

用铝镁锌系列合金颜料制备阳极型 强屏蔽环氧重防腐涂料的研究

邢峻 万平玉 颜丹平 杨晓波 孙丽娜 刘小光
(北京化工大学理学院,北京 100029)

摘要:对采用铝锌、铝镁和铝镁锌合金粉体为颜料制备的阳极型强屏蔽环氧重防腐涂料涂层性能和防护机理进行了研究,同时还开展了对涂料的无溶剂化研究。通过对固化剂与助剂的优选,制得了融良好的施工性能和优异的防腐性能于一体的无溶剂铝镁锌阳极型强屏蔽涂料,其与有溶剂铝镁锌涂料的最佳颜料体积浓度相同,但电阻更高,屏蔽隔离能力更强。

关键词:阳极型涂料;最佳颜料体积浓度;无溶剂化

中图分类号:TQ630.6

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0167-04

Study on an anodic type of coating for heavy duty anticorrosion prepared with a series of Al-Mg-Zn alloy

XING Jun, WAN Ping-yu, YAN Dan-ping, YANG Xiao-bo, SUN Li-na, LIU Xiao-guang
(College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The properties and corrosion resistant mechanism of the anodic type of coating without solvent for heavy duty corrosion resistance, prepared from a series of anodic pigments such as Al-Zn, Al-Mg and Al-Mg-Zn alloys, were studied. An anodic type of coating for heavy duty anticorrosion without solvent had excellent brushing property and corrosion resistance. The prepared coating has the same volume concentration as the one containing solvent, but has higher current resistance and higher capacity of shield and isolation as well.

Key words: anodic type coating; pigment volume concentration; solvent free coating

以富锌涂料为代表的牺牲型涂料的颜料体积浓度(PVC)通常在 70%~73%,略大于临界颜料体积浓度(CPVC)^[1]。由于富锌涂料的 PVC 偏高,所以隔离屏蔽作用有限,通常作为底漆要与隔离型面漆配套使用。近期的研究表明^[2],采用锌质量分数大于 35%的铝锌合金颜料(AZ)可以配制出 PVC 在 34%~37%的结合优良的屏蔽隔离性能与阴极保护能力于一体的铝锌阳极型强屏蔽环氧涂料(以下简称 AZT 涂料),其涂层在质量分数为 3%的 NaCl 水溶液中能够长时间使碳钢基体得到完全的阴极保护作用,具有极其优良的防护性能。然而 AZT 涂料在淡水(自来水)或土壤中的阴极保护作用如何尚待研究,因为在 AZT 涂层中 AZ 颜料的电化学活性与介质中活性 Cl⁻ 的浓度及其水含量等直接相关。笔者经研究证实用 AZ 颜料系列制备的 AZT 涂料在淡水介质中存在着电化学活性不足的问题;发现用铝镁合金颜料(AM)制备的阳极型强屏蔽环氧重防腐涂

料(以下简称 AMT 涂料)在淡水介质中具有足够高的活性,但在盐水中存在活性过高与过保护的问题;用铝镁锌合金颜料(AMZ)制备的阳极型强屏蔽环氧重防腐涂料(以下简称 AMZT 涂料)可以在淡水和淡水介质环境中均具有适宜的阴极保护能力,其最佳颜料体积浓度(OPVC)可进一步降低至 30%左右,约占 CPVC 的 1/2^[3],屏蔽防护性能也得到了进一步的提高。为了最大限度提高 AMZT 涂料的屏蔽防护性能,笔者还开展了无溶剂化研究,在消除因溶剂挥发造成的环境污染与涂层微观缺陷的同时,显著改善 AMZ 阳极型强屏蔽无溶剂环氧重防腐涂料(以下简称 AMZR 涂料)的施工性能,制得了综合性能理想的重防腐涂料产品。

1 实验方法

1.1 原料

环氧树脂, E-44, 0164; 合金颜料, Al-Mg 合金

收稿日期:2003-12-01

基金项目:北京市自然科学基金资助项目(2002018)

作者简介:邢峻(1974-),男,硕士生;万平玉(1961-),男,硕士,教授,主要研究方向为应用电化学、表面功能材料、腐蚀防护、专用精细化学品,通讯联系人,010-64426957。

粉(Mg 质量分数 45%), Al-Zn 合金粉(Zn 质量分数 40%), Al-Mg-Zn 合金粉(Mg 质量分数 30%, Zn 质量分数 30%), 粒度均为 320 目; 溶剂二甲苯、丁醇、丙二醇一甲醚; 活性稀释剂 660, 664; 助剂, 触变剂, 消泡剂, 流平剂; 固化剂, T-31, 113 等。

1.2 实验步骤

实验用基材为 Q235A 普通碳钢(65 mm × 150 mm × 1.5 mm) 和马口铁(25 mm × 120 mm × 0.3 mm)。用 200 号水砂纸打磨试片表面, 除尽铁锈和锡皮, 使试片表面露出均匀的金属光泽, 然后用无水乙醇脱脂, 吹干后放在干燥器内备用。

制备涂料: 按配方称取一定量环氧树脂, 先后按比例加入溶剂(或活性稀释剂)、各种助剂和合金粉, 在高速搅拌下混合 10 min, 然后加入固化剂, 搅匀熟化, 在碳钢和马口铁试片上各涂刷一道, 固化 7 天后进行性能测试。

1.3 测试方法

涂料的电化学性能是阳极型涂料的一个重要指标, 相关性能试验是在质量分数为 3% 的 NaCl 溶液(或自来水)中完成的。用硅橡胶将 $\Phi 50$ mm × 60 mm 的有机玻璃管的一端粘在已完全固化的涂膜上, 放置一天后加入 3% NaCl 溶液(或自来水), 插入参比电极和辅助电极形成电解池, 对涂膜进行电位监测和交流阻抗测试, 同时也监测涂膜的耐盐水(或耐淡水)性能。除此之外, 还依据 GB/T 1764—1979(1989)、GB9286—88、GB 6739—86、GB/T 1732—93、GB 9264—88、GB/T 1771—91 等分别对涂料进行了厚度、附着力、铅笔硬度、抗冲击强度、抗流挂性、耐盐雾试验等常规性能测试。

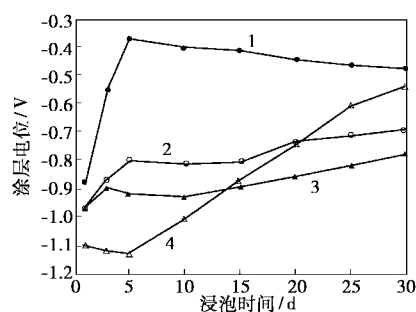
2 结果与讨论

2.1 不同系列的阳极型强屏蔽涂层在不同介质条件下的电化学性能

表 1 列出了 3 种普通的阳极型强屏蔽有溶剂环氧涂料 AZT、AMT 和 AMZT 的 OPVC 及其在 PVC 等于 OPVC 时的涂层电阻(R_{OC})与其浸泡在水中时的有效保护寿命(T_{OC}), 同时还列出了环氧富锌涂层的相关参数用作对比。

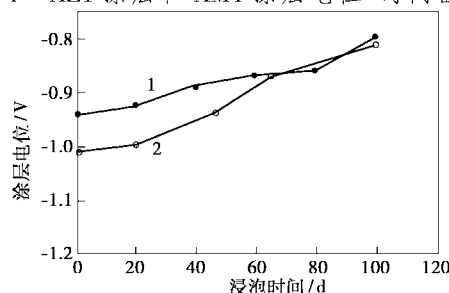
表 1 涂层在采用不同颜料时的 OPVC、 R_{OC} 和 T_{OC}

涂层	OPVC/%	$R_{OC}/k\Omega \cdot cm^2$	T_{OC}/d
环氧富锌涂料	70	0.6 ~ 1	≈ 100
AZT	35	800	> 365
AMT	38	6000	> 365
AMZT	32	70000	> 365



1—AZT 淡水; 2—AZT 盐水; 3—AMT 淡水; 4—AMT 盐水

图 1 AZT 涂层和 AMT 涂层电位-时间曲线



1—AMZT 淡水; 2—AMZT 盐水

图 2 AMZT 涂层电位-时间曲线

可看出 AZT 涂层、AMT 涂层和 AMZT 的 OPVC 分别为 35%、38%、32%, 是 CPVC 的 1/3 ~ 2/3, 远远小于环氧富锌涂层的 OPVC; AZT 涂层、AMT 涂层和 AMZT 涂层的 T_{OC} 均大于 1 年, 防腐性能明显优于环氧富锌涂层; AZT 涂层、AMT 涂层和 AMZT 涂层的 R_{OC} 依次增加, 说明树脂与颜料界面间结合的致密程度和涂层的屏蔽隔离性能也在依次增加。上述 AZT 涂层和 AMT 涂层在盐水和淡水中的电位-时间曲线见图 1。AMZT 涂层在盐水和淡水中的电位-时间曲线见图 2。

从图 1 可以看出 AZT 涂层在盐水中具有适中的电化学活性与电极电位, 但在淡水中的电化学活性明显不足。而 AMT 涂层在淡水中具有适中的电化学活性与电极电位, 说明镁的加入对于提高涂层电化学活性的作用是相当有效的; 但是 AMT 涂层在盐水中的电化学活性却明显偏高, 在试验过程中观测到有析氢现象发生, 存在着明显的过保护问题, 这显然与介质中的活性 Cl^- 对颜料中的镁原子具有明显的活化去钝化作用有关。

从图 2 可以看出, AMZT 涂层在淡水和盐水中的电化学活性与电极电位均比较适中, 在淡水中具有足够负的阴极保护电位, 同时在盐水中不再有过保护析氢现象。显然 AMZT 涂料在不同含盐量的水体中均具有适中的电化学活性、相对较高的涂层电阻与较强的屏蔽隔离能力, 是较理想的阳极型强屏

蔽环氧涂料品种。

2.2 AMZ 阳极型强屏蔽涂料的无溶剂化研究

普通 AMZ 阳极型强屏蔽有溶剂环氧涂料 AMZT 涂层在固化成膜过程中形成的不可避免的微观缺陷是制约着该类型涂层屏蔽隔离性能进一步提高的重要因素。此外,挥发的溶剂还对施工人员健康有害,污染环境,浪费资源^[4],并影响一道可施工涂层厚度。研究开发应用阳极型强屏蔽无溶剂环氧重防腐涂料 AMZR 是解决上述问题的最有效途径。

2.2.1 AMZR 涂料的专用固化剂优选与助剂优化

如前所述,AMZT 涂料的 OPVC 为 32%。对于

PVC 为 32% 的 AMZR 涂料而言,因涂料黏度偏高所带来涂刷施工困难的问题将尤为突出。需通过选用低黏度环氧树脂、固化剂、活性稀释剂和其他助剂解决^[5-6],其中固化剂的优选尤为关键,这是因为固化剂的优选需同时兼顾以下 2 个方面:即适中的固化成膜速度与不太高的可涂刷涂料黏度。表 2 列出了用低黏度环氧树脂(0164)、活性稀释剂(660 或 664)与不同种类固化剂(113,T-31 等 5 个品种)按照不同质量配比配制 AMZR 涂料时的涂刷施工性能与固化成膜性能,其中 RPVC 表示 AMZR 涂料可正常涂刷施工时的颜料体积浓度。

表 2 AMZR 涂料在选用不同固化剂品种时的涂刷施工性能与固化成膜性能

环氧树脂、活性稀释剂和固化剂的用量	RPVC/%	优点	缺点
0164、664、曼尼斯碱类(T-31)的质量比 100:20:30	18~22	在不加活性稀释剂时的中低温固化性能良好	加活性稀释剂时的固化反应活性太高,适用期只有 20 min(25℃);厚度不均匀
0164、660、脂肪胺改性类(593)的质量比 100:20:24	15~25		流平性差,刷痕明显;黏度太高,涂刷费力
0164、660、聚酰胺类(650 或 651)的质量比 100:20:60	15	价格便宜,涂膜柔韧性好	黏度太高,施工性能差;与金属颜料相容性差,颜料团聚现象严重;有缩边现象
0164、660、脂环族胺类(IPD)的质量比 100:20:50	25~35	黏度低,固化性能良好	成本太高,不利于市场推广;需要大量的苯甲醇作溶剂,从而引入有机挥发物,与无溶剂化初衷不符;进口产品,进货渠道单一
0164、660、芳香胺改性类(113)的质量比 100:20:50	20~45	黏度较低,施工性能良好;反应活性适中,涂膜性能良好;价格较低	

从表 2 看出,113 是最适合用于配制 AMZR 涂料的固化剂,它可使涂料在较大的 PVC 范围内保持较低的黏度,满足 AMZR 涂料的涂刷施工要求,适中的反应活性可避免涂料在施工期间过早出现固化失效情况,同时具有较低的价格。

AMZR 涂料为双组分包装,使用时搅拌混合会产生大量气泡,此外大量颜料的加入降低了涂料的储存稳定性,涂料的流淌和流挂现象也有待改善。实验结果表明,向 AMZR 涂料中添加 0.3% (质量分数,下同)消泡剂、0.2% 流平剂和 0.85% 防沉触变

剂,可以很好地消除涂层上的气泡、针眼,可在保持涂料具有良好的流平效果的同时,不产生流淌和流挂现象,保证涂膜平整光滑,并进一步提高涂料的防腐性能。

2.2.2 AMZR 涂料在不同 PVC 下的性能研究

表 3 列出了在环氧树脂为低黏度 0164,固化剂为 113,不同 PVC 条件下配制的 AMZ 阳极型强屏蔽无溶剂环氧涂料 AMZR 的涂刷施工性能(包括一道涂层自然厚度、最小可刷平厚度、最大不流挂厚度)、涂层阻抗及耐盐雾时间。

表 3 AMZR 涂料在不同 PVC 下的性能

PVC/%	20	25	30	35	40	45	50
一道自然厚度/ μm	70	100	180	300	500	800	-
最小可刷平厚度/ μm	50	70	150	280	480	790	-
最大不流挂厚度/ μm	90	120	200	315	515	-	-
涂层电阻/ $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$	1.3×10^5	2.4×10^5	2.4×10^6	1.8×10^6	1.6×10^6	1.6×10^6	-
耐盐雾时间/d	3	6	>20	>20	>20	>20	-
涂刷施工性	良好	良好	良好	良好	一般	较差	无法涂刷

表 3 中,最大不流挂厚度与最小可刷平厚度相差越大,涂料施工性能越好。最小可刷平厚度偏大,通常与涂料体系黏度偏大,涂刷施工性能变差相关。最大不流挂厚度偏小,通常与涂料体系的触变性较差相关,需要相应添加触变剂改进。从表 3 可以看出,AMZR 涂层在 PVC 为 30% 时的涂层电阻最大,高达 $2.4 \times 10^6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$,明显高于 AMZT 涂层,在此条件下 AMZR 涂层的叉形划痕在盐雾箱中大于 20 天不生锈,防护性能达到最佳,AMZR 涂料的 OPVC 约为 30%,与表 1 中 AMZT 涂料的 OPVC 一致;AMZR 涂料在 PVC 小于 35% 时的涂刷施工性能良好,因此 PVC 为 30% ~ 32% 的 AMZR 涂料可以开发成为融良好的施工性能和优异的防腐性能于一体的涂料产品。

当 PVC 提高至大于 40% 时,涂料黏度太大,施工性能开始变差,主要表现为:蘸料时开始吊线,涂料对基体的浸润性变差,涂刷困难,最小可刷平厚度高达 $480 \mu\text{m}$,涂层厚度很不均匀,最大相差达 $120 \mu\text{m}$,涂层的防护性能与表观质量也迅速恶化。因此 AMZR 涂料产品的 PVC 不宜太高,应小于 40%。

2.2.3 AMZR 涂料在 PVC 等于 OPVC(32%) 时的主要防护性能

从图 3 可以看出,AMZR 涂层处于完全保护电位(以饱和甘汞电极作参比电极时低于 -0.77 V 的涂层电位)的时间大于 180 天,比 AMZT 涂料(120 天)多 60 天,大大提高了阴极保护能力。由于 AMZR 涂膜致密性增强,微观孔隙数量减少,孔径减小,介质更新速度变慢,因而在较低的 PVC 下也能在很长的时间内提供完全的阴极保护。

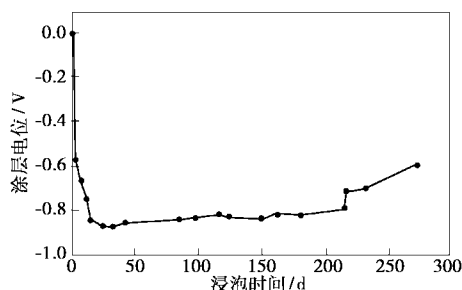


图 3 含 PVC 为 32% 的 AMZR 涂层在含 NaCl 质量分数 3% 的溶液中的电位-时间曲线

从图 4 可看出,AMZT 涂层的阻抗很高,在浸泡期间一直保持在 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$,但是 AMZR 涂层的阻抗更高,在浸泡期间一直保持在 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$,比 AMZT 涂料高出 1 个数量

级,说明在无溶剂化之后涂层的致密化和厚膜化大大提高了涂层的隔离屏蔽能力,增强了涂层的长效保护性能。

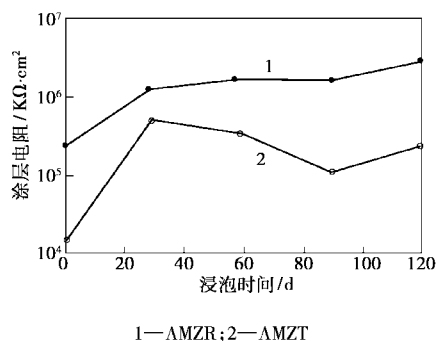


图 4 AMZT 涂料与 AMZR 涂料的涂层阻抗随时间变化的情况

阳极型强屏蔽无溶剂环氧重防腐涂料 AMZR 在 PVC 为 32% 时的物理机械性能见表 4,看得出 AMZR 涂料的物理机械性能也非常好。

表 4 AMZR 涂料的物理机械性能

测试项目	结果	标准
外观	灰色平整光滑	GB 1729—79
厚度/ μm	180	GB/T 1764—1979(1989)
附着力/级	0	GB 9286—88
铅笔硬度/H	6	GB 6739—86
抗冲击强度/ $\text{kg} \cdot \text{cm}$	50	GB/T 1732—93
抗流挂性/级	5	GB 9264—88

3 结论

AMZT 涂料在综合性能上优于 AZT 涂料和 AMT 涂料,它在盐水和淡水介质中均具有适中的阴极保护能力,有效电位保护时间可以维持 120 天,其 OPVC 可进一步降低至 30% 左右,涂层电阻达到 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$,屏蔽防护性能得到了进一步的提高。

采用低黏度环氧树脂 0164、活性稀释剂 660、颜料 MAZ 和芳香胺改性类固化剂 113 为原料,并添加适当的涂料助剂,可配制出涂刷施工性能和涂层物理机械性能优良、防腐性能十分优异的阳极型强屏蔽无溶剂环氧重防腐涂料产品 AMZR。AMZR 涂料的 OPVC 与 AMZT 涂料的一致,都为 30% ~ 32%。与 AMZT 涂层相比,AMZR 涂层的处于完全保护电位时间更长,高达 180 天左右;AMZR 涂层更致密,

(下转第 172 页)

min,以除去有机杂质,再用 0.5 mol/L 的 H_2SO_4 溶液在 80℃ 时浸泡 60 min,以除去膜中的金属污染物。将处理后的膜用 1 mol/L 的 NaOH 溶液浸泡 24 h,使膜完全转化为 Na^+ 型,然后将其置于溶料釜中,以醇和水为溶剂,在一定温度和压力下制得回收料溶液,并通过离子交换柱将回收料溶液由 Na^+ 型转化为 H^+ 型。

1.3 全氟磺酸/PTFE 复合膜的制备

通过实验发现,回收液在成膜过程中易于发生龟裂现象,为改善回收液的成膜性能,笔者尝试在回收液中加入 FYPFSA (FuYuan's perfluorsulfonic acid solution, FYPFSA solution) 溶液以改善其成膜性能,并拟定了下列配方以考察 FYPFSA 溶液对复合膜各项性能的影响。配方 FYPFSA 溶液:回收液的体积比为 2:1、1:1、1:3、1:5、1:7,相应的复合膜依次编号为 CM1、CM2、CM3、CM4、CM5。制备复合膜之前,为改善 PTFE 多孔膜的润湿性,首先将多孔 PTFE 预浸在无水乙醇中,去除膜表面的有机物并使其适当溶胀。然后将其放在 FYPFSA 溶液与回收液的混合溶液中浸泡一定时间,取出置于平整、光洁的玻璃板上用混合液滴定浸润成膜,经干燥成型,取下置于去离子水中保存备用。

1.4 测定

复合膜离子交换当量的测定:精确称取一片经过预处理的膜(约 1.5 g 左右),将其置于 250 mL 锥形瓶中,加入 1 mol/L 氯化钠溶液 50 mL,静置 24 h,以酚酞为指示剂,用 1 mol/L 氢氧化钠标准液滴定至粉红色为终点。

复合膜含水率的测定:将制得的全氟磺酸/PTFE 复合膜在去离子水中(25℃)保存数天后,将复合膜浸泡在 100℃ 去离子水中保温 1 h,取出,放入 25℃ 的水中浸泡 15 min,然后用滤纸吸去膜表面的水分,室温下称量。然后将膜放在 80℃ 真空烘箱中,24h 后取出,再称量。膜中所含水分由两者的质量差求得。

扫描电镜(SEM)测定:用 SEM(S250MK3, Cambridge)观察多孔聚四氟乙烯(PTFE)膜表面和全氟磺酸/PTFE 复合膜的表面、断面形态,从而确定全氟磺酸树脂浸入到 PTFE 膜的情况。

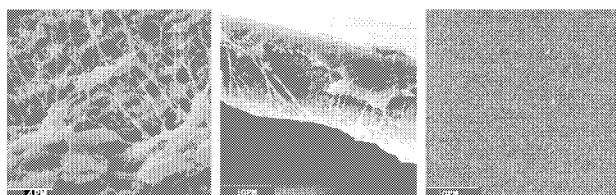
膜电极(MEA)三合一制备:MEA 是 PEMFC 的核心组件之一,通常采用热压工艺制备,笔者则采用直接法涂覆法制作了 MEA。首先将质量分数 5% 的 Nafion 溶液、Pt/C 催化剂,异丙醇经超声振荡充分混合均匀,制成电极浆料,然后将该浆料直接涂敷在经预处理过的复合膜两侧,于真空烘箱中烘干后,置于去离子水中备用。

电池性能的测定:将膜电极三合一从去离子水中取出来,按膜电极、炭纸、双极板的顺序依次组装单电池,然后用燃料电池测试仪(FYCY-5C,北京世纪富源燃料电池有限公司)对电池性能进行测定。

2 结果与讨论

2.1 复合膜表面和横断面的扫描电镜照片

图 1 为复合膜 CM5 和 PTFE 的 SEM 照片。从图 1(a)可以看出,PTFE 多孔膜的表面是粗糙多孔表面,而图 1(b)显示复合膜表面是一平滑表面,没有明显的孔存在,可见 FYPFSA 溶液显著改善了回收液的成膜性能,并且可以推断出已有一层均匀的薄全氟磺酸树脂存在于多孔膜表面。从复合膜的断面照片(c)来看,PTFE 的孔完全被全氟磺酸树脂填充,全氟磺酸树脂均匀分布在 PTFE 膜中。



(a)PTFE 多孔膜表面 (b)复合膜表面 (c)复合膜横断面

图 1 PTFE 多孔膜和复合膜的扫描电镜照片

2.2 复合膜的离子交换当量

质子交换膜的交换当量(E_w)是影响膜的各种

(上接第 170 页)

涂层电阻更大,高达 $1 \times 10^5 \sim 1 \times 10^6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$,比 AMZT 涂层高出一个数量级,对介质的隔离屏蔽能力极强。

参考文献

[1] Felius S, Barajas R. [J]. Journal of Coatings Technology, 1998, 61

(775):63.

[2] 万平玉,孙丽娜,刘小光.[J].化工机械,2001,28(3):141-143.

[3] Shao J, Wan P, Liu X, et al. [J]. Werkstoffe und Korrosion, 1995, 46: 33-38.

[4] 吴辅丰.[J].中国涂料,2002,(4):19-21.

[5] van Vliet C H. [J]. Progress in Organic Coatings, 1998, (34):220-226.

[6] Vecera M, Mleziva J. [J]. Progress in Organic Coatings, 1995, (26): 251-263. ■