Chemical (США) и Shell (Великобритания).

Благодаря комплексу ценных свойств эпоксидных покрытий -превосходной адгезии к большинству конструкционных материалов (металлам, бетону, стеклу, камню и др.) в сочетании с хорошими физико-механическими свойствами, минимальной усадке в процессе отверждения, отсутствию в их составе легко омыляемых групп, что обеспечивает низкий уровень внутренних напряжений, основной областью применения ЭС являются защитные покрытия (см. рисунок).



Структура общего объема потребления эпоксидных смол, %: 1 — автомобильная промышленность, судостроение, окраска консервной тары и аэрозольных упаковок, порошковые краски, химическая и нефтехимическая промышленность — 45; 2 — промышленное и гражданское строительство — 20; 3 — электротехническая промышленность — 12; 4 — электроника и композитные материалы — 15; 5 — другие отрасли — 8

В нашей стране первые промышленные эпоксидно-диановые смолы марок ЭД-5 и ЭД-6 были разработаны в середине 1950-х гг. Л.Н. Смирновой и Е.С. Потехиной в НИИПМ и внедрены в производство на Ленинградском Охтинском химкомбинате. Параллельно в те же годы в ГИПИ ЛКП под руководством Н.А.Суворовской был создан ассортимент смол для лакокрасочной промышленности: базовая низкомолекулярная смола Э-40 и на ее основе — твердые смолы марок Э-41, Э-44 и Э-49, производство которых было освоено на ярославском заводе «Свободный труд». В этом же институте под руководством А. А. Благодравовой впервые в мировой практике была разработана одностадийная технология получения среднемолекулярных ЭС водно-дисперсионным способом [6].

Период с начала 1960-х гг. до 1985 г. был временем расцвета научно-исследовательских и производственных работ в области ЭС и материалов на их основе, что в значительной степени явилось составной частью и результатом программы ускоренной химизации народного хозяйства в СССР. Благоприятная ситуация для развития производства эпоксидных ЛКМ была продиктована в первую очередь необходимостью их использования в изделиях так называемого «спецназначения». В те годы были построены и введены в эксплуатацию крупные по тем временам мощности по производству ЭС в Дзержинске, Сумгаите, Котовске, Уфе и Ленинграде, а также цеха по производству сырьевых компонентов для ЭС — бисфенола А (в Уфе) и эпихлоргидрина (в Усолье-Сибирском). В результате в 1985 г. отечественная промышленность выпускала около 55 тыс. т ЭС, что составляло примерно 10—12 % их мирового выпуска. В середине 1970-х гг. решением правительства разработки в области ЭС и материалов на их основе, а также координация всех исследовательских работ в данном направлении в стране были поручены УкрНИИПМ (Донецк).

Работы в области эпоксидных ЛКМ, оставшиеся в компетенции ГИПИ ЛКП как головного института лакокрасочной отрасли, проводились в двух основных направлениях. Первое из них предусматривало создание современной технологии производства лаковых ЭС, позволяющей обеспечить их изготовление в крупных промышленных масштабах и улучшить качество выпускаемой продукции, которая бы удовлетворяла потребности важнейших отраслей промышленности. Основное внимание уделялось разработке одностадийной технологии синтеза лаковых средне- и высокомолекулярных ЭС методом гетерофазной поликонденсации в водно-органической среде. Этот способ производства осваивался на Котовском лакокрасочном заводе (ЛКЗ). Разработанная технология позволила осуществить синтез некоторых марок лаковых ЭС в ЛНПО «Пигмент» в аппаратах крупной единичной мощности (32 м³).

Другим важнейшим направлением научно-исследовательских работ явилось создание рецептур ЛКМ для таких отраслей, как пищевая (консервные лаки), газовая и нефтяная (порошковые краски), автомобильная промышленность (электрофорезные и эпоксиэфирные грунтовки), покрытия специального назначения и др. Из перечисленных выше материалов стоит выделить эпоксидно-фенольные лаки и эмали для защиты консервной тары и аэрозольных упаковок, важное народнохозяйственное значение которых сохраняется и в наши дни. С начала 1970-х гг. особое внимание уделялось развитию таких прогрессивных направлений, как порошковые краски (эпоксидные и эпоксидно-полиэфирные), эпоксидные ЛКМ с высоким сухим остатком, водоразбавляемые грунтовки и краски.

История возникновения и развития ЭС будет неполной, если не коснуться другого важнейшего компонента эпоксидных композиций — отвердителей. Общеизвестно, что большинство материалов на основе ЭС выпускается и находит применение в виде двухупаковочных композиций с отвердителями, чаще всего аминного типа.

Отвердители в нашей стране создавались одновременно с разработкой ЭС. Так, в НИИПМ в конце 1950-х гг. были предложены в качестве отвердителей полиэтиленполиамины, производство которых появилось на Нижне-Тагильском заводе пластмасс. В ГИПИ ЛКП предложили использовать для этой цели 50 %-ный раствор гексаметилендиамина (ГМДА) в этиловом спирте, названный «отвердитель № 1». Производство этого продукта было обеспечено сырьем, так как ГМДА — компонент производства полиамидных волокон. Отвердитель № 1 придает покрытиям в отличие от полиэтиленполиамина более высокие блеск и эластичность. В начале 1960-х гг. был разработан первый аминоаддукт на основе смолы Э-40 и ГМДА, выпускаемый под маркой АЭ-4.

Несколько позже, практически одновременно в НИИПМ и ГИПИ ЛКП, начались разработки низкомолекулярных полиамидов (впоследствии их стали называть олигоаминоамидами, а на западе - версамидами). В середине 1960-гг. было организовано небольшое промышленное производство этих продуктов в Северодонецке (марки Л-18, Л-19, Л-20) и в Ленинграде на Объединении «Лакокраска» (марки ПО-200, ПО-300 и имидазолиновые производные И-5М, И-6М). В те же годы в ЦЗЛ Охтинского завода были разработаны и выпускались в малотоннажном производстве аминофенольный отвердитель АФ-2 и аминоакриловый ДТБ-2.

В начале 1970-х гг. в УкрНИИПМ была организована специальная лаборатория отвердителей под руководством Л.Я. Мошинского, где была разработана серия отвердителей типа модифицированных алифатических аминов, ароматических аминов, ангидридов кислот, ускорителей отверждения и др. Производство этих продуктов было освоено на Киевском заводе реактивов «РИАП» и ПО «Каустик».

На стерлитамакском химзаводе (позднее ПО «Каустик») было создано производство отдельных фракций ди- и полиаминов (ЭДА, ДЭТА, ТЭТА) и их смесей, используемых в качестве сырья для производства модифицированных отвердителей. Таким образом, в 1950—1990-е гг. в СССР были разработаны и освоены в производстве важнейшие типы ЭС и материалов на их основе, причем СССР занимал достойное место как по объему выпуска этих продуктов, так и по уровню научно-исследовательских работ в данной области.

Марка смолы	Внешний вид	Эпоксикв. масса	Зарубежные аналоги, выпускаемые компаниями					Область применения
			Hexion	Dow Chemical	NAN YA	KUKDO	Spolchemie	
ЭД-22 ЭД-20	Вязкая жидкость	179-195 195-216	Eplikote 828 -	DER 330 DER 331 -	NPES 128 NPES 127 NPES128S	YD 128 YD 127 YD 128S	CHS-Эпоxy525 CHS-Эпоxy520	Эпоксидные ЛКМ, не содержащие растворителей
ЭД-16 ЭД-40	Полутвердая смола	240-270 190-330	Eplikote 834 Eplikote 836	DER 337	NPES 134 NPES 136	YD 134 YD 136	CHS-Эпоxy411 CHS-Эпоxy301	Эпоксидные компаунды, грунтовки
Э-41 Э-45	Твердая смола	520-630 450-500	Eplikote 1001 Eplikote 1002	DER671	NPES 601 NPES 901	YD 011 YD 011H	CHS-Эпоxy171 CHS-Эпоxy211	Стандартные эпоксидные грунтовки и эмали
Э-44 Э-20С Э-49П	То же	540-720 600-750 1270-2400	Eplikote 1004 Eplikote 1055 Eplikote 3003	DER 663 DER884U	NPES90H NPES605	YD 012 KD 212S YD 013K	CHS-Эпоxy130 CHS-Эпоxy141	Эпоксидные, порошковые и гибридные краски
Э-05к Э-04кр	Твердая смола Раствор смолы	1550-2400 2150-4300 (на 100%-ную смолу)	Eplikote 1007 Eplikote 1009	DER 667 DER 668 DER 669	NPES 607 NPES609	YD 017 YD 019	CHS-Эпоxy112	Консервные лаки, химстойкие покрытия горячей сушки

В последующие годы — с начала 1990-х гг. и до наших дней развитие производства ЭС за рубежом продолжалось ускоренными темпами. В результате совокупный выпуск этих продуктов в мире составляет, по различным оценкам, от 1,4 до 1,7 млн.т/год. Лидером среди ведущих производителей является компания Dow Chemical (США), располагающая филиалами и производственными мощностями в США и Европе. Существенно укрепил свои позиции второй крупнейший производитель ЭС — международный концерн Hexion, приобретший права на выпуск этой продукции у фирмы Resolution Performance Products (ранее эти производства в течение многих лет принадлежали крупнейшему международному концерну Shell).

В результате существенного перераспределения рынка потребления ЭС, значительное место на котором стали занимать Китай и страны Юго-Восточной Азии, резко возрос выпуск смол в азиатских странах. Фирмы Nan Ya (Тайвань) и KUKDO (Южная Корея), значительно увеличив выпуск ЭС и

отвердителей, заняли твердые позиции в ряду крупнейших мировых производителей этих материалов. Производство ЭС мощностью 80 тыс. т/год имеется в Таиланде. Значительный интерес к изготовлению и потреблению ЭС проявляет КНР, заявившая о своем желании довести потребление ЭС к 2010 г. до 1 млн. т. Появляются сведения о новых производствах ЭС в восточноевропейских странах. Так, фирма Spolchemie (Чешская Республика) объявила недавно об удвоении мощности по их производству на заводе в Усти-над-Лабой и доведении ее до 60 тыс. т/год. Все эти факты свидетельствуют о возрастающем интересе к этому классу полимерных связующих. В таблице приведены аналоги отечественных ЭС, выпускаемые зарубежными компаниями, и их основные характеристики.

В нашей стране производство и потребление эпоксидных связующих также претерпело определенные изменения. С сожалением приходится констатировать, что в настоящее время Россия полностью утратила ранее завоеванные позиции на рынке этих материалов. Достаточно сказать, что за все годы, прошедшие с распада СССР, в стране не появилось ни одной (!) выпускаемой в крупном промышленном масштабе новой марки ЭС. Не выдержав конкуренции с зарубежными изготовителями и в силу ряда других причин прекратили свою работу крупные производства ЭС в С.-Петербурге на НПО «Пластполимер», в Уфе на предприятии «Химпром», в Ярославле на ЯПО «Лакокраска». В период кризиса максимально сокращен объем выпуска лаковых ЭС на Котовском ЛКЗ. В отдельных случаях смолы марок ЭД-20, ЭД-16 и Э-40 производятся на ОАО «Пигмент» (С.-Петербург) и на предприятии «Усольехимпром», входящем в ООО «Группа НИТОЛ». Лишь Дзержинский завод им. Я.М. Свердлова за последние годы сохранил свои позиции на рынке ЭС, однако масштаб производства и ассортимент продукции совершенно недостаточны для обеспечения потребности многих отраслей.

Вопрос об организации в России нового производства ЭС на современном научно-техническом уровне крайне актуален, так как многочисленные потребители вынуждены применять зарубежные аналоги отечественных смол, благо в предложениях нет недостатка. Однако новое производство будет эффективным и конкурентоспособным только при годовой мощности предприятия не менее 30 тыс. т. Таких условий в настоящее время нет, как нет и научно-технической базы для его создания. Многие крупные российские фирмы — потребители ЭС предпочитают закупать сырье непосредственно у производителя, что затрудняет определение объемов импорта ЭС. По ориентировочным данным, Россия ежегодно приобретает по импорту 25—30 тыс. т ЭС, преимущественно у наиболее известных производителей.

Используемые в лакокрасочной промышленности ЭС по физико-химическим показателям и областям применения могут быть разделены на несколько групп. В таблице приведены примерные зарубежные аналоги отечественных лаковых ЭС, выпускаемые наиболее крупными зарубежными концернами. Основные показатели некоторых базовых низкомолекулярных ЭС указаны в [7] и технической информации компаний. При этом надо иметь в виду, что наиболее популярные отечественные смолы (ЭД-20, Э-40 и др.) практически не имеют точных зарубежных аналогов, поэтому при их эквивалентной замене в составе ЛКМ в большинстве случаев требуются проведение сравнительных испытаний и корректировка рецептур.

Основные современные тенденции производства ЭС рассмотрим на примере корейской фирмы KUKDO. Главная тенденция — приведение в соответствие показателей качества отдельных марок требованиям индивидуальных потребителей и отраслей. В ассортименте KUKDO насчитывается более 310 марок продукции. Так, жидких низкомолекулярных эпоксидно-диановых смол (с молекулярной массой 340—670), различающихся значениями эпоксидэквивалентной массы, вязкости, содержанием омыляемого хлора и цветовыми характеристиками, выпускается 27 марок. Специально для порошковых ЛКМ в каталоге фирмы значатся 18 марок ЭС, отличающихся показателями качества и способом производства. Другой тенденцией является использование для синтеза ЭС не только бисфенола А, но и его производных, в частности, бисфенола F, бисфенола H, бромированного бисфенола А, а также фенолформальдегидных смол. Это позволяет придавать получаемым полимерам определенные специфические свойства. Наконец, в качестве третьей тенденции можно отметить выпуск модифицированных

ЭС: с активными разбавителями, три- и тетрафункциональных эластифицированных димерной кислотой или каучуками, специальных - для отверждения УФ-излучением, изоцианатами, при низких температурах, водоразбавляемых и др. [7]. Фирма «ХИМЭКС Лимитед», являющаяся дистрибьютором фирмы KUKDO, может не только предоставить потребителям образцы для испытаний, но и разработать состав связующего, позволяющий решать сложные технические задачи конкретных заказчиков.

В заключение хотелось бы кратко остановиться на проблеме дальнейшего развития производства и потребления ЭС в нашей стране. Прежде всего следует отметить, что причины столь резкого снижения объемов их производства, особенно в последние годы, вполне типичны для многих промышленных производств. После распада СССР ряд цехов, выпускающих ЭС в Азербайджане, Украине, Эстонии, оказался за пределами РФ. Значительно снизилась потребность в ЭС в оборонной и машиностроительной отраслях.

Прекратили работу лаборатории в УкрНИИПМ и НПО «Спектр ЛК» (бывший ГИПИ ЛКП), занимающиеся синтезом ЭС. Кроме того, в стране отсутствует техническая политика в данной области. Поэтому большая часть используемых смол приобретает по импорту. Нельзя не отметить, что закупаемая продукция в основном представляет собой традиционные базовые смолы, а не новые продукты современного качества. Как отмечалось выше, большинство отечественных специалистов не представляют или не учитывают реальное состояние промышленности в данной области. Ничем иным нельзя объяснить доминирующее положение смолы ЭД-20 в большинстве научно-исследовательских разработок.

В то же время складывающаяся сейчас экономическая и политическая ситуация диктует решительное изменение подхода к деятельности российских производителей ЭС. Нельзя допустить практически полного прекращения выпуска продукции немногими оставшимися заводами, в частности Котовским ЛКЗ. В противном случае отечественная промышленность рискует оказаться в кабальной зависимости от зарубежных компаний.

Литература

1. Пат. 2136928 США.
2. Пат. 211116 Швейцария.
3. Пат. 2521911 США.
4. Паксен А. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. М.: Госхимиздат, 1962. 963 с.
5. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. М.: Энергия, 1973. С. 70-108.
6. Благодравова А.А., Непомнящий А.И. Лаковые эпоксидные смолы. М.: Химия, 1970. 184 с.
7. Еселев А.Д., Бобылев В.А. ЛКМ. 2008 №10. С. 12-15.

