

# Смолы различной природы в разных химических средах

*Don Kelley, Jim Graham, Thom Johnson*

*Ashland Performance Materials*

## РЕФЕРАТ

Задачи коррозионной стойкости, возникающие при работе с различными агрессивными средами, обуславливают активное использование различных смол с целью создания надежного стеклопластикового изделия. Различные по своей химической природе смолы обладают различной производительностью при работе в данной среде. Химическая стойкость стеклопластика в значительной степени определяется составом смолы, которая связывает волокна стекла между собой и фиксирует их, придавая изделию желаемую форму.

Цель данной работы – предоставить обзор и описать историю применения смол различной природы для создания стеклопластика, работающего в различных средах, а также изучить, как химическая природа смолы влияет на коррозионную стойкость стеклопластика.

## ВВЕДЕНИЕ

Стеклопластик начал использоваться для работы с химически агрессивными средами более полувека назад, и к настоящему моменту, благодаря улучшению структуры смол и совершенствованию методов производства, он стал активным конкурентом химически стойких сплавов, таких как нержавеющая сталь и Хастеллой (®Haynes International). Успех стеклопластика обусловлен многими факторами, но следует помнить, что именно правильный выбор смолы, подходящей для данной химической среды, является определяющим моментом. При работе в коррозионной среде смола обволакивает стекловолокно и защищает его от воздействия агрессивных веществ. Для того чтобы смола подходила для работы в данной среде, она должна быть стойкой к воздействию химических веществ при различных концентрациях и рабочих температурах. Далее вы найдете краткое описание уже используемых стеклопластиков, в данной работе мы совершим путешествие по миру коррозионностойких смол, начиная с 1950-х годов и вплоть до начала 21 века.

После Второй мировой войны стеклопластик впервые стал применяться для создания радиопрозрачных укрытий и судов. Фактически первым полномасштабным проектом, активно использовавшим стеклопластик, было изготовление прогулочных лодок. Стеклопластиковые лодки были более легкими и дешевыми, чем деревянные, а также обладали великолепной коррозионной стойкостью по отношению к морской воде. Однако полиэфирные смолы, использовавшиеся для изготовления лодок (смотри Рисунок 1), не подходили для создания коррозионностойких изделий. В молекуле таких смол множество эфирных групп расположены вдоль углеродной цепочки – отсюда и название, полиэфирны. Эфирные группы зачастую крайне

чувствительны к химической атаке. В результате было решено, что полиэфирные смолы не подходят для работы с агрессивными средами, такими как, например, хлором, отбеливателями, щелочами и сильными кислотами.

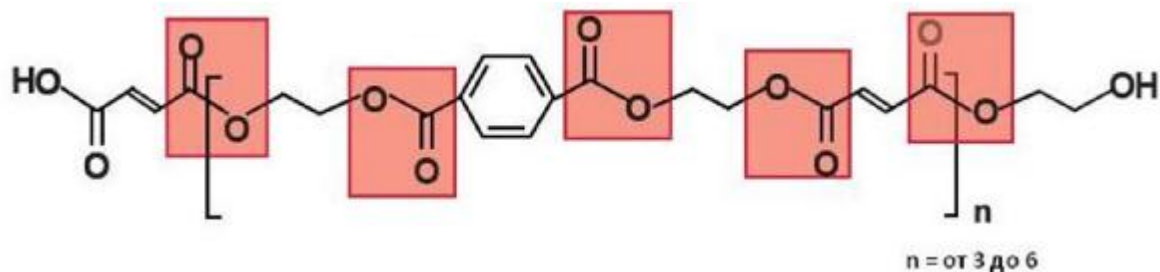


Рисунок 1. Типичная молекула полиэфирной смолы с множеством эфирных групп

К концу 1950-х годов использование стеклопластикового оборудования расширилось как в области химической промышленности, так и на заводах по отбеливанию целлюлозы. В этих случаях стеклопластик успешно заменил более дорогие и зачастую менее долговечные металлические сплавы, сталь с резиновой футеровкой и дерево. В конце 1960-х годов были разработаны эпоксивинилэфирные смолы, что значительно улучшило срок службы стеклопластика благодаря повышению химической стойкости и прочности основы. Использование стеклопластика при работе с агрессивными средами в дальнейшем только расширялось, что обусловлено введением в 1970-х годах новолачных эпоксивинилэфирных смол, обладающих великолепной стойкостью, как к нагреванию, так и к воздействию органических растворителей. Технология производства коррозионностойких смол продолжает совершенствоваться по мере того, как растут потребности рынка коррозионностойких изделий.

### РАННИЙ ЭТАП РАЗВИТИЯ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИХ СМОЛ

В 1950-е годы стеклопластик на основе химически стойких смол начал применяться в целлюлозно-бумажной промышленности. Первыми полимерами, использовавшимися для изготовления коррозионностойких композитов, были полиэфирные смолы, синтезированные из бисфенола А и фумаровой кислоты. На предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности стеклопластик на основе бисфенол-фумарата заменил дерево и керамическую плитку, которые в то время активно использовались при хранении диоксида хлора и отбеливании целлюлозы. Химическая структура такой смолы показана на Рисунке 2. Стеклопластик на основе такой смолы обладает великолепной стойкостью как к окислителям, так и к щелочам по сравнению с ранее использовавшимися для изготовления лодок полиэфирными смолами. Следовательно, эти смолы также стали широко использоваться и в химической промышленности (например, на хлорно-щелочном производстве).

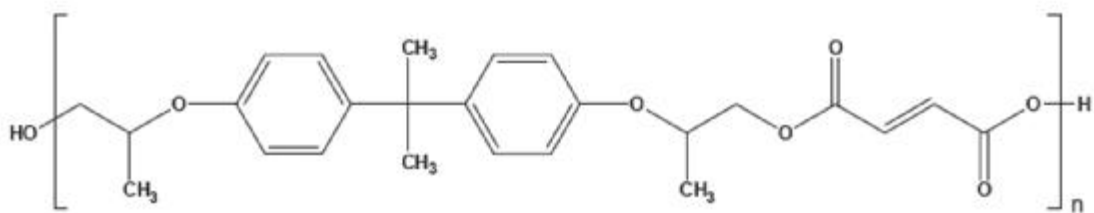


Рисунок 2. Структура полиэфирной смолы на основе бисфенол-А-фумарата

Следующей разработкой была полиэфирная смола на основе хлорендиковой кислоты (показана на Рисунке 3). Стеклопластик, изготовленный с использованием хлорендикового полиэфира, обладает стойкостью как к влажному хлорному газу так и к окисляющим кислотам, таким как азотная, серная и хромовая кислоты. Этот тип смол до сих пор широко используется на заводах по производству хлора. Однако эта смола, как и большинство полиэфирных смол, не подходит для работы в щелочной среде.

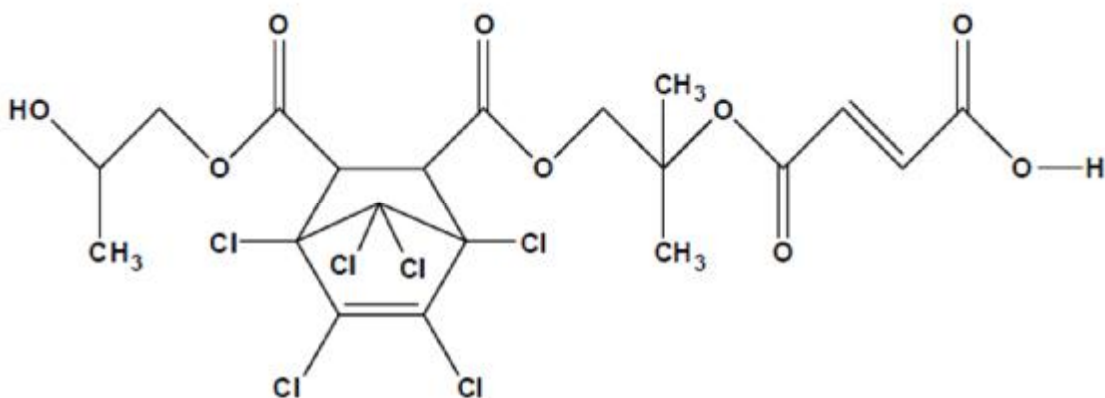


Рисунок 3. Структура хлорендиковой полиэфирной смолы.

Разработка хлорендиковой и бисфенол-фумаровой смол, превосходящих по своим свойствам ранее использовавшиеся полиэфирные смолы, явилась значительным шагом в развитии химии коррозионностойких смол. К сожалению, стеклопластик, изготовленный на основе этих смол, растрескивался не только в процессе использования, но также и при изготовлении и транспортировке. Возникла острая необходимость в разработке новой технологии, которая позволила бы изготавливать более прочный не растрескивающийся стеклопластик, без потери химической стойкости.

### ЭПОКСИВИНИЛЭФИРНЫЕ СМОЛЫ

Эпоксивинилэфирные смолы на основе бисфенола А, разработанные в конце 1960-х годов, явились решением поставленной выше задачи. Стеклопластик, изготовленный с использованием бисфенол А «винилэфиров» был гораздо прочнее, чем ранее использовавшиеся полиэфиры. Эти прочные композиты обладали также гораздо большей стойкостью к механическим и термическим воздействиям. Таким образом стеклопластик на основе бисфенол А «винилэфиров» смог найти

применение в различных химических средах. К тому же такой стеклопластик обладает повышенным уровнем химической стойкости, которая сравнима, а порой и превышает стойкость дорогих никелевых сплавов, таких как С-276 и двухфазной (ферритной / аустенитной) нержавеющей стали 2205 (смотрите Таблицу 1).

Таблица 1. Химическая стойкость стеклопластика на основе эпоксивинилэфирной смолы по сравнению с нержавеющей сталью 2205 и сплавом С-276

Материал	Серная кислота	Соляная кислота	Соли хлорангидрида
Стеклопластик на основе эпоксивинилэфирной смолы	100 °С до 30%	80 °С до 15%	100 °С все концентрации
2205 нержавеющая сталь	30 °С до 30%	60 °С до 1%	65 °С до 2000 ‰ при низком рН
Сплав С-276	100 °С до 30%	80 °С до 15%	65 °С до 50 000 ‰ при низком рН

На Рисунке 4 отражена химическая структура бисфенол А винилэфирной смолы. Необходимо отметить, что у этих смол всего две эфирных группы на молекулу (показано ниже). Очень важным является тот факт, что эфирные группы могут быть чувствительны к химической атаке. Обычно, чем меньше эфирных групп, тем выше химическая стойкость. Бисфенол А эпоксидная группа, показанная в скобках, придает смоле прочность, делая ее более стойкой к термическому и механическому воздействию. Эти смолы также имеют множественные эфирные связи, что также способствует повышению химической стойкости. В молекуле смолы содержится много гидроксильных групп (-ОН), за счет которых обеспечивается адгезия к волокнам и другим композитным материалам (связь через водород). Стеклопластиковое оборудование на основе бисфенол А эпокси «винилэфирных» смол настолько успешно использовалось в химической промышленности, что вытеснило бисфенол фумаровые смолы и стало промышленным стандартом на рынке коррозионностойких смол.

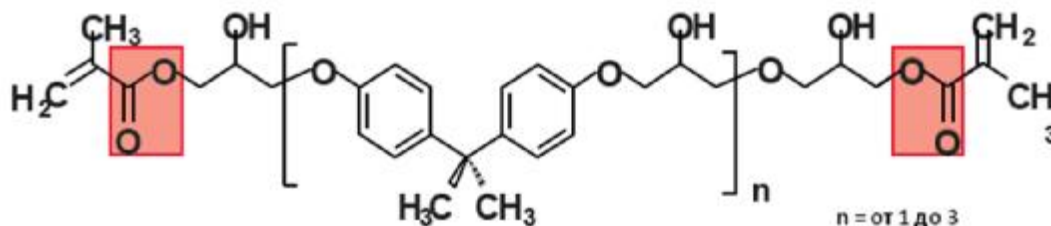


Рисунок 4. Структура бисфенол А эпокси «винилэфирно» смолы

Эпоксивинилэфирные смолы получили новое развитие в начале 1970-х годов с введением новолача. Новолачные функциональные группы позволяют стеклопластиковому оборудованию выдерживать высокие рабочие температуры. Новолачные эпоксивинилэфирные смолы также характеризуются повышенной стойкостью к органическим растворителям. Обратившись к Рисунку 5, можно увидеть, что у новолачных эпоксивинилэфиров в молекуле есть три винильных группы. Когда эти группы вступают в процесс полимеризации, образуется полимер с высокой плотностью сшивки. Высокая плотности сшивки не позволяет растворителю проникнуть в ламинат и увеличивает температуру стеклования, обеспечивая, таким образом, улучшение теплостойкости.

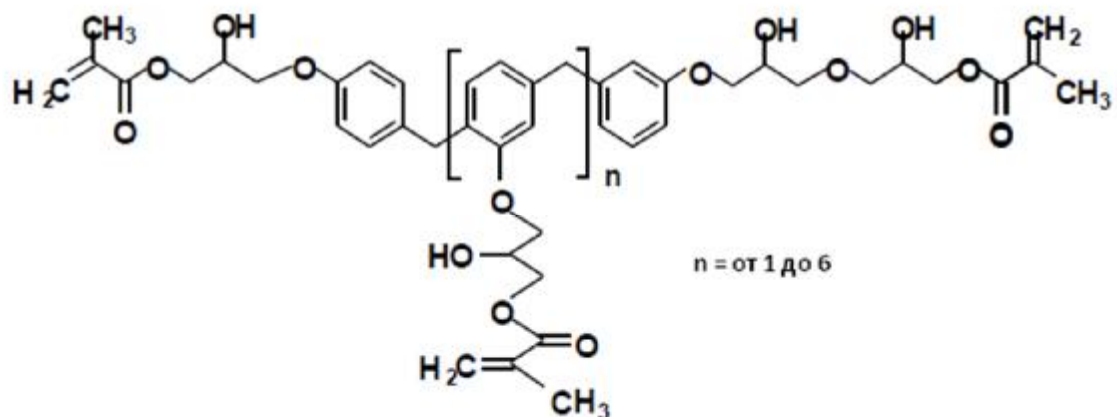


Рисунок 5. Структура новолачной эпоксивинилэфирной смолы

Следующим важным шагом было создание бромированных эпоксивинилэфирных смол. Эти смолы, в дополнение к коррозионной стойкости, обладают повышенной пожаростойкостью – а эта характеристика является ключевым требованием к стеклопластиковому оборудованию, используемому во многих промышленных процессах. Пожаростойкость достигается благодаря введению брома в молекулу полимера, как показано на Рисунке 6. Введение брома не только обеспечивает великолепную пожаростойкость, но также улучшает устойчивость смолы к коррозии при условии работы в среде гипохлорита натрия (отбеливатель). Использование бромированной эпоксивинилэфирной смолы придает стеклопластику дополнительную прочность и сопротивляемость усталости по сравнению со стандартными эпоксивинилэфирными смолами.

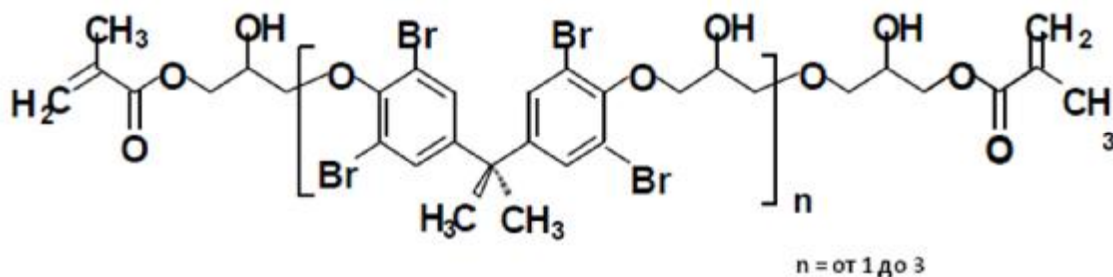


Рисунок 6. Структура бромированной эпоксивинилэфирной смолы

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химическая природа смолы, на основе которой создается стеклопластиковое изделие, является ключевым фактором, определяющим работу такого изделия в данной среде. Химически стойкие полиэфирных смолы, использовавшиеся на ранних этапах, хотя и превосходили механические сплавы, но в то же время имели ряд проблем с механической прочностью и термической стойкостью, что напрямую связано с их химической структурой. Благодаря уникальному сочетанию химической стойкости и прочности эпоксивинилэфирные смолы стали доминирующими на стеклопластиковом рынке. Знание химической природы смолы – ключ к пониманию того, почему различные среды требуют применения различных смол.

## ЗАМЕЧАНИЕ

Информация, представленная в данном документе, предназначена только для ознакомления. Мы не даем никаких гарантий, прямо выраженных или подразумеваемых. Мы также хотим отметить, что данная статья предназначена для специалистов, имеющих опыт работы со стеклопластиком, которые должны понимать, что они несут полную ответственность за выбор материалов, процесс изготовления и установку оборудования. Не имея возможности контролировать перечисленные выше операции, Ashland Inc. не дает никаких гарантий по качеству готового продукта. НЕ ДАЕТСЯ НИКАКИХ ГАРАНТИЙ. ИСКЛЮЧАЮТСЯ ВСЕ ГАРАНТИИ ПО ПРИГОДНОСТИ К ИСПОЛЬЗОВАНИЮ В КОНКРЕТНЫХ СЛУЧАЯХ.