

# Епоксидні системи

дата публікації: 2025.01.23



**Термореактивні ПЛС (порошкові лакофарбові системи) на основі епоксидних смол були представлені на ринку в кінці 1950-х років як перші термореактивні порошки.**

Найбільш ефективним способом одержання епоксидних смол для отримання термореактивних ПЛС є перетворення сполук, що містять активований водень в епоксиди шляхом реакції гідрогенізації з епіхлоргідрином з подальшою дегідрогалогенізацією з відповідною основою.

Сполуки, що містять активний водень, які використовуються в цьому процесі - це феноли, спирти, карбонові кислоти, аміни, меркаптани, силаноли та певні фосфорні сполуки.

Представниками плівкоутворювачів для ПЛС, отриманих таким чином, є групи епоксидних смол бісфенолу А та новолаку. Загальну реакцію отримання епоксидних смол бісфенолу А можна представити наступним чином (рис.2.3).

Хоча першу епоксидну смолу бісфенолу А було синтезовано у 1934 році, справжня комерціалізація даного полімеру почалася після Другої світової війни на основі досліджуваних робіт.

З наведеної реакційної схеми синтезу епоксидних смол слід зазначити, що молекулярну масу смоли можна регулювати правильним співвідношенням бісфенолу А та епіхлоргідрину. Однак дуже часто, особливо коли доводиться отримувати тверді епоксидні смоли, конденсацію епоксидної смоли низької молекулярної маси з бісфенолом А проводять у присутності каталізатора.

Рисунок 2.3 - Реакція отримання бісфенолу А.

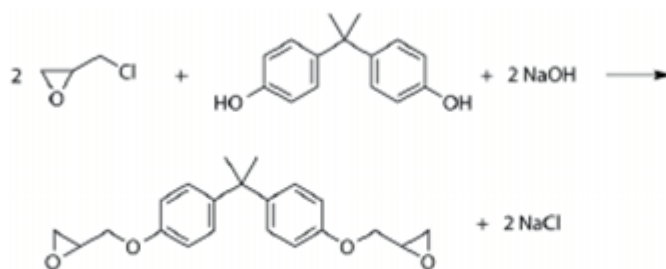


Рисунок 2.3 – Реакція отримання бісфенолу А.

Залежно від співвідношення між низькомолекулярною рідкою епоксидною смолою та бісфенолом А можна отримати смоли з різним ступенем полімеризації.

Для отримання термореактивних ПЛС, зазвичай використовують епоксидну смолу, що характеризується молекулярною масою  $\geq 900$  а.о.м., що відповідає температурі плавлення  $\geq 70$  °С.

У середині 1960-х рр. на ринку були представлені нові багатофункціональні епоксидні смоли типу **новолак**. Хімія даного плівкоутворювача дуже схожа з хімією бісфенолу А. Вихідними матеріалами є новолакові смоли, отримані конденсацією фенолу, бісфенолу А або крезолу з формальдегідом у кислих середовищах з подальшою гідрогалогенізацією епіхлоргідрином та подальшою дегідрогалогенізацією гідроксидом натрію.

Різниця між епоксидними плівкоутворювачами бісфенолу А та новолаку полягає у їх функціональності. Функціональні властивості новолаку можуть легко регулюватися виробником смоли, порівняно із смолами на основі бісфенолу А. Дана особливість є дуже важливою у випадках, коли потрібно забезпечити високу щільність реакційноздатних груп в'язучих систем, що забезпечує високу стійкість до розчинників та корозійну стійкість у поєднанні з високою реакційною здатністю систем.

Типовою характеристикою більшості термореактивним ПЛС на основі епоксидних

плівкоутворювачів є їх відмінна адгезія, що унеможлиблює використання ґрунту.

**Затверджувачі для епоксидних систем.** В якості затверджуючих речовин для епоксидних систем переважно використовують тверді аліфатичні аміни, тверді ароматичні аміни та їх смолисті аддукти, тверді кислотні ангідриди та їх смолисті аддукти, тверді фенольні смоли, а також багатоосновні органічні кислоти:

**1. Діціандіамід (DICY)** є типовим представником серед аліфатичних твердих амінів, які використовуються в якості затверджувача при виробництві епоксидних ПЛС. DICY - це дрібнозернисті порошки з розміром частинок менше 75 мкм, які забезпечують однорідний розподіл дрібних частинок затверджувача під час стадії екструзії. Оптимальна концентрація DICY залежить від виду і вмісту пігментів, розміру частинок затверджувача, ступені дисперсності DICY в смолі та регламентованій температурі твердіння ПЛС.

Швидкість твердіння епоксидних ПЛС з використанням DICY є відносно низькою. Тому для отримання прийняттого часу затверднення при температурах, які зазвичай використовуються в порошковій лакофарбовій промисловості (10...20 хв, 180...200 °С), доцільним є використання прискорювача. Трифторидні / амінові комплекси бору були запропоновані в якості прискорювачів для епоксидних порошоків [176]. Похідні імідазоліну, такі як 2-метилімідазолін, також можуть використовуватись в якості каталізаторів для епоксидних / DICY систем. Крім цього третинні аміносполуки та солі четвертинного амонію також є ефективними каталізаторами для прискорення реакції затверднення. Найбільш поширеними каталізаторами є заміщені сечовини, які розкладаються при підвищеній температурі, щоб вивільнити алкіламін, прискорюючи тим самим затверднення порошкового покриття.

В основному, введення прискорювача відбувається на стадії виготовлення DICY. Тому швидкість твердіння порошкового покриття може бути відрегульована шляхом включення в порошкову композицію прискореного і неприскореного DICY. Типові рецептурні композиції епоксидних ПЛС із затверджувачем DICY наведено в табл. 2.4.

Таблиця 2.4 - Склади епоксидного порошкового покриття з використанням DICY

Найменування компонентів	Вміст, %	
	Композиція №1	Композиція №2
Епоксидна смола (1)	57,5	57,5
Епоксидна смола (2)	10,0	10,0
DICY <sup>(1)</sup>	2,5	-
DICY 41 <sup>(2)</sup>	-	2,5
Діоксид титану	30	30
Режим твердіння композиції		
Температура/час	200 °С/15 хв	200 °С/10 хв

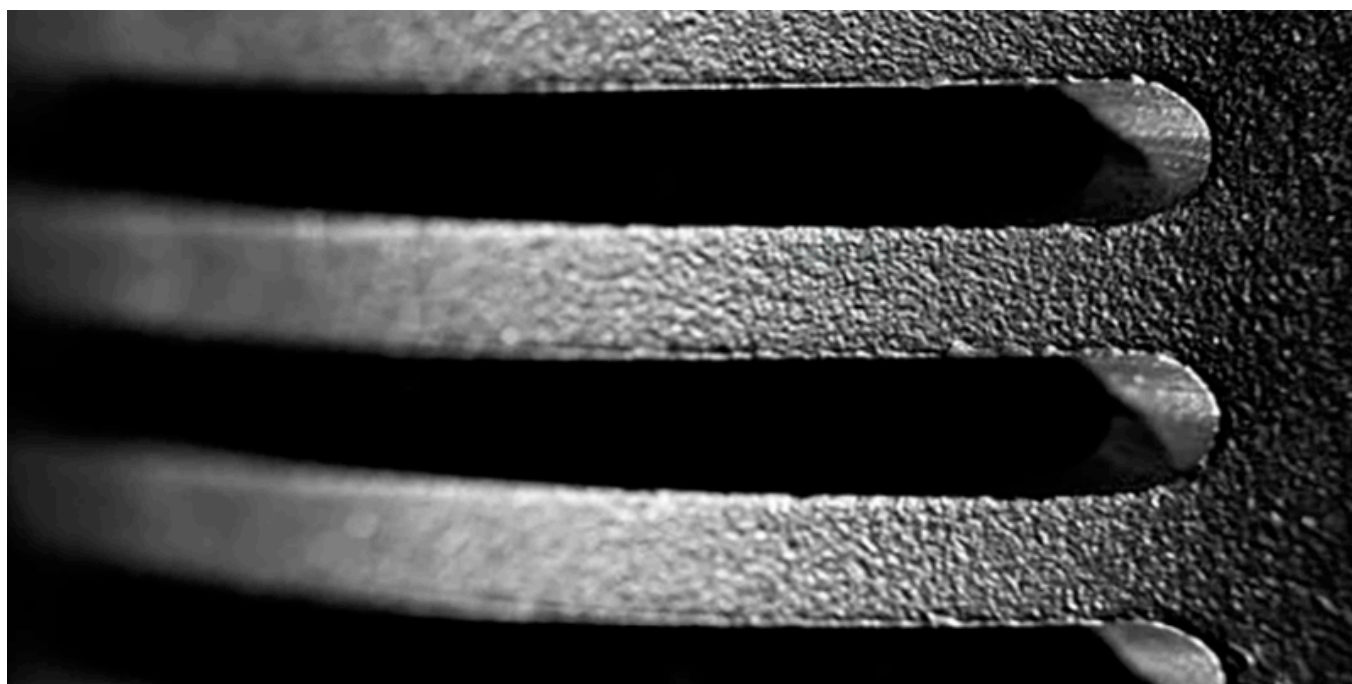
Примітка: 1 – Затверджувач без прискорювача; 2 – Затверджувач із прискорювачем.

В загальному, епоксидні ПЛС затверджені DICY типами, характеризуються високою стійкістю до хімічних речовин та розчинників, водостійкістю, а також стійкістю до атмосфери, що містить діоксид сірки. Епоксидні порошкові покриття з використанням DICY забезпечують також високу стійкість до стирання та подряпин.

Одним з основних недоліків епоксидних смол ПЛС з використанням затверджувача з DICY є

пожовтіння покриття при дії ультрафіолетового випромінювання, що унеможлиблює їх використання ззовні.

Таким чином, застосування термореактивних порошкових покриття на основі епоксидних смол з DICU обмежується переважно для внутрішнього використання, де стійкість до ультрафіолету не висувається.

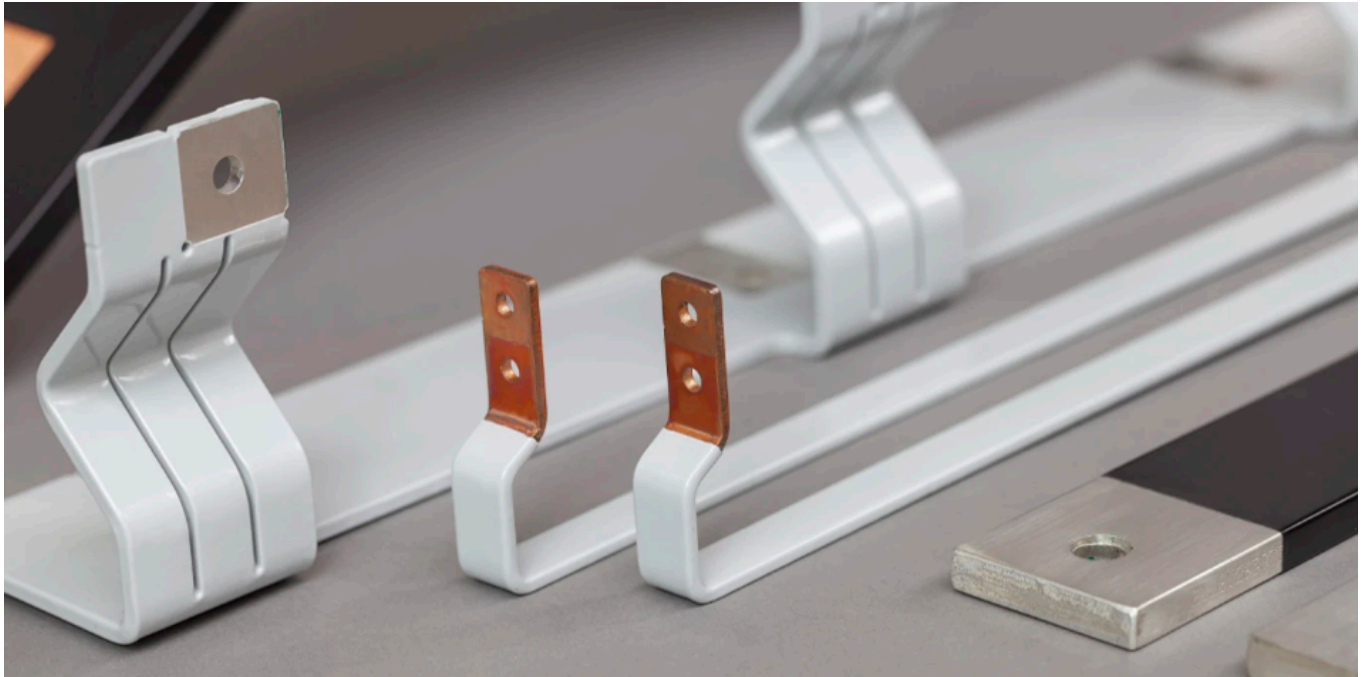


**2. Аміни.** Похідні аміни, що містять первинні або вторинні аміногрупи, як правило не часто використовуються в якості затверджувача для епоксидних ПЛС через їх високу реакційну здатність, що призводить до короткого терміну їх зберігання. Проте дані епоксидні системи з амінопохідними затверджувачами характеризується надзвичайно короткими циклами твердіння при відносно низькій температурі, що сприяє енергозбереженню при отриманні продукту. Так, наприклад, введення амінного затверджувача у вигляді «Vestagon B31» до складу епоксидних систем (табл. 2.5) забезпечує наступні режими твердіння покриття: 1 - 15 хв при 140 °С; 2 - 20 хв при 130 °С; 3 - 30 хв при 120 °С.

Таблиця 2.5 – Склад епоксидного порошкового покриття з використанням амінного затверджувача.

Найменування компонентів	Вміст, %
Епоксидна смола	64
Vestagon B31	6
Діоксид титану	30

**3. Фенольні смоли.** Термореактивні тверді фенольні смоли також можуть бути використані в якості затверджувача при отриманні епоксидних ПЛС. Початкові проблеми щодо темного кольору фенольних смол, їх низької реакційної здатності та крихкості були успішно подолані новим поколінням смолистих фенольних затверджувачів. При додатковому введенні прискорювачів можна отримати набагато коротші терміни твердіння покриття, порівняно з епоксидними системами з використанням DICU (табл. 2.6). У більшості випадків прискорювач вводиться при отриманні фенольного затверджувача, що забезпечує вищу однорідність системи.



В загальному, епоксидні системи з використанням фенольних затверджувачів характеризуються високою щільністю зшивання, хімічною стійкістю до розчинників, вологостійкістю, а також високими механічними та декоративними властивостями. Вказані покриття характеризуються високими діелектричними характеристиками, стійкістю до теплового циклу та вологостійкістю.

Основним недоліком є тенденція до пожовтіння вказаних систем, що є суттєвою перешкодою для їх зовнішнього застосування.

Таблиця 2.6 – Склад епоксидного порошкового покриття з використанням фенольного затверджувача

Найменування компонентів	Вміст, %	
	Композиція №1	Композиція №2
Епоксидна смола	47,5	45
Затверджувач <sup>(1)</sup>	22,5	-
Затверджувач 168 <sup>(2)</sup>	-	25
Діоксид титану	30	30
Режим твердіння композиції		
Температура/час	180 °C/15 хв	180 °C/10 хв

Примітка: 1 – Затверджувач без прискорювача; 2 – Затверджувач із прискорювачем.

**4. Кислотні ангідриди та полікарбонові кислоти.** В якості затверджувачів для епоксидних ПЛС можна також використовувати кислотні ангідриди або полікарбонові кислоти.

Особливістю використання **кислотних ангідридів** в якості затверджувачів епоксидних ПЛС є висока швидкість твердіння покриття, що становить від 20 до 30 сек. на попередньо нагрітих металевих поверхнях при температурі від 250 до 275 °C у киплячих шарах, або 7 хвилин при 180 °C в камері твердіння за допомогою електростатичного розпилювання. Отримана плівка покриття характеризується високими твердістю та діелектричними властивостями, а також відмінною стійкістю до розчинників.

Проте на сьогоднішній день застосування кислотних ангідридів з токсикологічних причин є забороненим. Крім цього, кислотні ангідриди сприйнятливі до гідролізу під дією атмосферної вологи, що створює проблеми під час зберігання епоксидних ПЛС при їх використанні. Тому сьогодні застосування ангідридів в якості затверджувачів є нераціональним.

**Полікарбонові кислоти** не часто використовуються в якості затверджувачів для отримання епоксидних ПЛС. Можна знайти деякі роботи, що описують системи на основі епоксидних смол та поліфункціональних кислот. Так, наприклад, матові або напівматові епоксидні ПЛС можуть бути отримані шляхом затверднення епоксидних смол бісфенолу А солями тримелітилової кислоти (або інших ароматичних полікарбонових кислот) та циклічними амідинами, наприклад 2-фенілметил-2-імідазолін.

Додатково в якості каталізатора для прискорення реакції ПЛС із затверджувачем у вигляді декарбонових кислот можуть використовуватись третинні аміни. Приклад складу епоксидного покриття з використанням комплексу декарбонової кислоти та третинного аміну наведено в табл. 2.7. Основною перевагою даного покриття є надзвичайно високий опір до киплячої води та катодного розсіювання при кімнатній та підвищеній температурі (60 °С), а також стабільності при зберіганні порошку.

Таблиця 2.7 – Склад епоксидного порошкового покриття з використанням полікарбонового затверджувача

Найменування компонентів	Вміст, %
Епоксидна смола	70
Дегідразид декарбонової к-ти	5,5
Каталізатор	1
Діоксид титану	33,5

В загальному, основними переваги термореактивних епоксидних ПЛС порівняно з іншими системами є відмінна стійкість до хімічних речовин, високі фізико-механічні та діелектричні властивості, а також висока корозійна стійкість. Основним недоліком вказаних систем є їх низька атмосферостійкість та стійкість до пожовтіння. Тому епоксидні порошкові покриття використовують переважно для внутрішнього застосування.

*Автор статті – Ластівка О.В.,  
головний технолог ТОВ «Лаковер»,  
к.т.н, доц. кафедри ТБКіВ КНУБА*

Джерело: