

УПРАВЛЕНИЕ КАЧЕСТВОМ И СТАНДАРТИЗАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

А. Д. Еселев, к. х. н. В. А. Бобылев
ЗАО «ХИМЭКС Лимитед», Санкт-Петербург

Полимерные композиции на основе эпоксидных связующих находят самое широкое применение в различных областях техники: в производстве лакокрасочных и композиционных материалов, клеев, компаундов, пластмасс, электроизоляционных материалов и т.д. Основные технические характеристики и долговечность готовых изделий непосредственно зависят от качества исходных компонентов — эпоксидных смол (ЭС), поэтому вопросы управления качеством и стандартизации в данной области в последнее время приобрели первостепенное значение.

Как известно, в отечественной и зарубежной промышленности используется значительное число ЭС. Большинство выпускаемых ЭС (свыше 80%) представляют собой продукты конденсации дифенилолпропана (бисфенола А) с эпихлоргидрином, обычно их называют эпоксидно-диановыми смолами. В нашей стране большая часть таких смол выпускается по ГОСТу 10587-84 (с изменением № 1) «Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные», разработанному еще в советское время и охватывающему ЭС марок ЭД-22, ЭД-20, ЭД-16, ЭД-14, ЭД-8. Применяемые в лакокрасочной промышленности смолы известных марок Э-40, Э-41, Э-44, Э-49, Э-05к, Э-04кр и другие выпускаются по отдельным для каждой марки ТУ.

В зарубежной практике единых стандартов на выпускаемые ЭС не существует. Стандартизации подлежат лишь методики основных видов проверки качества и условий испытаний продукции. Наиболее известные американские (ASTM) или европейские (DIN) стандарты обычно коррелируют между собой. Отдельные методики, характерные именно для определенных марок или групп продуктов, большинство

производителей разрабатывает самостоятельно и независимо от других.

В нижеприведенной таблице дана условная классификация выпускаемых ЭС в зависимости от величины их эпоксидэквивалентной массы.

Основными показателями качества ЭС, обязательно фигурирующими в сертификатах или технических паспортах на каждую партию поставляемых потребителям ЭС, являются **содержание эпоксидных групп и вязкость**.

В международной практике наиболее широкое распространение получило выражение содержания эпоксидных групп в виде эпоксидной эквивалентной массы (EEW), иногда называемой просто эпоксидным эквивалентом, т.е. массы 1 грамм-эквивалента смолы, выраженной в граммах (EEW). Эта величина равна среднemasсовой молекулярной массе смолы (M_w), разделенной на ее функциональность (число эпоксидных групп в молекуле). В нашей стране принято выражать массовую долю эпоксидных групп в процентах (Э). Соответствующий пересчет проводят по формуле:

$$\text{Э} = 4300/\text{EEW}.$$

В Германии приняты и другие формы выражения содержания эпоксидных групп:

- эпоксидное содержание (Epoxidgehalt — EGC), выражаемое в миллиэквивалентах на кг эпоксидной смолы и пересчитываемое по формуле: $\text{EGC} = 1\,000\,000/\text{EEW}$;

- немецкое выражение эпоксидного числа (Epoxidzahl — EZ), выражаемое в эквивалентах на кг эпоксидной смолы и пересчитываемое по формуле: $\text{EZ} = 1000/\text{EEW}$.

Сравнительная характеристика эпоксидно-диановых смол в зависимости от величины их эпоксидного эквивалента

| Эпоксид-эквивалентная молекулярная масса EEW, г/экв. | Степень полиприсоединения n | Молекулярная масса M_w | Физическое состояние |
|--|-----------------------------|--------------------------|----------------------|
| 170–300 | 0–1 | Низкомолекулярная | Жидкое |
| 300–50 | 1–2 | | Полутвердое |
| 450–1500 | 2–10 | Среднемолекулярная | Твердое |
| 1500–5000 | 10–30 | Высокомолекулярная | |
| Свыше 15 тыс. | Свыше 50 | Ультравысокомолекулярная | |

Мы так подробно описываем различные способы выражения содержания эпоксидных групп потому, что они определяют требуемое количество отвердителя и характеризуют молекулярную массу смол. Ввиду крайне ограниченного в настоящее время выпуска ЭС в нашей стране потребителям приходится использовать в рецептурах зарубежные продукты. Для них весьма важно уметь правильно пересчитывать данные, приводимые в иностранных проспектах и сертификатах, в значения показателей, традиционные для отечественной номенклатуры смол.

Рассмотрим вкратце методы определения содержания эпоксидных групп в промышленных ЭС. Этот вопрос подробно изложен в ряде публикаций отечественных и зарубежных исследователей [1–5]. В действующей нормативно-технической документации содержание эпоксидных групп определяется согласно ГОСТу 12497-78 (разд. 3), соответствующему стандарту ИСО 3001-75 (Е) в части, касающейся прямого метода определения содержания эпоксидных групп визуальным или потенциометрическим титрованием раствором хлорной кислоты. За рубежом эпоксиэквивалентную массу чаще всего определяют по стандарту ASTM D 1652.

В исследовательских работах для определения содержания эпоксидных групп часто используют метод ИК-спектроскопии, причем в качестве аналитической обычно используют полосу поглощения в области 915 см^{-1} , соответствующую валентным колебаниям эпоксидного цикла. Для оценки содержания эпоксидных групп в отвержденных эпоксидных полимерах обычно используют полосу поглощения в области $4300\text{--}4700\text{ см}^{-1}$. Количество прореагировавших эпоксидных групп при таких исследованиях определяют по изменению оптической плотности полосы 4520 см^{-1} методом базисной линии [4].

Вязкость и/или температура размягчения. Вязкость и/или температура размягчения твердых и жидких ЭС определяют технологические условия применения этих продуктов. Для жидких ЭС обычно указывают динамическую вязкость ($\text{мПа}\cdot\text{с}$ или $\text{Па}\cdot\text{с}$) в изотермических условиях, а для полужидких и твердых — вязкость расплава или раствора определенной концентрации при постоянной температуре, а также температуру размягчения (в $^{\circ}\text{C}$), обычно определяемую методом «кольца и шара» по ГОСТу 11506-73. Вязкость растворов и расплавов ЭС определяют различными способами: при помощи ротационных вискозиметров (типа Брукфильда), шпиндельных или шариковых вискозиметров (типа Хепплера или Гарднера–Хольдта), капиллярных (типа Оствальда), а в отечественной практике — с помощью вискозиметра ВЗ-246 с соплом диаметром 4 мм. По ГОСТу 10587-84 вязкость эпоксидно-диановых смол определяют с помощью капиллярных вискозиметров типа ВПЖ. В зарубежной практике динамическую вязкость обычно определяют согласно ASTM D 445.

Кроме динамической иногда производители указывают кинематическую вязкость, связанную с динамической следующим соотношением:

$$\eta = \nu \cdot \rho,$$

где η — динамическая вязкость, ν — кинематическая вязкость, ρ — плотность жидкости.

Кроме вышеназванных показателей качества ЭС есть ряд других показателей, характеризующих чистоту и однородность продукции и влияющих на качество целевых продуктов в конкретных областях применения. К их числу принадлежит внешний вид и цвет ЭС, содержание ионов хлора и омыляемого органического хлора, гидроксильных групп, воды и летучих компонентов, остаточного эпихлоргидрина, время желатинизации и некоторые другие. Большинство этих показателей включено в ГОСТ 10587-84 и ТУ на отечественные смолы. Зарубежные производители большей частью не включают их в сертификаты, считая выполнение технических требований по этим характеристикам гарантированным.

Внешний вид и цветность. Согласно требованиям ГОСТа 10587-84, низкомолекулярные ЭС должны представлять собой вязкие прозрачные жидкости, не содержащие видимых механических включений и следов воды. Зарубежные производители не включают этот пункт в свои сертификаты, не без основания считая выполнение этих требований само собой разумеющимся.

Большинство ЭС бесцветны или окрашены в светло-желтый цвет. Для количественной оценки цвета зарубежные производители обычно используют шкалу Гарднера или Хазена (платино-кобальтовую), а отечественные — железо-кобальтовую или йодометрическую. ЭС, предназначенные для изготовления оптических материалов, дополнительно характеризуются величиной коэффициента преломления n_D^{20} или n_D^{25} .

Нельзя не отметить, что вследствие особенностей технологии синтеза большинство ЭС зарубежных производителей выгодно отличаются от российских аналогов по своим цветовым характеристикам: зарубежные ЭС, как правило, бесцветны или, в крайнем случае, имеют очень слабо-желтый оттенок цвета.

Содержание хлора. Наличие хлора в составе ЭС связано с тем, что одним из исходных компонентов при их синтезе является хлорсодержащее соединение — эпихлоргидрин. Естественно, само присутствие таких примесей в любой форме в ЭС нежелательно. Однако столь же естественно, что полностью освободиться от примесей в промышленных ЭС технически невозможно, реально только максимально снизить содержание хлорсодержащих продуктов. Хлор в составе промышленных ЭС может присутствовать в следующих формах:

- в трудно омыляемой форме вследствие наличия 1,3-хлоргидринов и хлорметильных групп, а также хлорорганических примесей — так называемый омыляемый хлор;
- в омыляемой форме вследствие недостаточного полного завершения реакции дегидрохлорирования 1,2-хлоргидриновых эфиров бисфенола А — так называемый гидролизуемый хлор;
- в ионной форме вследствие недостаточного ос-

вобождения ЭС от примеси хлористого натрия — так называемый ионный хлор.

В настоящее время в РФ действует большое количество ГОСТов, рекомендованных для определения обсуждаемых показателей. ГОСТ 10587-84 отсылает к ГОСТу 22457-77, в котором описаны методы определения массовой доли иона хлора и омыляемого хлора. Определение содержания ионного хлора, легкоомыляемого (гидролизуемого), омыляемого и общего хлора изложено в ГОСТах 22457(1-4)-93. ГОСТ Р 52021-2003 описывает методы определения неорганического и омыляемого хлора в ЭС. Еще имеются стандарты ИСО-11376-97, ИСО-13651-96, ASTM D 1726 и другие международные стандарты. Хочется отметить очевидную избыточность методической документации. Хотя во всех случаях хлор-ион титруется азотнокислым серебром, даже здесь есть нюансы, приводящие к некоторым отличиям в результатах, что же говорить о гидролизуемом (омыляемом) хлоре, определение которого проводится после разрушения соответствующих хлорорганических соединений? В ГОСТе 10587-84 используются жесткие условия, приводящие к практически полному разрушению хлорорганики и получению результатов, которые обычно существенно выше, чем указано в показателях некоторых стандартов на зарубежные ЭС. В работе польских исследователей [6] проанализированы причины, приводящие к появлению гидролизуемого хлора, связанного различным образом в виде примеси в молекуле ЭС. Было показано, что стандартные методики ИСО и фирмы DOW Chemical позволяют определить содержание хлора только в 1,2-хлоргидриновой группе, в то время как методика польского стандарта PN позволяет определить содержание хлора суммарно из 1,2- и 1,3-хлоргидриновых групп, а также 65–85% хлора из изолированных трудноомыляемых хлорметильных групп.

Точное и полное определение содержания общего хлора в ЭС можно провести известными методами элементного анализа. По сообщению фирмы DOW Chemical, содержание общего хлора в смолах этой фирмы (типа DER 330, DER 331 и др.) не превышает 0,2%.

Из всех возможных форм присутствия хлора в ЭС наиболее существенным считается ограничение содержания гидролизуемого хлора (часто называемого активным) в составе промышленных марок ЭС. Считается доказанным, что неполное завершение реакции дегидрохлорирования при синтезе ЭС ухудшает некоторые важные эксплуатационные характеристики отвержденных композиций: химическую стойкость покрытий, электроизоляционные свойства, что существенно при использовании их для изделий наиболее ответственного назначения. Поэтому в ГОСТе 10587-84 и в действующих ТУ на лаковые ЭС этот показатель ограничивается уровнем 0,2–0,5% (мас.) в зависимости от марки смолы и сортности.

Наличие *хлора в ионной форме* ухудшает качество ЭС и потому ограничивается действующими в РФ нормативными документами на уровне 0,001–0,002%.

Содержание ионных примесей в ЭС зарубежных производителей находится на еще более низком уровне и для вышеупомянутых смол компании DOW Chemical составляет не более 5 ppm.

В ЭС ведущих зарубежных производителей подлжит безусловному ограничению содержание высокотоксичного эпихлоргидрина. Анализ проводится методом газожидкостной хроматографии с использованием, например, методики 101 321 компании DOW Chemical. На сегодняшний день содержание *остаточного эпихлоргидрина* не должно превышать 5 ppm, однако реально достигнутые показатели у ведущих фирм находятся на еще более низком уровне. В нашей стране, к сожалению, в действующих нормативных документах нет упоминаний об этом важном прежде всего с токсикологической точки зрения показателе, хотя работы в этом направлении проводились еще в прошлом веке в УкрНИИПМ (Донецк) и НТФ «Корона-Лак» совместно с ЛНПО «Пигмент» (Санкт-Петербург). Реальное содержание эпихлоргидрина в смолах, произведенных по российским технологиям, значительно выше, чем в зарубежных.

Содержание гидроксильных групп. В составе молекулы ЭС, кроме чистого диглицидилового эфира бисфенола А, практически всегда присутствуют продукты, содержащие вторичные гидроксильные группы. Оценка содержания таких групп важна с точки зрения реакционной способности ЭС и имеет особое значение для ЭС с высокой молекулярной массы, которые отверждаются по гидроксильным группам, например, при отверждении изоцианатами, ангидридами кислот, феноло-, карбамидо- или меламиноформальдегидными смолами, при синтезе эпоксиэфиров и т.д. Массовую долю гидроксильных групп в ЭС определяют, согласно требованиям ГОСТа 17555-72, двумя методами: химическим и спектральным. Сущность химического метода заключается в ацетилировании содержащихся в ЭС гидроксильных групп с последующим кислотно-основным титрованием. Для ЭС с массовой долей гидроксильных групп менее 1% применяют метод ИК-спектроскопии. В качестве аналитической используют полосу поглощения в области 3450–3250 см⁻¹, соответствующую валентным колебаниям гидроксильной группы.

Содержание летучих веществ. Летучие вещества представляют собой либо технологические примеси, ухудшающие свойства отвержденного материала, либо специально добавляемые в ЭС растворители, разбавители и пластификаторы. В последнем случае продукт представляет собой полуфабрикатную композицию, и для него указывают содержание основного вещества (массовую долю нелетучих компонентов).

Определение массовой доли летучих веществ в ЭС основано на их удалении из образца ЭС при его нагревании в сушильном шкафу при постоянной температуре до достижения постоянной массы.

Следует отметить, что содержание летучих веществ в ЭС отечественного производства, согласно ГОСТу 10587-84, колеблется в пределах 0,5–0,8% в за-

висимости от марки и сортности смолы. Содержание летучих веществ в ЭС зарубежных производителей обычно не превышает 0,1%. Эта величина находится практически на уровне точности методики и отражает полноту удаления примесей. Важно отметить, что состав летучих веществ также весьма различен. В отечественных смолах это, как правило, эпихлоргидрин и толуол, а в импортных — толуол или ксилол.

Если ЭС предназначена для получения лакокрасочного материала на ее основе, отечественные и зарубежные производители предпочитают выпускать смолу в виде раствора в подходящем растворителе или смеси растворителей. Для облегчения загрузки и выгрузки смолы Э-40 в составе смолы специально оставляют до 6% растворителя (толуола).

Время желатинизации. Этот показатель характеризует время, в течение которого смесь ЭС с конкретным отвердителем способна перерабатываться. Его чаще всего используют для характеристики отвердителей или отверждающейся композиции. Для индивидуальных ЭС его указывают при рекомендации производителем конкретного отвердителя или для сравнительной оценки реакционной способности отдельных партий ЭС в реакции с заранее заданным стандартным отвердителем. Для диановых ЭС время желатинизации по ГОСТу 10587–84 определяется в композиции с малеиновым ангидридом в расплаве при температуре 100 °С. Активность, т.е. сравнительную реакционную способность отдельных партий ЭС, оценивают по времени перехода композиции из жидкотекучего состояния в гелеобразное.

Подведем некоторые итоги вышеизложенного. Вопросы стандартизации в производстве и применении ЭС в советское время всегда уделялось значительное внимание. Это объяснялось тем, что данные смолы чаще всего использовали для получения материалов (клеев, композитов, компаундов, лакокрасочных материалов) самого ответственного назначения. Многократно упоминаемый в данной статье ГОСТ 10587-84 на неотвержденные эпоксино-диановые смолы стал результатом длительной работы сотрудников УКРНИИПМ (И. М. Шологона, В. П. Сорокина, Н. П. Пасальской и др.) и согласования его с большинством предприятий-изготовителей ЭС. Стабильность и качество выпускаемых продуктов регулярно контролировали представители головных институтов отрасли — УКРНИИПМ и ГИПИ АКП. В наше время особенно необходима координация в этом вопросе потому, что основная масса применяемых смол поступает от различных зарубежных компаний по импорту. Эти смолы имеют свои особенности и в большинстве случаев отличаются от отечественных аналогов. К сожалению, большинство потребителей ЭС не располагает достаточной базой, аттестованными приборами и условиями проведения квалифицированного анализа. Фирма «ХИМЭКС Лимитед», производящая широкий ассортимент эпоксидных связующих и входящих в рецептуры компонентов (смол, отвердителей, активных разбавителей, модификаторов), имеет специалистов и

возможность проводить необходимые анализы, а также может помочь заинтересованным организациям в выполнении анализов, поставке компонентов связующих и оценке качества применяемых на предприятиях и фирмах связующих и отдельных компонентов.

В заключение отметим, что в данной статье приведен обзор методов испытаний только одного компонента эпоксидных материалов — эпоксино-диановых смол. Аналогичный обзор по отвердителям ЭС мы планируем подготовить и опубликовать в следующих номерах журнала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. — М.: Энергия, 1973. — 416 с.
2. Кочнова З.А., Жаворонок Е.С., Чалых А.С. Эпоксидные смолы и отвердители: Промышленные продукты. — М.: Пэйн-Медиа, 2006. — 198 с.
3. Сорокин М.Ф., Лялюшко К.А. Практикум по химии и технологии пленкообразующих веществ. — М.: Химия, 1971. — 264 с.
4. Калинина Л.С., Моторина М.А., Никитина Н.И., Хачапуридзе Н.А. Анализ конденсационных полимеров. — М.: Химия, 1984. — 296 с.
5. Фомин Г.С. Лакокрасочные материалы и покрытия. Энциклопедия международных стандартов. — М.: Пэйн-Медиа, 2008. — 752 с.
6. Reidych Jerzy, Penczek Piotr // Polimery. — 1993. — Vol. 38, № 4–5. — P. 180.