

СОВРЕМЕННЫЕ ЭПОКСИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ЖИДКИХ И ПОРОШКОВЫХ КРАСОК

Туан А. М. Динниссен, руководитель технической поддержки по эпоксидным системам OLIN
 Анна Резцова, ведущий технический специалист ООО «НЕО Кемикал»

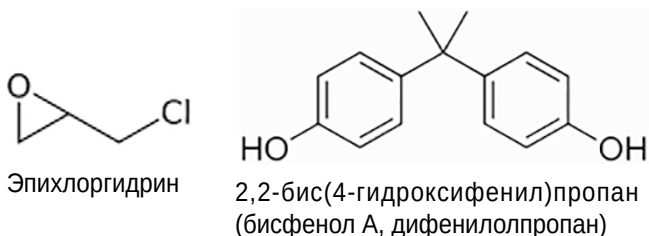
Системы на основе эпоксидных связующих предназначены для покрытий, к которым предъявляют высокие требования, такие как: высокопрочные антикоррозийные краски, покрытия для нефтегазовых труб, наливные полы, рассчитанные на интенсивную эксплуатацию и высокую нагрузку. Эпоксидные системы имеют многолетнюю историю и доказали свою способность выдерживать агрессивные воздействия окружающей среды. Однако требования к покрытиям, а также законодательные нормы по защите окружающей среды и здоровья работников постоянно меняются. Для того чтобы помочь нашим клиентам справиться с изменениями, компания OLIN разрабатывает специальные решения: смолы и отвердители, которые будут отвечать техническим задачам и самым строгим нормативным требованиям. Мы приведем краткий обзор, демонстрирующий последние разработки в области жидких органо- и водоразбавляемых антикоррозионных красок, наливных полов, а также высокоэффективные технологии низкотемпературного отверждения порошковых красок.

ВВЕДЕНИЕ

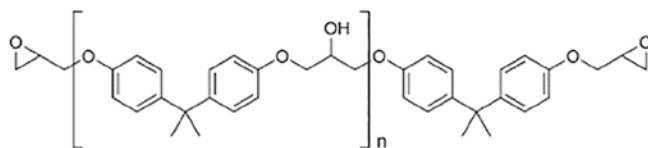
С момента своего появления 60–70 лет назад эпоксидные связующие доказали свою надежность, демонстрируя превосходные адгезию, физико-механические и антикоррозионные свойства на металлических и минеральных подложках. Эти уникальные особенности сделали эпоксидные системы предпочтительным сырьем для производства антикоррозионных красок, промышленных полов, композитов, печатных плат и литья.

В этих типах применений обычно используют стандартные эпоксидные смолы на основе продуктов реакции эпихлоргидрина и бисфенола-А.

Эпихлоргидрин (ЭХГ, или 1-хлор-2,3-эпоксипропан) — жидкое опасное вещество, является канцерогенным и высокотоксичным. Обычно ЭХГ получают из пропилена через аллилхлорид или из глицерина. Компания OLIN является одним из крупнейших глобальных производителей эпихлоргидрина, который в основном используется в качестве сырья для производства эпоксидных смол, синтетического глицерина, а также в качестве мономера для производства материалов, улучшающих влагопрочность бумаги.



Бисфенол-А, впервые синтезированный российским химиком Александром Дианиным, является основным сырьем для производства поликарбоната, эпоксидных или винилэфирных смол. Бисфенол-А представляет собой твердое вещество с температурой плавления около 155 °С, которое образуется путем конденсации двух молекул фенола с одной молекулой ацетона (отсюда и название). В качестве альтернативы ацетону используют формальдегид для получения бисфенола-Ф или серную кислоту для получения бисфенола-С.



В зависимости от молекулярного соотношения между эпихлоргидрином и бисфенолом-А можно получить эпоксидную смолу от жидкой низковязкой до твердой высокомолекулярной. Молекулярная масса эпоксидной смолы — важная характеристика, которая во многом определяет способ и тип конечного применения эпоксидных смол. Жидкие или низкомолекулярные смолы обычно используют в системах для отверждения при комнатной температуре, в то время как твердые со средней молекулярной массой — в порошковых покрытиях, а смолы с очень высокой молекулярной массой обычно растворяют и используют в

покрытиях для консервной тары и рулонного проката (can & coil coatings).

В последние годы было разработано много модификаций стандартных эпоксидных смол для вышеперечисленных применений. Движущей силой для этого являются изменения нормативных требований по использованию и воздействию материалов, а также снижение производственных затрат. Интересно, что в жидких покрытиях основным драйвером для разработок являются изменяющиеся нормативные требования, тогда как в порошковых покрытиях — это снижение затрат и повышение производительности. В данной статье кратко излагаются последние разработки эпоксидных продуктов OLIN в области жидких и порошковых покрытий.

ПОРОШКОВЫЕ ПОКРЫТИЯ

Твердые эпоксидные смолы с низкой и средней молекулярной массой (EEW от 500 до 1000 г/экв.) являются олигомерными продуктами реакции с числом повторяющихся звеньев примерно 2–5 (число n) в основной цепи полимера. Такие эпоксидные смолы используют в сочетании с твердыми отвердителями, пигментами, наполнителями и добавками, которые наносятся на металлические подложки в основном электростатическим методом. Применение порошковых покрытий варьирует от декоративных, главным образом

эпоксидно-полиэфирных гибридных покрытий, до высокопрочных покрытий для труб. Эпоксидный компонент в гибридной рецептуре в большей степени отвечает за рабочие характеристики, т.е. за химическую и коррозионную стойкость, а также за физико-механические свойства, тогда как полиэфиры обеспечивают несколько лучшую стойкость к УФ-излучению и снижают себестоимость. Последние разработки в эпоксидных порошковых покрытиях имеют тренд на снижение затрат на общую окраску и обслуживание, включая продление срока службы в неблагоприятных условиях. Требования продолжают меняться, становясь более жесткими.

Отметим, что первоначально трубные покрытия должны были выдерживать рабочие температуры около 100–120 °С, а в настоящее время требования повысились до 140–160 °С, например, потому что нефть приходится добывать из гораздо более глубоких скважин. Для таких покрытий компания OLIN разработала химически модифицированные твердые эпоксидные смолы, которые при стандартной технологии отверждения дициандиамидом имеют температуру стеклования около 170 °С. Увеличение температуры стеклования приводит к увеличению максимальной рабочей температуры и жизненного цикла при заданной рабочей температуре, что в конечном итоге снижает затраты на обслуживание или замену труб.

Таблица 1. D.E.R.™ 6510HT твердая эпоксидная смола

| Компоненты | Контрольный образец | Поколение I | Поколение II |
|--|---------------------|----------------|----------------|
| | весовых частей | весовых частей | весовых частей |
| D.E.R.™ 664UE, твердая эпоксидная смола | 100 | x | x |
| D.E.R. 6508, твердая эпоксидная смола | x | 100 | x |
| D.E.R. 6510HT, твердая эпоксидная смола | x | x | 100 |
| Дициандиамид | 1,4 | 3,1 | 3,1 |
| DYHARD® MIA5 ⁽²⁾ , имидазольный катализатор | 1,5 | 1,6 | 1,6 |
| Curezol ⁽³⁾ 2PHZ 7/10, имидазольный катализатор | x | 0,8 | 0,8 |
| Modaflow ⁽⁴⁾ powder III, добавка | 1,0 | 0,7 | 0,7 |
| Minspar ⁽⁵⁾ 7, наполнитель | 26 | 26 | 26 |
| <i>Свойства⁽¹⁾ рецептуры</i> | | | |
| Энтальпия, Дж/г | 94 | 165 | 171 |
| Время гелеобразования при 180 °С, с | 25 | 30 | 27 |
| Температура стеклования, °С | 112 | 159 | 169 |
| Растекаемость, мм | 264 | 268 | 268 |
| Изгиб (4 точки, –32 °С, 2,5°/PD) | Нет трещин | Нет трещин | Нет трещин |
| Катодное отслаивание (мм) — 3,5 В, 65±3 °С, в течение 48 ч | <4 | 6 | 7 |

(1) Типичные свойства, не должны рассматриваться как спецификации. (2) Торговая марка AlzChem. (3) Торговая марка Evonik. (4) Торговая марка Allnex Belgium S.A. (5) Торговая марка Imerys S.A.™ Торговая марка OLIN.

Увеличение температуры стеклования часто приводит к повышению хрупкости покрытия и, как следствие, к его преждевременному разрушению. Компания OLIN разработала технологию для улучшения прочности (не эластичности) эпоксидного связующего. Применяются две технологии: на основе (нано) блок-сополимеров и CSR-технология. Упрочнение снизит, предотвратит повреждение при транспортировке, а также во время обслуживания.

На рис. 1 и 2 показаны характеристики стандартной твердой эпоксидной смолы 4-го типа, модифицированной блок-сополимером (эпоксидная смола FORTEGRA™ 104, рис. 1), и твердой эпоксидной смолы с высокой температурой стеклования, модифицированной с помощью Core Shell Rubber CSR- (каучуковое ядро в твердой оболочке) технологии (FORTEGRA™ 310 эпоксидная смола, рис. 2). Преимущества в испытаниях на изгиб очевидны.



Рис. 1. Упрочненное порошковое покрытие (отвердитель дициандиамида, ОКП 20%, 3°/PD при -32 °С)



Рис. 2. Упрочненное порошковое покрытие (отвердитель дициандиамида, ОКП 10%, Tg 165 °С, 3°/PD при -32 °С)

Таблица 2. Сравнение рецептур D.E.R. 6510HT с/без FORTEGRA 310

| Компоненты | Описание | phr* | phr |
|--|------------------------------|----------------|------------|
| D.E.R. 6510HT, эпоксидная смола | Специальная эпоксидная смола | 67,5 | 17,4 |
| FORTEGRA 310, упрочненная твердая эпоксидная смола | Специальная эпоксидная смола | x | 50,1 |
| Amicure ⁽²⁾ CG-1200 | Дициандиамида | 2,1 | 1,9 |
| DYNARD® MIA5 ⁽³⁾ или аналог | Аддукт 2-метилимидазола | 0,9 | 0,8 |
| Modaflow ⁽⁴⁾ Powder III | Модификатор текучести | 1,0 | 1,0 |
| Барит | | 28,5 | 28,8 |
| Свойства ⁽¹⁾ | Метод тестирования | Результат | Результат |
| Температура стеклования, °С | DSC | 168 | 160 |
| Время гелеобразования при 205±3 °С, с | CSA Z245.20-10/12.2 | 40 | 44 |
| Растекаемость, мм | ASTM D-4242 | 286 | 104 |
| Изгиб (4 точки, -32 °С, 2,5°/PD) | NACE RP 0394-2002 H4.3 | Растрескивание | Нет трещин |
| Адгезия (75±3 °С/7 дней) | CSA Z245.20-10/12.14 | 5 | 5 |
| Катодное отслаивание, мм (3,5 В при 65±3 °С, в течение 48 ч) | CSA Z245.20-10/12.08 | 13 | 10,5 |

(1) Типичные свойства, не должны рассматриваться как спецификации. (2) Торговая марка Evonik. (3) Торговая марка AlzChem. (4) Торговая марка Allnex Belgium S.A. *phr — массовых частей на 100 массовых частей смолы.

Напряжение на покрытии поглощается полимером, что приводит к отсутствию разрушения. Повреждение покрытия, безусловно, губительно для его антикоррозионных и химических свойств. Кроме того, устойчивость к повреждениям при транспортировке и к повреждениям при вводе труб в эксплуатацию позволит значительно снизить затраты на ремонт.

Влияние модификации продукта на термостойкость базовой смолы показано на примере твердой эпоксидной смолы D.E.R. 6510HT в *таблице 2*. Улучшается не только стойкость к растрескиванию, как показано в испытании на изгиб, но и стойкость к катодному отслаиванию. Кроме того, уменьшается растекаемость, что приводит к улучшению укрывистости угловых элементов.

Низкотемпературное отверждение

Твердые эпоксидные смолы, используемые в порошковых покрытиях, особенно в декоративных, представляют собой преимущественно стандартные немодифицированные эпоксидные смолы на основе бисфенола-А, зачастую содержащие добавки для улучшения текучести. Данные продукты требуют определенных температур плавления и отверждения — обычно около 180 °С, что приводит к существенным расходам за счет операции нанесения покрытия. Применение связующих систем, которые полностью и быстро отверждаются при более низких температурах, может быть значительным преимуществом и позволит не только сэкономить энергию, снизить себестоимость,

но также использовать типы подложек, которые не способны выдерживать высокие температуры.

Используя запатентованный процесс контролируемой конверсии, компания OLIN разработала уникальную твердую эпоксидную смолу для низкотемпературного отверждения D.E.R.™ 6615. Производственный процесс позволяет изготавливать низковязкие смолы, сохраняя при этом достаточно высокую температуру размягчения. Твердая эпоксидная смола D.E.R. 6615 более стабильна при хранении по сравнению с твердой эпоксидной смолой 1-го типа, но следует проявлять такую же осторожность, чтобы не спекать смолу, т.е. хранить ее в прохладном месте. Химически модифицированная смола D.E.R. 6615 совместима с другими стандартными твердыми эпоксидными смолами на основе бисфенола-А, ее можно использовать с обычными отвердителями для нанесения порошковых покрытий (фенольные отвердители, дициандиаמיד, метилимидазолы и т.д.). Особых условий обработки или специального оборудования для данной эпоксидной смолы не требуется. Высокая реакционная способность твердой эпоксидной смолы D.E.R. 6615 в сочетании с низкой вязкостью позволяет отверждать покрытия при температурах до 110 °С (*табл. 3*). Для достижения максимальной реакционной способности рекомендуется применять ускоренные фенольные отвердители, такие, как D.E.H.™ 82. С использованием ускорителей могут быть получены самосшивающиеся эпоксидные связующие.

Таблица 3. Стартовая рецептура с D.E.R. 6615 для низкотемпературного отверждения

| Компоненты | Назначение | Фенольное отверждение | | Самоотверждение | |
|-------------------------------------|--------------------|-----------------------|---------------|-------------------|---------------|
| | | весовых частей | | весовых частей | |
| D.E.R. 6615, эпоксидная смола | Смола | 56,6 | | 68,5 | |
| D.E.H. 82, отвердитель | Отвердитель | 13,2 | | x | |
| 2-метилимидазол | Ускоритель | x | | 0,4 | |
| Диоксид титана | Пигмент | 29,6 | | 29,6 | |
| Бензоин | Дегазирующий агент | 0,3 | | 0,4 | |
| Resiflow ⁽²⁾ P-67 | Агент розлива | 0,4 | | 1,0 | |
| Свойства⁽¹⁾ | | Результаты | | Результаты | |
| Время гелеобразования при 180 °С, с | | 47 | | 39 | |
| График отверждения | | | | | |
| Температура (°С)/Время (мин) | | 110/30 | 120/25 | 110/25 | 120/20 |
| Стойкость к прямому/обратному удару | | 160/100 | 160/140 | 160/100 | 160/80 |
| Толщина пластины 1/32 дюйма | | | | | |
| Блеск 60°/20° | | 170/88 | 108/97 | 104/83 | 104/84 |

(1) Типичные свойства, не должны рассматриваться как спецификации. (2) Торговая марка Worlée Chemie GmbH.

Низкая вязкость и высокая реакционная способность D.E.R. 6615 позволяют использовать ее на поверхностях, чувствительных к нагреванию, таких как древесноволокнистая плита средней плотности (МДФ), древесина, композиты и пластиковые подложки, сборные металлические детали, тонкослойные покрытия.

Более того, любое применение на металлических подложках, требующее высокой текучести или низкотемпературного отверждения, тоже выигрывает от этих свойств.

Таблица 4. Стартовая рецептура и преимущества фенольного отвердителя D.E.H. 90

| Компоненты | Рецептура 1 | Рецептура 2 |
|---|-------------------|-------------------|
| | весовых частей | весовых частей |
| D.E.R. 664-UE, твердая эпоксидная смола | 50 | 50 |
| D.E.R. 672U-20, твердая эпоксидная смола | 50 | 50 |
| D.E.H. 90, отвердитель | 25 | X |
| D.E.H. 84, отвердитель | x | 25 |
| Волластонит № 325 | 30 | 30 |
| Диоксид титана | 5 | 5 |
| Оксид железа черный | 1 | 1 |
| Resiflow ⁽⁶⁾ P-67, агент текучести | x | 0,93 |
| Типичные свойства ⁽¹⁾ | Результаты | Результаты |
| Время гелеобразования при 180 °C, с | 56 | 59 |
| Температура стеклования, °C | 100 | 103 |
| Стойкость к прямому/обратному удару ⁽²⁾ Толщина пластины 1/32 дюйма | 160/160 | 160/160 |
| Эластичность ⁽³⁾ , 4-точечный изгиб | 100° | 102° |
| Адгезия, Канадский стандарт ⁽⁴⁾ | 1 | 2 |
| Катодное отслаивание, мм ASTM G-8 ⁽⁵⁾ | 3 | 5 |

(1) Типичные свойства, не должны рассматриваться как спецификации.

(2) 1/32-дюймовые толстые холоднокатанные стальные панели, шлифованные, распыленные и отвержденные при 220 °C в течение 5 мин.

(3) 1/4 дюймовые толстые холоднокатанные стальные панели, пескоструйная обработка, предварительный нагрев до 220 °C, погружение и последующая полимеризация при 220 °C в течение 2 мин. (4) 24 ч при 95 °C. (5) 1,5 В в течение 28 дней при 25 °C.

Торговая марка Worlée Chemie GmbH.

Стойкость к катодному отслаиванию

Антикоррозионные свойства, а также химическая и физико-механическая стойкость зависят от химических барьерных свойств системы покрытия и от адгезии к подложке. Для улучшения адгезии порошковых покрытий компания OLIN разработала химически модифицированный фенольный отвердитель D.E.H.™90, содержащий некоторое количество катализатора и агента текучести (розлива). Ускоритель, присутствующий в данном отвердителе, способствует каталитическому отверждению эпоксидной смолы во время полимеризации. По этой причине не рекомендуется использовать 10–20%-ный молярный избыток эпоксидной смолы над D.E.H. 90. Как и большинство фенольных отвердителей, составы белого или пастельного оттенков могут желтеть при высоких температурах полимеризации или пережигании вследствие химической модификации D.E.H. 90. Данный отвердитель полностью совместим со стандартной серией фенольных отвердителей D.E.H. 8x и может смешиваться с ними в любом соотношении. Как видно из *таблицы 4*, химическая модификация приводит к улучшению адгезии, особенно в горячих влажных средах.

Фенольный отвердитель D.E.H. 90 рекомендован для функциональных применений, таких как покрытия с высокой температурой стеклования, требующие быстрого отверждения и хорошей адгезии во влажных средах.

Подобная технология, как в отвердителе D.E.H. 90, также используется в твердой эпоксидной смоле 4-го типа D.E.R.™ 664-NA, которая обладает такими же физико-механическими свойствами, что и стандартная версия D.E.R. 664. Однако в идентичной рецептуре D.E.R. 664-NA обеспечивает гораздо лучшую стойкость к катодному отслаиванию, а также лучшую адгезию в условиях высокой влажности. В *таблице 5* показаны результаты сравнения марок смолы, где преимущества D.E.R. 664-NA очевидны.

Как было указано ранее, большинство разработанных продуктов для порошковых покрытий успешно решают технические проблемы и, как следствие, снижают стоимость с учетом износа, ремонта и эксплуатации изделий.

Таблица 5. Сравнение промотирующей адгезию D.E.R. 664-НА со стандартной D.E.R. 664

| Компоненты | Описание | phr | phr |
|---|------------------------------|------------|------------|
| D.E.R. 664 эпоксидная смола | Стандартная эпоксидная смола | 100 | – |
| D.E.R. 664-НА эпоксидная смола | Специальная эпоксидная смола | – | 100 |
| Amicure ⁽²⁾ CG-1200 | Дициандиаמיד | 1,4 | 1,34 |
| DYHARD [®] MIA5 ⁽³⁾ или аналог | Аддукт 2-метилимидазола | 1,4 | 1,4 |
| Modaflow ⁽⁴⁾ Powder III | Модификатор текучести | 1,4 | 1,4 |
| VANSIL ⁽⁵⁾ W 20 | Волластонит наполнитель | 35,5 | 35,4 |
| Свойства ⁽¹⁾ | Метод тестирования | Результаты | |
| Время гелеобразования (с) при 205±3 °С | CSA Z245.20-10/12.2 | 41 | 35 |
| Адгезия (75±3 °С/7 дней) | CSA Z245.20-10/12.14 | 5 | 1 |
| Катодное отслаивание (мм) (3,5 В при 65± °С, в течение 7 дней) | CSA Z245.20-10/12.08 | 16 | 7 |
| Эластичность при 5°/PD (трещины) | NACE RP0394-2002 H4.3 | Нет трещин | Нет трещин |

(1) Типичные свойства, не должны рассматриваться как спецификации. (2) Торговая марка Evonik Corporation. (3) Торговая марка AlzChem. (4) Торговая марка Allnex Belgium S.A. (5) Торговая марка Vanderbilt Minerals LLC

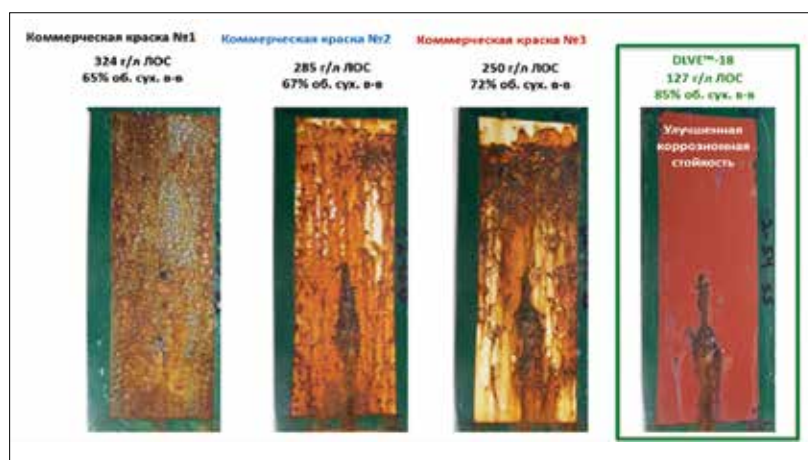


Рис. 3. Антикоррозионные испытания DLVE-18 эпоксидной смолы

ЖИДКИЕ ПОКРЫТИЯ

В области жидких эпоксидных покрытий существуют различия в применении для минеральных (бетонных) и металлических оснований. Отличия заключаются не только в подложках, но и в

типичных функциональных требованиях. В покрытиях по металлу основными критериями эффективности являются коррозионная и химическая стойкость, тогда как в покрытиях по бетону более важны физико-механические свойства.

Давайте подробнее рассмотрим антикоррозионные краски на металлических подложках. Главным трендом в этой области применения является уменьшение количества растворителей путем разработки рецептур красок с высоким содержанием сухого остатка или замены растворителя водой. Когда содержание растворителя в жидких красках снижается, вязкость, соответственно, нарастает. Небольшое увеличение потенциально может быть сбалансировано повышением температуры, но во многих случаях это нецелесообразно. Альтернативно может быть снижена молекулярная масса эпоксидной смолы, что позволяет получить аналогичные вязкости при нанесении, но при более низком содержании растворителей. К сожалению, снижение молекулярной массы смолы в большинстве случаев приведет к увеличению хрупкости системы покрытия из-за повышенной плотности сшивки.

Снижение вязкости без увеличения хрупкости может быть достигнуто путем использования некоторых реактивных разбавителей. Однако большинство из них оказывают сильное негативное влияние на коррозионную стойкость связующей системы. Компания OLIN разработала эпоксидную технологию, которая не только снизит вязкость эпоксидной связующей системы, но и сохранит антикоррозионные свойства в красках с высоким сухим остатком. Данная технология была впервые представлена на European Coatings Show (ECS) в 2015 г., она включает себя жидкую эпоксидную смолу DLVE-18 с очень низкой вязкостью. Рецептура краски с сухим остатком 90% и объемной концентрацией пигмента 25 масс. % представлена в *таблице 6*.

Коррозионную стойкость покрытия на основе DLVE, отвержденного в течение 7 дней при

Таблица 6. Стандартная рецептура для покрытий с высоким сухим остатком (90% сухой остаток, 25% ОКП)

| Наименование материала | Килограммы | Литры |
|--|------------|--------|
| Часть А: эпоксидные компоненты | | |
| <i>Перетир</i> | | |
| DLVE ^(TM) -18, низковязкая эпоксидная смола | 86,00 | 75,95 |
| Ксилол, растворитель | 5,07 | 5,88 |
| Смачивающие и диспергирующие агенты | 0,49 | 0,52 |
| Пеногаситель | 0,20 | 0,20 |
| Волластонит, наполнитель | 59,75 | 20,60 |
| Стронция-цинка фосфосиликат, антикоррозионный пигмент | 17,56 | 5,83 |
| Сульфат бария, пигмент-наполнитель | 25,89 | 6,31 |
| Красный оксид железа, пигмент | 25,86 | 4,94 |
| Пропиленгликоль ацетат монометилового эфира, растворитель | 0,53 | 0,55 |
| <i>Промежуточный перетир</i> | 221,34 | 120,78 |
| <i>Перетир с помощью смесителя Cowles, проверить степень перетира по Хегману</i> | | |
| <i>Растворить</i> | | |
| Метилизобутилкетон, растворитель | 0,86 | 1,07 |
| Пропиленгликоль ацетат монометилового эфира, растворитель | 0,71 | 0,73 |
| Ксилол, растворитель | 6,73 | 7,80 |
| Часть В: отвердитель | | |
| Основание Манниха | 37,47 | 37,10 |
| Всего = | 267,11 | 167,49 |
| Содержание сухого вещества по объему, % | 90 | |
| Летучие органические соединения (ЛОС), г/л | 85 | |
| Объемная концентрация пигмента ОКП, % | 25 | |

температуре окружающей среды, сравнивали с коммерчески доступными красками с высоким содержанием сухих веществ, результаты показаны на *рисунке 3*. Совершенно очевидно, что антикоррозионные свойства лучше, чем у существующих коммерческих красок, и приближаются к уровню стандартных органоразбавляемых красок.

Эпоксидная смола с низкой вязкостью DLVE выступает надежной заменой традиционным органоразбавляемым системам и отвечает самым строгим нормативным требованиям по снижению содержания ЛОС.

В качестве альтернативного варианта компанией OLIN разработана современная технология производства водоразбавляемых антикоррозионных красок. Твердые эпоксидные смолы, обычно используемые в растворителе, были диспергированы в воде особым запатентованным методом. Данный процесс позволяет получить дисперсию твердой эпоксидной смолы с очень маленькими частицами и узким распределением их по размеру при этом с малым количеством эпоксидно-функционального поверхностного-активного вещества. В результате дисперсия твердой эпоксидной смолы D.E.R.TM 915 позволяет легко разрабатывать рецептуры лакокрасочных систем, соответствующих средним и высоким антикоррозионным требованиям. Стартовая рецептура антикоррозионной краски представлена в *таблице 7*, а на *рисунке 4* показано данное покрытие после 1000 ч испытаний в солевом тумане.

Следует отметить, что обычно водная дисперсионная краска на основе твердой эпоксидной

Таблица 7. Рецептура водоразбавляемой антикоррозионной краски

| Компоненты | Описание | Масс. % |
|---|--------------------------|---------|
| Компонент А | | |
| D.E.H. TM 806, отвердитель | Специальный отвердитель | 14,0 |
| Деминерализованная вода | Агент снижения вязкости | 21,9 |
| TEGO ⁽¹⁾ Disperse 750W | Диспергирующая добавка | 1,5 |
| ВУК ⁽²⁾ 024 | Пеногаситель | 0,3 |
| Blanc Fixe ⁽³⁾ N | Наполнитель | 20,0 |
| Westmin ⁽⁴⁾ D30E | Наполнитель | 20,0 |
| Фосфат цинка ZP-10 ⁽⁵⁾ | Антикоррозионный пигмент | 10,0 |
| Kronos ⁽⁶⁾ 2059 | Пигмент | 10,0 |
| Сажа | Пигмент | 1,0 |
| Aerosil ⁽⁷⁾ R 972 | Тиксотропная добавка | 1,0 |
| Ингибитор коррозии L1 | Антикоррозионный пигмент | 0,2 |
| ВУК ⁽²⁾ 420 | Реологическая добавка | 0,1 |
| | Всего компонент А | 100,0 |
| Компонент Б | | |
| D.E.R. 915 дисперсия твердой эпоксидной смолы | Эпоксидная дисперсия | 95,0 |

Воздействие = 1000 часов
 - вздутие: нет (m0g0)
 - подпленочная коррозия: < 1 мм
 - адгезия: GT 0-1
 - тест решетчатых надрезов: о.к. (K0)
 Подложка= холоднокатаная сталь тип R-46



Рис. 4 Коррозионный тест (DIN 50021; камера соляного тумана)

смола не имеет видимый конец времени жизни, в отличие от органоразбавляемых красок, где происходит нарастание вязкости. Через некоторое время после смешивания водоразбавляемых смолы и отвердителя реакция нарастания молекулярной массы продвигается так далеко, что необходимая коалесценция затруднительна, это приводит к значительному снижению блеска покрытия. Разработчик рецептуры покрытия должен определять конец времени жизни водной эпоксидной системы по времени снижения степени блеска покрытия.

Водоразбавляемые эпоксидные системы также применяют в покрытиях по бетону или для наливных полов. Наиболее распространенная технология для данных систем использует специальные отвердители, которые действуют как поверхностно-активные вещества для жидких эпоксидных смол. Компания OLIN разработала серию отвердителей на основе эпоксиаминных аддуктов, предварительно растворенных в воде. Тот факт, что отвердители представляют собой растворы в воде, делает их устойчивыми к замораживанию и оттаиванию, в отличие от дисперсий и эмульсий эпоксидной смолы.

В сочетании с легкоэмульгируемыми жидкими эпоксидными смолами, такими, как D.E.R.TM 3221, могут быть разработаны рецептуры высококачественных красок для пола или наливных полов. Пример рецептуры высокоглянцевого водного покрытия для пола приведен в таблице 8.

Отвердитель D.E.H. 805 разработан без бензилового спирта и других ЛОС в соответствии с Директивой 2004/42/ЕС, не содержит алкилфенолов. При отверждении эпоксидной смолой D.E.R. 3221

Таблица 8. Высокоглянцевое водоразбавляемое покрытие для пола

| Компонент | Массовых частей | Описание |
|----------------------------|-----------------|-----------------------------|
| D.E.H. TM 805 | 23 | Отвердитель |
| Вода | 12 | |
| ВУК ⁽¹⁾ 024 | 0,2 | Пеногаситель |
| Kronos ⁽²⁾ 2063 | 18 | Пигмент |
| EWO ⁽³⁾ | 22 | Наполнитель (сульфат бария) |
| Вода | 24,8 | |
| D.E.R. 3221 | 21 | Эпоксидная смола |

(1) Торговая марка BYK-Chemie GmbH. (2) Торговая марка Kronos International Inc (3) Торговая марка Sachtleben Minerals GmbH & Co KG.

и нанесении в качестве грунтовки под базовый слой на основе D.E.H. 804, отвердитель D.E.H. 805 не способствовал увеличению ЛОС. Таким образом, система наливного пола прошла самую строгую оценку AgBB (Немецкий комитет по оценке влияния строительных материалов на здоровье человека) и получила маркировку A+ в соответствии с французской маркировкой оценки строительных изделий. Следовательно, D.E.H. 805 может служить в качестве отвердителя для тонкослойных применений (грунтовка или верхний слой), где количество выбросов от конструкций, таких, как школы, больницы, чистые помещения и т.д., должно быть сведено к минимуму. При использовании данного отвердителя для разработки составов, наносимых валиком, может быть получено покрытие с матовым, атласным или глянцевым покрытием. Во время нанесения (до окончания времени жизни) сформированная пленка с использованием D.E.H. 805 покажет устойчивый глянец. Конец жизнеспособности систем на основе D.E.H. 805 виден благодаря увеличению вязкости или уменьшению глянца пленки.

Для рецептур толстослойных водорастворимых покрытий был разработан специальный отвердитель D.E.H. 804, обеспечивающий более низкое поверхностное натяжение, что значительно снижает тенденцию к «скручиванию» системы покрытия.

Испарение воды, а также испарение растворителя в органоразбавляемых системах создает напряжение в покрытии из-за объемной усадки во всех направлениях. Разница между толщиной мокрой и сухой пленок хорошо известна в не 100%-ных системах, но в водных системах усадка тоже происходит в горизонтальном направлении, что может привести к потере адгезии и последующему скручиванию связующей системы.

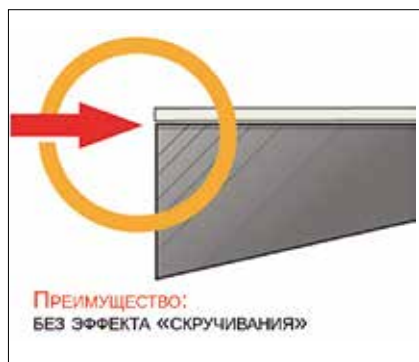


Рис. 5. Низкое напряжение отверждения

Отвердитель D.E.H. 804 был разработан для предотвращения эффекта чрезмерной усадки. Это достигается за счет химического строения молекулы и хорошего баланса низкой вязкости

и высокого содержания сухих веществ. Такая связующая система позволяет создавать рецептуры наливных полов толщиной 2–3 мм с отличными физико-механическими и химическими свойствами. Стартовая рецептура, представленная в таблице 9, позволит разработать сатинированное напольное покрытие, т.е. с блеском ~20 под углом 60°. Кроме того, напольное покрытие, изготовленное в соответствии с вышеуказанной рецептурой, будет иметь эквивалентную толщину сопротивления диффузии водяного пара $Sd < 6$ м, что намного ниже, чем у аналогичных конкурентных отвердителей того же типа на водной основе. Поэтому D.E.H. 804 подходит для создания напольных покрытий, для свежего бетона или там, где вода должна мигрировать из субстрата.

Грамотный выбор жидкой эпоксидной смолы и отвердителя позволит разрабатывать покрытия, которые смогут соответствовать нормативам

Таблица 9. Компоненты водоразбавляемых наливных полов

| Компонент | М.ч. | Описание |
|---|------|-----------------------------|
| D.E.H.™ 804 | 12,0 | Отвердитель |
| Вода | 6,3 | |
| Foamstar (ранее EFKA) ⁽¹⁾ 2526 | 0,5 | Пеногаситель |
| Kronos ⁽²⁾ 2063 | 2,9 | Пигмент (TiO ₂) |
| Flammruss 101 ⁽³⁾ | 0,1 | Пигмент (C) |
| EWO ⁽⁴⁾ | 30,0 | Наполнитель (сульфат бария) |
| ISG Dorsimix ⁽⁵⁾ 100-GE (0,06–0,25 мм) | 45,0 | Кварцевый песок |
| Вода | 3,0 | |
| Deuteron ⁽⁶⁾ VT-819 (3% в воде) | 0,2 | Тиксотропный агент |
| D.E.R.™ 3221 | 14,0 | Эпоксидная смола |

(1) Торговая марка BASF SE. (2) Торговая марка Kronos International Inc. (3) Торговая марка The Cary Company (4) Sachtleben Minerals GmbH & Co KG. (5) Gebrueder Dorfner GmbH & Co KG. (6) Deuteron GmbH.

для контакта с питьевой водой (согласно немецкому законодательству) или для прямого контакта с пищевыми продуктами (согласно законодательству ЕС). Пример такой стартовой рецептуры представлен в таблице 10. Выбранный компонент эпоксидной смолы D.E.R.™ 3274 содержит сырье, которое полностью разрешено в Германии для создания покрытий для контакта с питьевой водой и в европейских применениях для контакта с пищевыми продуктами. D.E.H.™ 820 является одним из уникальных отвердителей на водной основе, который соответствует европейским требованиям для контакта с пищевыми продуктами и питьевой водой, и в котором все сырье и исходные вещества находятся в одобренном перечне.

Водные эпоксидные системы являются одним из способов производства покрытий с низким уровнем эмиссии, что отвечает тенденции заботы об окружающей среде и здоровье населения. В Европейском союзе применяются нормативные акты для ограничения загрязнения воздуха и соответствующей классификации продуктов. Подобные правила не только защищают рабочих, но и учитывают вторичное воздействие на людей, которые впоследствии будут эксплуатировать здания. Органы регулирования, такие, как AgBB (Немецкий комитет по оценке влияния строительных материалов на здоровье человека), а также классификация строительной продукции во Франции, «маркировка климата в помещении» в Дании и M1 в Финляндии приводят к необходимости использовать разные продукты.

Одним из соединений, способствующим эмиссии, является бензиловый спирт. Он очень популярен в эпоксидных наливных полах и покрытиях по бетону. Бензиловый спирт служит неактивным разбавителем, который снижает вязкость, улучшает текучесть, внешний вид и блеск, ускоряет реакцию эпоксидных и аминных групп. Ускорение отверждения, в свою очередь, дает более низкую склонность к карбонизации (образование на поверхности отверждающейся системы белого и липкого слоя за счет реакции с водой и углекислым газом воздуха), а также раннюю водостойкость. Компания OLIN разработала серию отвердителей без летучих компонентов, которые работают практически идентично с традиционными отвердителями, содержащими бензиловый спирт. Пример исходной рецептуры, которая позволяет получать самовыравнивающееся напольное покрытие с низким уровнем эмиссии, что соответствует самым высоким категориям экологичности продуктов, показан в таблице 11.

Таблица 10. Рецептúra матового водоразбавляемого покрытия для контакта с питьевой водой и пищевыми продуктами

| Компонент | М.ч. | Описание | Компания |
|-------------------------------------|------|-----------------------------|----------------------------------|
| D.E.H. 820 | 19,8 | Отвердитель | OLIN Corporation |
| Вода | 20,1 | Растворитель | |
| Disperbyk ⁽¹⁾ 190 | 0,2 | Диспергирующая добавка | BYK-Chemie GmbH |
| BYK ⁽¹⁾ 024 | 0,2 | Пеногаситель | BYK-Chemie GmbH |
| Kronos ⁽²⁾ 2063 | 9,5 | Пигмент (TiO ₂) | Kronos International Inc. |
| EWO ⁽³⁾ | 29 | Наполнитель (сульфат бария) | Sachtleben Minerals GmbH & Co KG |
| Microtalcum AT-Extra ⁽⁴⁾ | 10,7 | Наполнитель (тальк) | Mondo, Omya |
| Вода | 10,5 | Растворитель | |
| D.E.R. 3274 эпоксидная смола | 11,5 | Эпоксидная смола | OLIN Corporation |

Оба компонента следует тщательно перемешать мешалкой на малых скоростях (~400 об/мин). Перемешивание должно длиться не менее 3 мин, оно может быть завершено только после образования гомогенной смеси. После этого материал следует вылить в другую емкость и еще раз перемешать. Нагрев до 25 °С двух компонентов облегчает смешение и обработку в прохладное время года. В теплое время года компоненты должны храниться в прохладном месте и ни в коем случае не подвергаться воздействию палящего солнца.

Рецептура может быть использована для производства промышленных полов с высокими физико-механическими характеристиками, например в магазинах, супермаркетах, электростанциях, лабораториях, в производственных помещениях и пр.

В данной статье отражены лишь некоторые достижения в технологиях покрытий, где OLIN работает вместе со своими клиентами для создания экологичных и технологичных решений. Формирование нормативных актов и законодательных проектов, повышение осведомленности о свойствах продукта или доступности сырья будет давать вектор направления для разработок. Тесное сотрудничество с компанией Olin — надежным поставщиком инновационных продуктов, позволит вывести ваши покрытия на новый качественный уровень.

Таблица 11. Безэмиссионная стартовая рецептура для наливных полов

| Компонент | М.ч. | Описание | Компания |
|-----------------------|---------------|-----------------------|---------------------|
| Компонент А | | | |
| D.E.R.™ 3531 | 36,00 | Эпоксидная смола | OLIN Corporation |
| TEGO(R) 950 | 0,75 | Пеногаситель | Evonik Corporation |
| Пигмент | 0,20 | Пигмент | |
| Garamite® 1958 | 0,125 | Реологическая добавка | Clay Additives GmbH |
| Кварцевая мука SF-300 | 46,45 | Наполнитель | Quarzwerte |
| D.E.R. 3531 | 13,425 | Эпоксидная смола | OLIN Corporation |
| TEGO 950 | 0,75 | Пеногаситель | Evonik Corporation |
| EFKA FL 3277 | 0,50 | Выравнивающий агент | BASF |
| Всего: | 100,00 | | |
| Компонент Б | | | |
| D.E.H.™ 4911 | 21,0 | Отвердитель | OLIN Corporation |

АВТОР

Туан А.М. Динниссен, руководитель технической поддержки по эпоксидным системам OLIN стран СНГ, Центральной и Восточной Европы, Балтии и Италии, является признанным техническим экспертом по эпоксидным связующим. Его опыт охватывает все основные области применения эпоксидных продуктов, в том числе системы связующих для отверждения при комнатной температуре для напольных покрытий и антикоррозийных красок, порошковых покрытий или эпоксидных композитов. Туан Динниссен является автором множества технических публикаций и постоянным докладчиком в сфере технологий на конференциях и выставках.

Дистрибьютор в России:

ООО «Нео Кемикал»

606031 г. Дзержинск Нижегородской обл.,

пр. Циолковского, д. 71

Тел. +7-831-260-11-28 (многоканальный), доб. 268.

E-mail: d2@neochemical.ru;



Приглашаем на наш
стенд №FC068
в павильоне Форум