

## ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ И РАЗВИТИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ В РОССИИ

*А. Д. Еселев (ООО "Фирма ФЕАС", Москва), В. А. Бобылев (ЗАО "ХИМЭКС Лимитед", С.-Петербург)*

*Статья поступила 20.01.09*

*Приведен обзор истории возникновения и развития производства эпоксидных смол в России и мире. Сделан вывод о том, что по масштабам выпуска, качеству и ассортименту этих олигомеров наблюдается значительное отставание России от уровня передовых стран. Проанализированы причины этого отставания и изложены перспективы дальнейшего развития производства эпоксидных смол в нашей стране.*

Слово "эпоксид" образовано от двух греческих корней — *epi* ("над) и *oxy* ("кислый", другое значение — "острый").

История возникновения и широкого развития промышленного производства эпоксидных соединений восходит к началу прошлого столетия, когда русским ученым Н. А. Прилежаевым в 1909 г. была открыта реакция эпоксидирования ненасыщенных соединений пероксибензойной кислотой. В середине 30-х годов немецкий химик П. Шлак получил патент на метод получения полиаминов с высокими значениями молекулярной массы, образующихся в результате реакции аминов с эпоксидными соединениями, содержащими в составе молекул более одной эпоксидной группы.

В 1936 г. швейцарский ученый П. Кастан путем взаимодействия бисфенола А с эпихлоргидрином синтезировал низковязкую смолу янтарного цвета, которая при взаимодействии со 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".

В 1939 г. американский химик С. Гринли, сотрудничая с фирмой "Devoo-Reynolds", синтезировал ряд аналогичных смол, получивших название "эпоксидно-диановых" (или просто "диановых"), и рекомендовал их для применения в качестве связующих для защитных покрытий. Это направление оказалось в даль-

нейшем весьма перспективным. Однако первый успешный промышленный выпуск таких смол начался лишь с 1947 г. За последующие 10 лет уровень их производства составил свыше 13,6 тыс. т, а в следующие 6 лет он увеличился еще в три раза. В 50—60-е годы было синтезировано большое количество эпоксидных соединений [1], отличных от вышеописанных. В конце 1960 г. промышленностью было освоено не менее 25 типов этих смол. На данном этапе термин "эпоксидные смолы" (ЭС), становится общим, и в настоящее время он относится к целому ряду материалов. Однако, по сути они разделяются на два больших класса [2]. Это, в первую очередь, глицидиловые эфиры различных соединений, содержащих в составе молекул активный атом водорода: фенолы, спирты, амины, фенольные смолы и другие. Во-вторых, это циклоалифатические ЭС, получаемые путем непосредственного эпоксидирования ненасыщенных соединений, содержащих двойные связи. Наиболее удобно осуществлять этот процесс с помощью надкислот.

Следующие 30 лет характеризовались бурным ростом производства ЭС. К началу 90-х годов их потребление в странах Западной Европы составляло около 200 тыс. т/год, в США — примерно 180 тыс. т, в Японии — около 150 т, причем ведущие позиции на рынке (2/3 мирового производства) занимали два крупнейших международных концерна — "Dow Chemical" (США) и "Shell" (Великобритания).

Основной областью применения ЭС являются защитные покрытия — около 45 % обще-

го объема потребления (авто- и судостроение, покрытия консервных банок и аэрозольных упаковок, порошковые краски, химическая и нефтехимическая промышленность и др.). Затем идет гражданское строительство (20 %) с такими объектами применения, как покрытия полов, строительные растворы, герметики и полимербетоны. Другие области использования ЭС включают электротехническую промышленность — 12 % (заливочные и пропиточные компаунды, печатные платы), электронику и композитные материалы (15 %). Интересно отметить, что первое запатентованное применение ЭС — для стоматологии — не было успешным, да и первоначально заявленные области применения — для отливок и клеев — занимают сейчас лишь сравнительно небольшую долю рынка.

ЭС относятся к классу эпоксидных олигомеров или полимеров и в значительной степени сходны с фенольно-формальдегидными или полиэфирными смолами. В определенном смысле они уникальны вследствие своей относительно низкой усадки при отверждении, хорошей химической стойкости и чрезвычайно высокой прочности клеевого соединения [3].

А как создавалось и развивалось промышленное производство ЭС в нашей стране?

Первые промышленные ЭС марок ЭД-5 и ЭД-6 были разработаны в середине 50-х годов Л. Н. Смирновой и Е. С. Потехиной в НИИПМ (г. Москва) 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-41 и на ее основе твердые смолы марок Э-41, Э-44 и Э-49. Эти смолы были внедрены в промышленное производство в Ярославле на заводе "Свободный труд". Нельзя не отметить активную роль ЦЗЛ Охтинского химкомбината в создании современного ассортимента ЭС, отвердителей и разнообразных материалов на их основе, а фамилия руководителя этих работ, д-ра хим. наук Е. М. Бляхмана, известна всем специалистам страны, работающим в данной области.

Период с начала 60-х годов до 1985 г. был временем расцвета работ в области ЭС и со-

ответствующих материалов, что в значительной степени явилось составной частью и результатом программы ускоренной химизации народного хозяйства Советского Союза. В этот период 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 Новокуйбышевске) и эпихлоргидрина (в Стерлитамаке и Усолжье-Сибирском). В результате в 80-х годах отечественная промышленность производила около 55 тыс. т/год ЭС, что составляло примерно 10—12 % от мирового выпуска таких смол. В середине 70-х годов разработки в области ЭС и материалов на их основе (кроме лакокрасочных), а также координация всех исследовательских работ в данном направлении в стране были поручены УКРНИИПМ (г. Донецк). За 20 лет работы в институте созданы и внедрены в промышленность десятки марок ЭС, в том числе так называемых спецмарок, широкий ассортимент разнообразных отвердителей, эпоксидные компаунды общего и электроизоляционного назначения, серия клеевых композиций, связующие для стекло-, угле- и органопластиков, эпоксидные порошковые композиции и прессматериалы. В разработку этих материалов весомый вклад внесли руководители и ведущие сотрудники института И. М. Шологон, А. Е. Батог, В. П. Сорокин, Л. Я. Мошинский, В. Ф. Строганов и многие другие.

Параллельно в Москве в головном институте лакокрасочной промышленности ГИПИ ЛКП под руководством А. А. Благонравовой и А. И. Непомнящего продолжались работы по созданию ассортимента ЭС, отвердителей и лакокрасочных материалов (ЛКМ) на их основе. К числу последних в первую очередь принадлежат: материалы общего назначения (главным образом с ограниченным содержанием летучих растворителей); материалы для коррозионно-стойких и химстойких покрытий; порошковые краски; ЛКМ для защиты консервной тары и аэрозольных упаковок. Основное внимание уделялось разработке одностадийного технологического процесса синтеза лаковых средне- и высокомолекулярных ЭС методом гете-

рофазной поликонденсации в водноорганической среде, который был внедрен на Котовском ЛКЗ и НПО "Пигмент" (г. Ленинград). На Котовском ЛКЗ была сконструирована пилотная установка для одностадийного получения этих смол непрерывным методом. Из перечисленных выше ЛКМ стоит выделить эпоксинофенольные консервные лаки, имеющие важное народнохозяйственное значение, сохраняющееся и в наши дни.

Изложение истории возникновения и развития ЭС будет неполным, если не коснуться другого важнейшего компонента эпоксидных композиций — отвердителей. Общеизвестно, что большинство материалов на основе ЭС выпускаются и находят применение в виде двухупаковочных композиций с отвердителями, чаще всего, аминового типа [4].

Отвердители в нашей стране создавались одновременно с разработкой ЭС. В конце 50-х годов использовали в качестве отвердителей технические полиэтиленполиамины (ПЭПА), производство которых было создано на Нижнетагильском заводе пластмасс первоначально для обеспечения потребностей в ионообменных смолах. Несколько позже в лакокрасочном институте ГИПИ-4, как тогда назывался ГИПИ ЛКП, предложили использовать для этой цели гексаметилендиамин в виде 50 %-ного раствора в этиловом спирте под названием "Отвердитель № 1". У него были некоторые преимущества перед ПЭПА, так как он придавал пленкам более высокую эластичность, и, кроме того, в отличие от ПЭПА пленки получались глянцевыми. В начале 60-х годов был разработан и первый аминоаддукт на основе смолы Э-40 и ГМД, он выпускался под маркой АЭ-4. Еще позже, практически одновременно в НИИПМ и ГИПИ-4 начались разработки низкомолекулярных полиамидов (впоследствии их стали называть олигоаминоамидами, а на Западе с легкой руки Д. Флойда — версамидами). Вначале их производили на опытных заводах НИИПМ и ГИПИ-4, а с середины 60-х годов было организовано небольшое промышленное производство — в Северодонцке на ОКБСП (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 го-

ды в ЦЗЛ Охтинского завода были разработаны и выпускались в малотоннажном производстве аминофенольный отвердитель АФ-2 и аминоакриловый ДТБ-2.

В начале 70-х годов в УКРНИИПМ (г. Донецк) была организована специальная лаборатория отвердителей под руководством Л. Я. Мошинского. Нельзя не отметить тот факт, что в те годы сложилась благоприятная ситуация для развития производства эпоксидных материалов, продиктованная, в первую очередь, необходимостью их использования в изделиях военной техники. Удачно, что в те же годы на Стерлитамакском химзаводе (позднее ПО "Каустик") было создано производство этилендиамина. В этом процессе побочно образовывались значительные количества диэтилентриамины и полиаминов, которые без разделения выпускали в виде смеси. Позднее на этом же предприятии было запущено разработанное в одном из крупнейших ленинградских институтов — ГИПХе — производство триэтилентетрамина.

В период 1970—1990 годы в УКРНИИПМ была разработана серия отвердителей типа модифицированных алифатических аминов, ароматических аминов, ангидридов кислот, ускорителей отверждения и т. п., которые выпускались частично на ПО "Каустик", а в основном — на Киевском заводе реактивов "РИАП" (см. каталог "Эпоксидные смолы и отвердители", Черкассы: НИИТЭХИМ, 1991. С. 36—41).

Согласно данным, представленных в отчетах УКРНИИПМ, в 1985 г. в СССР выпускалось около 6750 т различных отвердителей эпоксидных смол, в том числе, т:

Аминных отвердителей для материалов холодного отверждения (алифатические амины и их модификации) . . . . .	4000
Ангидридных отвердителей (в основном, для материалов электротехнического назначения) . . . . .	2250
Прочих "спшивающих" отвердителей . . . . .	400
Ускорителей и катализаторов отверждения эпоксидных смол . . . . .	100

Освоенный и выпускаемый промышленными предприятиями ассортимент насчитывал в то время 114 наименований. Из них 32 отвердителя представляли собой крупнотоннажные промышленные продукты (полиэтиленполиамины, диэтилентриамин, гексаметилендиамин, малеиновый, фталевый и изометилтетрагидрофталеый ангидриды и др.). Еще 24 марки

выпускали в количестве от 1 до 25 т/год. Остальные отвердители производили по заказу, как реактивы, и использовали, в основном, для проведения научно-исследовательских работ.

Подводя некоторые итоги вышеизложенного, следует заключить, что период с 50-х до 90-х годов прошлого века можно охарактеризовать как время разработки, становления и первоначального развития эпоксидных полимеров и материалов на их основе, причем Советский Союз занимал достойное место как по объему производства этих продуктов, так и по уровню научно-исследовательских работ в данной области [5].

В последующие годы — с начала 90-х годов до наших дней за рубежом развитие производства ЭС продолжалось ускоренными темпами. В результате совокупный выпуск этих продуктов в мире составляет, по различным оценкам, от 1,4 до 1,7 млн т/год. Лидерами в этой области являются фирмы "Dow Chemical", "Hexion", "Nan Ya", "Huntsman", "KUKDO Chemicals". В восточноевропейских странах ведущую роль играют фирмы "Spolchemie" (Чехия), которая объявила недавно об увеличении мощности до 60 тыс. т/год, и "Leupa Harze" (Германия). Важнейшей тенденцией настоящего времени является существенное перераспределение рынка потребления ЭС, значительную роль в котором стали играть страны Юго-Восточной Азии и особенно Китай, заявивший о своем желании довести потребление ЭС к 2010 г. до 1 млн т (правда, включая Тайвань). Все эти факты свидетельствуют о все возрастающем интересе к ЭС.

А как обстоят дела с производством и потреблением эпоксидных связующих в нашей стране за истекший с момента распада Советского Союза период? С сожалением и грустью приходится констатировать, что в настоящее время Россия полностью утратила ранее завоеванные позиции на рынке этих продуктов. Достаточно сказать, что за все эти годы 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, последовательно прекратили свое существование крупные производства ЭС в С.-Петербурге на ОАО "Пластполимер", в Уфе на

предприятии "Уфахимпром", в Ярославле на ОАО "Лакокраска". В период кризиса максимально сокращен объем выпуска лаковых ЭС на Котовском ЛКЗ. От случая к случаю смолы марок ЭД-20, ЭД-16 и Э-40 производятся на ОАО "Пигмент" (г. С.-Петербург), на заводе в г. Сафоново (Смоленская обл.), принадлежащем ЗАО "КОЛТЕК Интернешнл", и на предприятии "Усольехимпром", входящем в ООО "Группа НИТОЛ". Лишь Дзержинский завод им. Свердлова за последние годы сохранил свои позиции на рынке ЭС, однако масштаб производства, качество и ассортимент продукции совершенно недостаточны для обеспечения потребности многих отраслей. Необходимо отметить, что производство наиболее важных специальных смол, а также ряда диановых, соответствующих по качеству импортным аналогам, освоено фирмой "ХИМЭКС Лимитед" (С.-Петербург).

Наблюдаемое значительное сокращение объемов выпуска ЭС в России не может не вызывать тревогу: ведь многочисленные потребители вынуждены применять зарубежные аналоги отечественных смол, благо в предложениях нет недостатка. Напрашивается постановка вопроса об организации в России нового производства ЭС на современном научно-техническом уровне. Однако такое производство будет эффективным и конкурентоспособным только в случае, если годовая мощность нового предприятия составит не менее 30 тыс. т. Таких условий в настоящее время нет, как нет и научно-технической базы для создания такого производства. В то же время поток научно-исследовательских публикаций по эпоксидной тематике в различных изданиях не ослабевает, а даже увеличивается в последние годы.

В заключительной части статьи представляется целесообразным рассмотреть проблемы дальнейшего развития производства и потребления ЭС в нашей стране. Прежде всего, предстоит выяснить причины столь резкого снижения объемов их производства, особенно в последние годы. По нашему мнению, они вполне типичны и характерны для целого ряда промышленных производств. После распада Советского Союза ряд цехов, производящих ЭС в Азербайджане, Украине, Эстонии, оказался вне пределов РФ. Значительно снизи-

**Основные характеристики базовых отечественных и зарубежных низкомолекулярных ЭС**

Изготовитель	Дистри- бьютор в РФ	Марка ЭС	Показатели качества	
			Эпокси- эквивалент- ная масса	Вяз- кость, Па · с
<b>Отечественные производители</b>				
ФГУП "Завод им. Свердлова", Котовский ЛКЗ, ХК "Пигмент", "Колтек Интернешнл", Группа "Нитол"		ЭД-22 ЭД-20 (ГОСТ 10587-84)	715—195 195—216	7—12 12—18
<b>Зарубежные производители</b>				
"Dow Chemical" (США)	"НЕО Кемикал" (Дзержинск), "Деметра" (Москва)	DER 331 DER 330	182—192 176—185	11—14 7—10
"Hexion" (США)	"ЕТС" (С.-Петербург, Москва)	Epikote 828 Epikote 827	185—190 178—184	12—14 8—10
"Leuna Harze" (Германия)	"Лейна Коммерц" (Москва)	Epilox 19-02 Epilox 19-03	185—190 178—184	14—18 10—14
"Nan Ya" (Тайвань)	НПО "Реактив" (С.-Петербург)	NPEL 128 NPEL 128	205—225 184—190	19—24 12—15
"KUKDO Chemicals" (Корея)	"Химэкс Лимитед" (С.-Петербург)	YD 128 YD 127	184—190 180—190	12—14 8—11

лись потребности оборонной и машиностроительной отрасли в ЭС.

Кроме того, с начала 90-х годов фактически прекратили свое существование лаборатории, занимающиеся синтезом ЭС в Донецке (под руководством В. П. Сорокина) и Москве (под руководством одного из авторов этих строк). В результате прекратились работы по созданию новых смол и совершенствованию технологии, некому стало следить и за качеством производимых ЭС. Как уже отмечено выше, большинство отечественных ученых и специалистов не представляют или не учитывают реальное состояние промышленности в данной области. Ничем иным нельзя объяснить доминирующее положение смолы ЭД-20 в большинстве науч-

ных изысканий. Как и во многих других случаях, в стране отсутствует сколько-либо осмысленная техническая политика в этой области. Как следствие вышеизложенного, большая часть используемых смол приобретает по импорту. Нельзя не отметить при этом, что львиная доля закупаемых смол представляет собой традиционные базовые смолы типа указанных в таблице, а не новые продукты современного технического уровня.

В таблице приведены основные качественные характеристики базовых отечественных низкомолекулярных ЭС, применяемых, в частности, и в рецептурах ЛКМ, и близких по составу импортных аналогов, представленных на российском рынке. Из сопоставления этих данных можно заключить, что наиболее распространенная в России смола ЭД-20 практически не имеет точных зарубежных аналогов. То же относится и к наиболее популярной среди лакокрасочников смоле Э-40. Наиболее близкими по характеристикам этим смолам являются ЭС фирмы "Nan Ya" марок NPEL 128 и NPEL 136 соответственно. Если необходимо использовать точный аналог смолы ЭД-20 (т. е. с теми же качественными характеристиками) без пересчета рецептуры ЛКМ, то можно рекомендовать применение смеси смол, например Epikote 828 и Epikote 834.

На примере корейской фирмы "KUKDO Chemicals" рассмотрим основные тенденции производства ЭС. Выбор этой фирмы в качестве эталона для сравнения не случаен: ассортимент выпускаемых фирмой ЭС наиболее широк и впечатляющ (более 310 марок). Главная тенденция — это приспособление показателей качества отдельных марок к требованиям отдельных потребителей и отраслей. Так, только жидких низкомолекулярных эпоксидно-диановых смол (с молекулярной массой 340—670) выпускается 27 марок, отличающихся между собой значениями эпоксиэквивалентной массы, вязкости, содержанием омыляемого хлора и цветовыми характеристиками. Специально для порошковых ЛКМ в каталоге фирмы значатся 18 марок ЭС, различающихся не только качественными характеристиками, но и методом производства (одно- или двухстадийный). Другой тенденцией является использование для синтеза ЭС кроме бис-

F,

"KUKDO",

1. . . . . 1962. 963 .
2. **Tanaka Y.** // Epoxy resins. Chemistry and Technology: 2-nd Ed. / Ed. by C. A. May. New York—Basel: Marcel Dekker, Inc. 1988. P. 9—284.
3. **X.,** . . . . , 1973. . 70—108.
4. . . . // . . . . . 2005. 3. . 11-14.
5. . . . // . . . . . 2005. 10. . 16—26.