

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) ВУ (11) 18344

(13) С1

(46) 2014.06.30

(51) МПК

C 09D 163/00 (2006.01)

(54) ВОДОСТОЙКАЯ ИМИДОСОДЕРЖАЩАЯ ЭПОКСИДНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(21) Номер заявки: а 20120933

(22) 2012.06.15

(43) 2014.02.28

(71) Заявитель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(72) Авторы: Крутько Эльвира Тихоновна; Журавлева Мария Викторовна; Шишканова Людмила Георгиевна; Жарская Тамара Александровна (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Белорусский государственный технологический университет" (ВУ)

(56) ВУ 13122 С1, 2010.

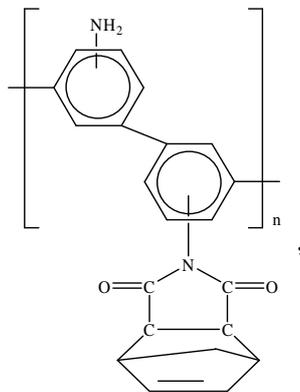
ВУ 10976 С1, 2008.

JP 55-65215 А, 1980.

ЖУРАВЛЕВА М.В. и др. Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. - 2011. - № 4. - С. 30-37.

(57)

Водостойкая имидосодержащая эпоксидная композиция, включающая эпоксидную смолу Э-41р, отвердитель № 4 и органический растворитель, отличающаяся тем, что дополнительно содержит олигоаминобициклогептенимидофенилен формулы



где $n = 2-3$,

при следующем соотношении компонентов, мас. %:

| | |
|-------------------------------------|---------------|
| эпоксидная смола Э-41р | 85,668-87,235 |
| отвердитель № 4 | 11,011-11,605 |
| олигоаминобициклогептенимидофенилен | 0,1-1,0 |
| органический растворитель | остальное. |

Изобретение относится к области олигомерных композиционных материалов, конкретно к имидосодержащим полимерным композициям на основе эпоксидной смолы Э-41р, которые могут быть использованы в качестве грунтовочного или защитного водостойкого покрытия в системах антикоррозионной защиты инженерных и гидротехниче-

ВУ 18344 С1 2014.06.30

ских установок, портовых сооружений, морской техники, эксплуатируемых во внешней среде и подвергающихся колебаниям температуры, воздействию атмосферной влаги или воды.

Лакокрасочные материалы на основе эпоксидных смол широко применяются в судостроении [1], в нефтегазовой промышленности для защиты оборудования и трубопроводов, которые эксплуатируются в контакте с нефтью, нефтепродуктами, водными средами, водными растворами солей, кислот и щелочей.

Несмотря на высокие адгезионные свойства покрытий, формируемых на основе эпоксидных смол, возможно дальнейшее увеличение их адгезионной прочности, стойкости к воде, улучшение антикоррозионных свойств [2].

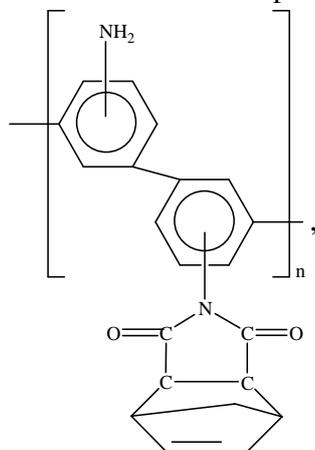
Известна антикоррозионная эпоксидная композиция, содержащая эпоксидный олигомер, отвердитель - полиэтиленполиамин, отличающаяся тем, что в качестве модификатора содержит бензиловый спирт или сополимер А-15 [3].

Наиболее близкой по составу и технической сущности к предлагаемому изобретению является водостойкая эпоксидная композиция, представляющая собой двухкомпонентную систему, состоящую из полуфабриката эмали ЭП-586 и отвердителя марки Э № 5, смешиваемых перед применением. Полуфабрикат эмали представляет собой суспензию пигментов в растворе эпоксидной смолы в смеси ацетона, этилцеллозольва и ксилола в соотношении 30:30:40. Эмаль предназначена для защиты изделий от эрозионно-коррозионных повреждений [4].

Недостатками данной композиции являются ее избыточное влагопоглощение, недостаточные величины антикоррозионных свойств.

Задачей предлагаемого изобретения является повышение антикоррозионных свойств и тем самым долговечности формируемого покрытия из имидосодержащей эпоксидной композиции.

Водостойкая имидосодержащая эпоксидная композиция, включающая эпоксидную смолу Э-41р, отвердитель № 4 и органический растворитель, отличается тем, что дополнительно содержит олигоаминобициклогептенимидофенилен формулы



где $n = 2-3$,

при следующем соотношении компонентов, мас. %:

| | |
|-------------------------------------|---------------|
| эпоксидная смола Э-41р | 85,668-87,235 |
| отвердитель Э № 4 | 11,011-11,605 |
| олигоаминобициклогептенимидофенилен | 0,1-1,0 |
| органический растворитель | остальное. |

Сравнение предлагаемой водостойкой композиции с композицией прототипа показывает, что отличием предлагаемой эпоксидной композиции является использование в качестве сшивающего агента отвердителя марки Э № 4 - раствора полиамидной смолы в смеси органических растворителей отечественного производства в количестве 11,011-11,605 мас. % вместо отвердителя марки Э № 5 (ТУ 6-10-1093-76 с измен. № 1-3) зарубежных фирм, а в качестве модифицирующего агента - олигоаминобициклогептенимидофенилен в количестве 0,1-1,0 мас. %.

Анализ источников информации показал, что использование олигоаминобициклогептенимидофенилена для получения водостойких эпоксидных композиций не обнаружено.

Экспериментально установлено, что использование любого из компонентов предлагаемой композиции в отдельности или попарно (олигоаминобициклогептенимидофенилен и эпоксидный олигомер, олигоаминобициклогептенимидофенилен и полиамидная смола, эпоксидный олигомер и полиамидная смола) не обеспечивает улучшения противокоррозионных свойств покрытия, формируемого из вышеуказанных ингредиентов пленкообразователя.

Эффект придания эпоксидной композиции защитных свойств, превосходящих по антикоррозионным свойствам эпоксидную композицию прототипа, достигается только при использовании всех трех предлагаемых компонентов в совокупности и в заявляемых соотношениях.

Поскольку эпоксидные олигомеры взаимодействуют с аминогруппами полиамидной смолы (отвердителя) еще на стадии формирования покрытия, они практически не участвуют в образовании адгезионной связи с металлической поверхностью защищаемого изделия. Введение в состав эпоксидной композиции олигоаминобициклогептенимидофенилена, содержащего: 1) адгезионно-активные функциональные группы $-NH_2$; 2) двойные связи бициклического гептенимидного цикла, обладающие за счет ненасыщенности повышенной прочностью к металлическим субстратам; 3) ароматические сопряженные фрагменты молекул олигомера, проявляющие высокую адсорбционную активность по отношению к металлам и их оксидам [5] и способность кроме этого за счет аминных групп олигомера химически взаимодействовать с молекулами эпоксидного олигомера, формируя при этом наряду с отвердителем трехмерную сетчатую структуру покрытия при отверждении путем нагревания системы при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3-4 ч. За счет этого снижается дефектность в пленке защитного полимерного покрытия путем уплотнения структуры трехмерной сетки в системе полимерного слоя и обеспечивается увеличение адгезии его к металлической поверхности.

Известно, что значительное влияние на защитные свойства покрытий, наряду с наличием в системе полимера функциональных групп $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$, двойных связей, имидных и эпоксидных циклов, оказывают процессы образования сетчатых структур, протекающие при нагревании [6].

На основании вышеизложенного можно предположить, что в защитной пленке формируемого покрытия структурообразование происходит более эффективно, в системе полимера формируются полисопряженные олигофениленовые участки с повышенной адгезией к защищаемой поверхности за счет молекул олигоаминобициклогептенимидофенилена. К тому же при высоких температурах не исключается возможность дополнительного структурообразования за счет реакции ретродиенового синтеза бициклических фрагментов олигомерного модификатора с образованием высокоактивных малеимидных и циклодиеновых структур, дополнительно сшивающих макромолекулы по реакции Михаэлиса (раскрытие двойных связей малеинимидного цикла с одновременным взаимодействием их с аминогруппами полиамидной смолы (отвердителем)).

При содержании в композиции эпоксидной смолы Э-41р менее 85,668 мас. % и более 87,235 мас. % снижается ее антикоррозионная стойкость, содержание в композиции олигоаминобициклогептенимидофенилена менее 0,1 мас. % не обеспечивает достаточной антикоррозионной стойкости. Содержание олигоаминобициклогептенимидофенилена более 1,0 мас. % приводит к увеличению хрупкости покрытия. Содержание в эпоксидной композиции менее 11,011 мас. % отвердителя Э № 4 (раствора полиамидного олигомера в ксилоле) не обеспечивает достаточной антикоррозионной стойкости покрытия. Содержание же данного ингредиента в количестве более 11,0605 мас. % не влияет на изменение антикоррозионных свойств.

Получение имидосодержащей эпоксидной композиции с антикоррозионными свойствами иллюстрируется примерами конкретного исполнения.

ВУ 18344 С1 2014.06.30

Пример 1.

Приготавливают композицию, состоящую из:

| | |
|--|---------------|
| эпоксидная смола Э-41р (ТУ 6-10-1316-84) | 85,668 мас. % |
| отвердитель Э № 4 - раствор полиамидной смолы в ксилоле (ТУ 6-10-1429-79 с измен. № 2) | 11,011 мас. % |
| олигоаминобициклопентенимидофенилен | 0,1 мас. % |
| органический растворитель | остальное. |

Композицию перемешивают до получения однородной массы при 20 °С, методом полива наносят на металлические подложки. Отверждение покрытия проводят в термошкафу при 100 °С в течение 3-4 ч.

Остальные примеры выполняются аналогично примеру 1.

В таблице представлены защитные и адгезионные свойства для данного и других примеров конкретного исполнения.

| Параметр | Содержание олигоаминобициклопентенимидофенилена в предлагаемой композиции, мас. % | | | Композиция прототипа [4] |
|---|---|-----|-----|--------------------------|
| | 0,1 | 0,5 | 1,0 | |
| Водостойкость при 100 °С, ч | 20 | 21 | 41 | 10,5 |
| Появление подпленочной коррозии, сутки | 40 | 45 | 60 | 30 |
| Водопоглощение при достижении равновесия, % | 0,3 | 0,4 | 0,2 | 4 |

Как видно из данных таблицы, лучшие результаты по водостойкости, водопоглощающей способности, а также антикоррозионной устойчивости, оцениваемой по времени отсутствия появления подпленочной коррозии, получены для композиций в заявленных пределах количественного состава.

Так, в сравнении с композицией прототипа предлагаемая имидосодержащая эпоксидная композиция обеспечивает увеличение водостойкости формируемого покрытия в 4 раза, снижение водопоглощения с 4 до 0,2 %, увеличение продолжительности отсутствия подпленочной коррозии (антикоррозионная устойчивость) вдвое (с 30 до 60 суток).

Использование предлагаемого изобретения на предприятиях судостроительной промышленности, а также в нефтеперерабатывающей отрасли позволяет увеличить долговечность получаемых защитных покрытий, а следовательно, и продолжительность эксплуатации изделий и устройств, повышая тем самым их конкурентоспособность.

Источники информации:

1. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам. - М.: Энергия, 1973. - 416 с.
2. Чернин И.З. и др. Эпоксидные полимерные композиции. - М.: Химия, 1982. - 230 с.
3. Патент Россия 2180967, МПК⁷ С 09D 163/02, 2002.
4. ТУ 6-10-1437-79 с измен. № 1, 2 (прототип).
5. Шигорин В.Г. Др. ЛКМ.- 1986. - № 3. - С. 31-33.
6. Карякина М.Н. Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий. - М.: Химия, 1977. - 240 с.