

Изобретение относится к полимерным композиционным материалам, используемым для защиты от коррозии установок для десульфурации дымовых газов, днищ и винтов судов, железобетонных конструкций, сварных швов труб, кроме того может найти применение для подводно-технических ремонтных работ и в технологических процессах, выполняемых в полевых условиях.

Известна полимерная композиция холодного отверждения [1], представляющая собой полимерное связующее на основе эпоксидных или полиэфирных смол, модифицированных простым олигоэфиром на основе окиси пропилена и гликоля и наполнитель.

Известная композиция применяется в процессе коррозионной защиты стальных конструкций, баков, емкостей.

Полимерная композиция повышает эффективность защиты за счет модификации полимерного связующего и введения наполнителей (песка, рубленного базальтового волокна и др.).

Недостатком указанной композиции является недостаточно высокая адгезионная прочность (10-18 МПа) на воздухе, низкая термостойкость и химстойкость (на эпоксидной основе адгезионная прочность при выдержке в 10%-ной H_2SO_4 в течение шести суток снижается до 0,02 МПа, а на полиэфирной основе - до 0,8 МПа).

Указанные недостатки композиции не позволяют применить ее в качестве защитных покрытий установок для десульфурации газов, так как эти установки работают в условиях повышенных температур (50-200°C) и в контакте с агрессивной средой (pH=4).

Наиболее близкой к изобретению является полимерная композиция, содержащая в качестве полимерного связующего раствор полибутилметакрилата в смеси растворителей: метилового и бутилового эфиров метакриловой кислоты, в качестве модификатора - продукт взаимодействия аллилового спирта с толуилендиизоцианатом, в качестве отвердителя - редокс-систему: перекись бензоила-диметиланилин, в качестве наполнителя - аэросил [2].

Состав композиции по прототипу следующий, мас.ч.:

Полибутилметакрилат	171,9
Метилметакрилат	199,8
Бутилметакрилат	15,1
Продукт взаимодействия аллилового спирта с толуилендиизоцианатом	20-45
Диметиланилин	5,6
Перекись бензоила	11,6
Аэросил	16

Известная композиция обладает высокой водостойкостью и позволяет проводить ремонтные работы по влажным поверхностям.

Недостатком указанной композиции является низкая термостойкость, химстойкость и адгезионная прочность при работе с растворами серной кислоты и щелочей.

В основу изобретения поставлена задача получения композиции с повышенной термо-, химстойкостью и адгезионной прочностью.

Поставленная задача решается таким образом, что полимерная композиция холодного отверждения для водостойких покрытий, содержащая в качестве полимерного связующего раствор полибутилметакрилата в смеси растворителей метилового и бутилового эфиров метакриловой кислоты, в качестве модификатора - продукт взаимодействия аллилового спирта с толуилендиизоцианатом, в качестве отвердителя- редокс-систему: перекись бензоила - диметиланилин, в качестве наполнителя - аэросил, содержит в качестве наполнителя - активированную базальтовую чешую. При этом соотношении компонентов другое, мас.ч.:

Полибутилметакрилат	70-200
Метилметакрилат	100-350
Бутилметакрилат	5-25
Продукт взаимодействия аллилового спирта с толуилендиизоцианатом	20-45
Диметиланилин	1-8
Перекись бензоила	5-15
Активированная базальтовая чешуя	10-800

Сопоставительный анализ с прототипом позволяет сделать вывод: состав полимерной композиции холодного отверждения для покрытий отличается от известного введением в качестве наполнителя активированных базальтовых чешуек и другим соотношением компонентов.

В процессе нагрева базальтовой чешуи происходит качественное изменение структуры исходной базальтовой чешуи: полный переход FeO в Fe_2O_3 , т.е. появляются новые фазы, происходит "выгорание" основной матрицы вещества базальтовой чешуи и последняя обогащается железистыми соединениями: происходит переход FeO в Fe_2O_3 . Известно, что FeO (3) активно взаимодействует с водой и при эксплуатации покрытие, содержащее не термообработанные базальтовые чешуйки, будет интенсивно разрушаться под воздействием водных растворов кислот и щелочей.

Кроме того, термообработка приводит к упорядочению структуры в базальтовой чешуе, уменьшение внутренних напряжений. Известно, что Fe^{+3} является активным адсорбционным центром, способным к физико-химическому взаимодействию с компонентами полимерного связующего.

Упорядоченная структура, отсутствие внутренних напряжений и наличие химически активных центров в

активированной базальтовой чешуе способствует повышению хим-, термостойкости и адгезионной прочности полимерной композиции.

Кроме того, под влиянием редокс-системы в полимерной матрице, состоящей из олигомеров и мономеров, образуются реакционно-способные макрорадикалы.

В процессе полимеризации такой композиции реакционно-способные макрорадикалы алифатических винильных мономеров, метил-, бутилметакрилат полимерного связующего вступают в химическое взаимодействие с активными зонами активированной базальтовой чешуи, в результате чего образуется сложная топологическая структура, состоящая из линейных блоков полиакрилатов с центрами полимеризации на поверхности активированных базальтовых чешуек. Как известно, пространственные трехмерные структуры полимерных наполненных композиций обладают высокой хим- и термостойкостью. Таким образом, химическое и физико-химическое взаимодействие между активированными базальтовыми чешуйками и макромолекулами метил- и бутилметакрилата обеспечивает повышение термостойкости полимерной композиции, ее устойчивости к агрессивным средам, химстойкости.

Для экспериментальной проверки заявляемой композиции были приготовлены восемь образцов предлагаемого состава согласно табл.1. м

Пример 1. Берут 100 мас.ч. метилметакрилата и смешивают с 5 мас.ч. бутилметакрилата, к этой смеси прибавляют 70 мас.ч. полибутилметакрилата. Растворение полибутилметакрилата проводят при постоянном перемешивании при комнатной температуре, до его полного растворения. К этой смеси при перемешивании добавляют 1 мас.ч. диметиланилина. Таким образом готовим основу для полимерной композиции (эта основа может сохраняться в течение 5-6 месяцев). К приготовленной основе добавляют при перемешивании продукт взаимодействия аллилового спирта с толуилендиизоцианатом в количестве 20,0 мас.ч. далее вводят в композицию 10 мас.ч. активированной базальтовой чешуи и снова композицию с введенным наполнителем перемешивают. В последнюю очередь вводят в композицию перекись бензоила в количестве 5 мас.ч, и снова все перемешивают. Аналогичным образом были приготовлены остальные семь составов по предлагаемому техническому решению и один - по прототипу. Приготовленные составы композиции наносят на стальные пластины, которые были предварительно пропескоструены и обезжирены.

На стальную пластину композицию наносят кистью или шпателем. Время отверждения композиции 3-4 ч, а полного отверждения (при комнатной температуре) - 10 суток. Не требуется энергоемкое смешительное оборудование для приготовления композиции. Для приготовления композиции применялись такие ингредиенты: полибутилметакрилат ТУ 6-01-358-75; метиловый эфир метакриловой кислоты ГОСТ 20370-74; бутиловый эфир метакриловой кислоты ГОСТ 16756-71; диметиланилин ГОСТ 2168-83; аэросил ТУ 6-18-185-79; толуилендиизоцианат ТУ 113-03-340-84; аллиловый спирт ТУ 6-01-1033-75 (аллиловый спирт и толуилендиизоцианат берут в соотношении 1:10); перекись бензоила ГОСТ 14888-78; базальтовая чешуя ТУ 130-15-001-90. Активированная базальтовая чешуя получена путем нагрева в муфельной печи при температуре 680-900°C в течение 10-20 мин базальтовой чешуи, получаемой согласно ТУ 130-15-001-90. Активированная базальтовая чешуя в результате термообработки характеризуется следующими показателями:

плотностью 2,2-3 г/см³ толщиной 3 мкм и размером 100-2000 мкм, термостойкостью до 900°C и наличием кристаллической фазы.

Подготовленные вышеописанным способом образцы с нанесенной композицией были подвергнуты испытаниям, результаты которых приведены в табл.2.

Термостойкость композиции определяли на дериватографе системы Паулик-Эрдей-Паулик при скорости нагрева 6 град/мин.

Адгезионную прочность композиции к защищаемой стальной поверхности в химических средах (серной кислоте, едкой щелочи) определяли по ГОСТ 14760-69 Метод определения прочности при отрыве.

Температура текучести полимерной композиции определяли на приборе, позволяющим на образце толщиной 3 мм, находящимся под нагрузкой 750 кг/см, фиксировать углубление индектора-иглы в зависимости от температуры.

Как видно из таблиц, оптимальное содержание наполнителя - активированной базальтовой чешуи в композиции составляет 200-300 мас.ч. При этом по сравнению с прототипом, химическая стойкость к воздействию кислот и щелочной возросли в 2-4 раза адгезионная прочность - в 3,5 раза, термостойкость - в 1,8 раза. Введение в состав композиции активированной базальтовой чешуи ниже 10 мас.ч. не позволяет повысить эти свойства, т.к. такое количество наполнителя недостаточно (мало активных центров на поверхности наполнителя) для данного объема полимерной матрицы.

При введении активированной базальтовой чешуи в композицию более 800 мас.ч. неэффективно, так как приводит к образованию когезионно-малопрочного граничного слоя в полимерной матрице, также необоснованно большому расходу материала наполнителя.

Анализ результатов испытаний свойств полимерной композиции холодного отверждения для водостойких покрытий позволяет заключить, что применение композиции в качестве защитного конструкционного материала позволяет повысить эффективность защиты технологического оборудования, трубопроводов, работающих в условиях повышенных температур и агрессивных сред, а также удлинить срок службы защищаемого оборудования.

Таблица 1

Ингредиенты композиции	По прототи-пу	Состав композиций, мас. ч.							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Полибутилметакрилат	171,9	70	100	125	160	175	180	190	200
Метилметакрилат	199,8	100	150	200	230	250	270	320	350
Бутилметакрилат	15,1	5	7	9	12	15	17,5	21	25
Продукт взаимодействия аллилового спирта с толуиленидиизоцианатом	39,2	20	22	25	30	38	40	42	45
Диметиланилин	5,6	1	2	3	4,5	5	6	7	8
Перекись бензоила	11,6	-5	-7	8	9	10	12	14	15
Аэросил	16	-	-	-	-	-	-	-	-
Активированная базальтовая чешуя	-	10	50	100	200	250	300	500	800

Таблица 2

Композиция №	Свойства композиции					
	Температура текучести T_t , °C	Температура начала потери массы T_n , °C	Температура соответств. 0,5% потери массы, °C	Адгезионная прочность на воздухе через 10 дней, МПа	Адгезионная прочность после выдержки 6 мес. в 60% H_2SO_4 , МПа	Адгезионная прочность после выдержки в течение 6 месяцев в 30% NaOH, МПа
Прототип	71,5	199,5	203	10	5,2	4,8
1	112	240	248	16	16	12,8
2	118	240	249	18,5	18,5	14,3
3	127	245	251	19,8	19,8	15,9
4	131	249	256	20	20	18,1
5	145	251	259	20,1	20,1	17,9
6	140	258	268	15,2	15,2	13,2
7	140	266	275	14,1	14,1	12,8
8	150	279	289	13,5	13,5	11,9