

玻璃鳞片在酚醛环氧乙烯基酯树脂防腐涂料中的应用

毛永吉 贾梦秋*

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 通过浸泡失重率、水蒸气透过率、孔洞率、交流阻抗技术(EIS)和机械性能测试等方法,研究了玻璃鳞片在酚醛环氧乙烯基酯树脂防腐涂料中的作用。结果表明,在防腐涂料中 C 型玻璃鳞片具有良好的耐蚀性;同时在喷涂型涂料中,选择 200 目玻璃鳞片较好。在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 120 d 后,玻璃鳞片与酚醛环氧乙烯基酯树脂的质量比为 30/100 的涂层电阻仍然在 $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上,比未添加乙烯基酯树脂的涂层电阻高 2 个数量级,涂层电容稳定为 $8.40 \times 10^{-11} \text{ F/cm}^2$ 左右。

关键词: 玻璃鳞片; 乙烯基酯树脂; 交流阻抗; 耐蚀性
中图分类号: TQ630.1

作为防腐蚀的途径之一,涂料可使介质和基底隔离,但涂层中通常存在孔隙,包括涂料的结构孔隙以及涂料在固化过程中溶剂挥发后所形成的孔隙。涂膜的防腐性能的好坏取决于涂膜能耐介质腐蚀的时间的长短。要想延长防腐蚀的时间,必须增加介质通过涂膜的扩散时间,玻璃鳞片涂料^[1-3]就可起这样的作用。玻璃鳞片的片状结构在涂膜中的平行排列,切断了漆膜中的微孔,大大延长了腐蚀性介质在涂膜中的扩散路径,延缓了基底金属的腐蚀。本文研究在酚醛环氧乙烯基酯树脂涂料中添加的玻璃鳞片的类型和片径等因素对涂料的防腐性能的影响,确定了制备玻璃鳞片防腐涂料的工艺参数,该结果可为相关产品的设计人员提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

成膜物质为酚醛环氧改性的乙烯基酯树脂,引发剂为过氧化甲乙酮(MKEP),促进剂为异辛酸钴(CoNaph),这三种原料均购自上海华昌聚合物公司。玻璃鳞片分别为 20、40、60、80、120、200 和 300 目,河北文安玻璃鳞片厂。邻苯二甲酸二丁酯

(DBP),分析纯,天津博迪化工有限公司。

1.2 玻璃鳞片物理参数的测定

按照 GB/T 17146—1997《建筑材料水蒸气透过性能试验方法》测定水蒸气透过率。按照 GB/T 4111—1997《混凝土小型空心砌块试验方法》测定孔洞率。

1.3 涂层基材

常规测试基材为马口铁,尺寸为 120 mm × 50 mm × 0.3 mm。硬度测试基材玻璃,尺寸为 120 mm × 80 mm × 5 mm。电化学测试基材是 Q235 碳钢,尺寸为 100 mm × 70 mm × 3 mm。

1.4 涂层样板的制备

玻璃鳞片乙烯基酯涂料主要由成膜物质、固化剂、颜填料和助剂组成。涂料是在酚醛环氧乙烯基酯树脂中分散玻璃鳞片,然后将玻璃鳞片和树脂的混合物放入三辊机进行研磨得到的。

按 GB/T 1727—1992《漆膜一般制备法》制备涂层样板多块,涂漆后的试样在完全固化后,使用磁性测厚仪检测涂层厚度。用于机械性能测试的试样的涂层厚度保持在 $(60 \pm 5) \mu\text{m}$ 左右。用于电化学测试的试样的涂层厚度保持在 $(200 \pm 20) \mu\text{m}$ 左右。

1.5 涂层的性能测定

按 GB/T 1720—1979《漆膜附着力测定法》(划圈法)测定涂层的附着力。按 GB/T 1730—1993《漆膜硬度测定法》(双摆杆法)测定涂层的硬度。柔韧性按 GB/T 1731—1993《漆膜柔韧性测定法》测

收稿日期: 2006-05-16

第一作者: 男, 1982 年生, 硕士生

*通讯联系人

E-mail: jiamq@mail.buct.edu.cn

定。抗冲击强度按 GB/T 1732—1993《漆膜耐冲击测定法》测定。

EIS 测定采用德国产 Zahner IM6e 电化学工作站测试系统。以传统的三电极测试系统为基础,制成特定的电解池。参比电极为饱和甘汞电极,辅助电极为铂电极^[4]。在室温的开路电位下测试涂装试样的交流阻抗图,交流正弦信号的幅值为 10 mV,频率为 10 mHz ~ 100 kHz (每个数量级取 5 个数据点),测量程序由 Zahner IM6e 应用软件驱动。

2 结果与讨论

2.1 玻璃鳞片的种类

玻璃鳞片由 1000 目以上的熔融玻璃经过回转筒从其内表面喷出,借助离心力的作用使形成的玻璃膜破碎制成玻璃鳞片,或者将熔融状态下的玻璃熔体制成薄管状并充气,再将薄管壁破碎制成玻璃鳞片,然后再经过风选、粉碎、筛选得到不同粒度的无规则片状填料。基本分为 C 玻璃和 E 玻璃,组成见表 1。不同种类玻璃的耐蚀性是根据直接浸泡在不同介质中的腐蚀失重率来测定的。失重率公式为 $x = \frac{m_0 - m_t}{m_0} \times 100\%$,其中 x 是失重率, m_0 是浸泡前的质量, m_t 是浸泡后的质量,实验结果见表 2。

表 1 玻璃鳞片的组成

Table 1 Composition of the different glass flakes

玻璃鳞片	w/ %			
种类	SiO ₂	Al ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
C	64.6	4.1	13.4	3.3
E	54.2	14.8	21.1	0.3

玻璃鳞片	w/ %		
种类	B ₂ O ₃	Na ₂ O/ K ₂ O	BaO
C	4.7	9.6	0.9
E	9.0	0.55	0.3

表 2 不同介质中玻璃鳞片(200 目)的失重率

Table 2 Mass loss of the glass flakes(200-mesh) after immersion in different liquids

玻璃鳞片	失重率/ %			
种类	苯	醋酸	10 % HCl	50 % H ₂ SO ₄
C	0.40	0.36	4.08	2.43
E	0.51	0.78	43.88	42.74

玻璃鳞片	失重率/ %		
种类	10 % HNO ₃	28 % NH ₄ OH	H ₂ O
C	4.35	1.25	0.95
E	40.20	0.66	0.64

25 浸泡 24 h

由表 1 和表 2 对比质量损失分数,特别是 10 % HCl、50 % H₂SO₄ 和 10 % HNO₃(质量分数)这些酸性介质中,C 玻璃鳞片有着较 E 玻璃鳞片更强的耐蚀性,在碱性介质和有机溶剂中两者的性能相当。这是因为 E 玻璃鳞片中 CaO 和 MgO 等溶于酸的成分较高,导致耐酸性介质能力较差。作为重防腐涂料的填料,在酸性介质中,C 玻璃鳞片是首选。

2.2 玻璃鳞片的片径

采用水蒸气透过率和孔隙率测定方法,测得玻璃鳞片的片径与水蒸气透过率和孔隙率的关系,如图 1 所示。

由图 1 可知:(1)片径大,纵横比(片径/片厚)就大,这有利于玻璃鳞片在涂层内平行排列,对介质渗透的屏蔽作用大;(2)片径大,鳞片混入涂料后,带入的空气也多,孔洞率增高,直接影响涂层的抗渗透性。

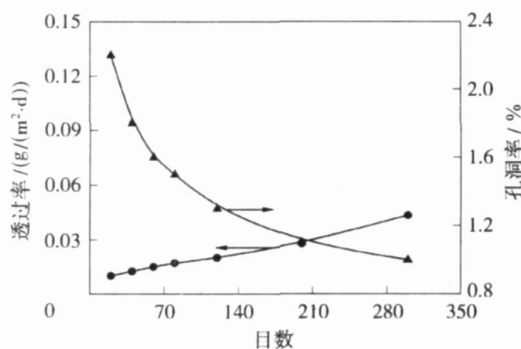


图 1 玻璃鳞片片径与水蒸气透过率和孔洞率的关系

Fig. 1 Variation of water vapor permeation and hole percentage with the granularity of the glass flakes

另外,片径大,涂料的黏度增大,直接影响涂料的施工性能,尤其是喷涂施工困难。而片径过小,纵横比就小,不利于鳞片在涂层中的平行排列,无序排列的比率增加,孔洞率也增加。这两种情况都会影响涂层的抗渗透性。因此,在设计涂料的配方和工艺时,应从涂层的防腐蚀性能及施工性能综合考虑。作衬里、胶泥、底漆用时,可选用 20 目左右的玻璃鳞片作填充料,采用涂抹法施工效果较好。作面漆使用,制造玻璃鳞片涂料较合适的鳞片片径为 200 目,可用喷涂法施工。

2.3 玻璃鳞片含量对涂层机械性能的影响

为了研究玻璃鳞片的含量对涂层机械性能的影响,选用 200 目的玻璃鳞片,涂层组成和机械性能如表 3 所示。

表 3 不同含量玻璃鳞片的酚醛环氧乙烯基酯树脂涂层的机械性能

Table 3 Mechanical performance of mixtures of glass flakes and epoxy vinyl ester resins with different compositions

样品编号	$m_{\text{玻璃}}/g$	附着 力/级	柔韧 性/mm	抗冲击强度/ (kg·cm)	硬度
1	0	1	1	50	0.55
2	20	1	1	50	0.60
3	30	1	1	50	0.68
4	40	1	1~2	40~45	0.62
5	50	2	2	40	0.70

树脂 100 g, MEKP 2.5 g, CoNaph 1.0 g, DBP 2.0 g

由表 3 可以看出,随着玻璃鳞片的加入,涂层的硬度有所提高。并且玻璃鳞片的加入,颜料体积浓度(PVC)^[5]上升,涂层的黏度增大,涂层的抗冲击强度却没有下降,这主要是材料裂纹和填料分散颗粒相互作用所致。玻璃鳞片加入到树脂中,分散于连续的树脂相之中,分散的玻璃鳞片一方面表现为刚性,致密的涂层使涂层的硬度远远高于完全固化的纯树脂的硬度。另一方面玻璃鳞片在树脂中起到了“钉扎”的作用,即当裂纹前沿与玻璃鳞片相遇时,裂纹的发展受到玻璃鳞片填料的阻碍,只能穿过粒子间的空隙迂回延伸,因此,断裂所需的表面能增加,宏观上表现为材料的柔韧性增加。但是当玻璃鳞片的含量大于 40 g 时,玻璃鳞片已经被树脂完全包裹,微粒间存在空隙,当施加应力时,由于应力不平衡,局部破裂,导致整个涂层的机械性能迅速下降。结果表明,作为涂层使用的玻璃鳞片的含量在 30 g(相对于 100 g 树脂)时有最佳的物理机械性能。

2.4 不同玻璃鳞片含量的酚醛环氧乙烯基酯树脂涂层的交流阻抗谱

为探讨具有不同玻璃鳞片含量的乙烯基酯树脂涂层的耐蚀性,测定了 5 种涂层试样(组成见表 3)浸泡在 3.5% NaCl 溶液中交流阻抗谱图的变化情况,如图 2 所示。

由浸泡 20 d 的涂层 Bode 图可以看出,不同组分的涂层 $\lg|Z|$ 对 $\lg F$ 作图都为一条斜线,相位角在较宽的范围内接近 -90° ,只含有一个时间常数。这说明此时的涂层相当于一个电阻值很大,电容值很小的隔绝层,其等效电路可用图 3 表示。

该等效电路总阻抗为 $Z = R_s + \frac{R_c}{1 + j R_c C_c}$,其中 Z 是等效电路总阻抗, ω 是正弦波角频率, R_c 为

涂层电阻, C_c 为涂层电容, R_s 为溶液电阻。

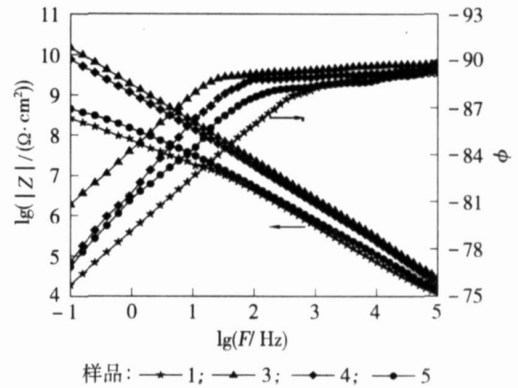


图 2 涂层在 3.5% NaCl 溶液中浸泡 20 d 后的 Bode 图
Fig. 2 Bode diagram for the coating after exposure for 20 d in a 3.5% NaCl solution

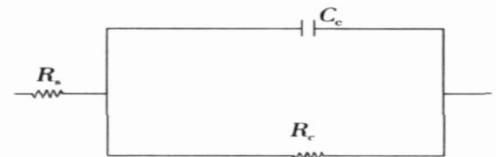


图 3 涂层的等效电路

Fig. 3 Equivalent circuit for the coated electrode

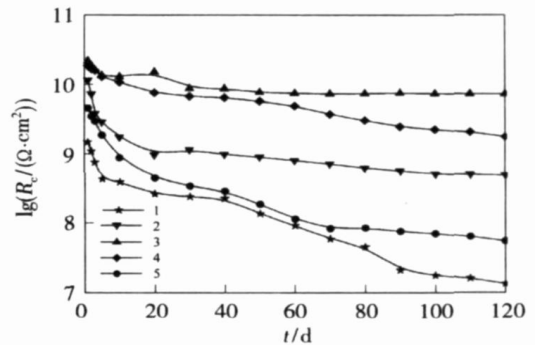


图 4 涂层浸泡在 3.5% NaCl 溶液中涂层电阻随时间的变化

Fig. 4 Variation of coating impedance with exposure time to 3.5% NaCl

涂层电阻的大小反映涂层的防腐蚀性能,是评价涂层耐蚀性的重要参数。用涂层电容能有效评价涂层在溶液中抗渗透的能力。

对测得的交流阻抗谱进行解析,可得添加玻璃鳞片的涂层电阻 R_c 和涂层电容 C_c 随浸泡时间的变化情况,如图 4、图 5 所示。

从图 4 和图 5 可以看出,5 种不同配方的涂层在浸泡 5 d 后,涂层电阻都有明显下降,涂层电容上升,但随着时间的延长,涂层电阻下降速度缓慢,这

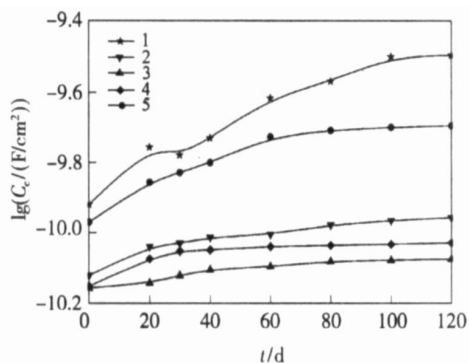


图 5 涂层浸泡在 3.5%NaCl 溶液中涂层电容随着时间的变化情况

Fig. 5 Variation of coating capacitance with exposure time to 3.5 % NaCl

是由于涂层在被浸泡初期,涂层最上层被介质润湿,吸水率增强之故。但是,添加玻璃鳞片的涂层比起未添加玻璃鳞片的涂层耐蚀性能整体上要好多,涂层浸泡 120 d 后,添加玻璃鳞片的 4 种不同组成的涂层电阻均大于 $10^8 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, 涂层电容小于 $10^{-9.7} \text{ F/cm}^2$, 优于未添加玻璃鳞片的涂层。特别是,涂层 3 的涂层电阻仍然保持在 $10^9 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上,涂层电容在 10^{-10} F/cm^2 左右,与未添加玻璃鳞片的涂层电阻相差 2~3 个数量级。从涂层电阻随浸泡时间的变化趋势上来看,添加玻璃鳞片的涂层仍然保持良好的界面状态,而未添加玻璃鳞片的涂层电阻呈线性下降,介质的渗透速度随着时间的延长而增大。

这种现象是由于添加了玻璃鳞片的涂层中扁平状玻璃鳞片在乙烯基酯树脂内平行重叠排列,形成了致密的防渗层。鳞片构成一道道屏障,使介质在基体中的渗透必须经过很多条曲折的途径,在客观上相当于增加了防腐层的厚度,而且使基体材料被分割成许多小区域,使基体内的微小气泡、微小裂纹及分子空穴相互分割,从而有效地抑制了介质的扩散。由于鳞片的阻碍效应,使得介质的渗透状态发生了变化,导致鳞片各层间介质一次达到近似饱和的程度,介质的分布完全不同于费克扩散分布,而是呈平台状分布。

为了进一步研究玻璃鳞片含量与涂层电阻的关系,解析电路得到不同浸泡时间下玻璃鳞片含量与涂层电容、涂层电阻的关系,结果见图 6 和图 7。

由图 6 和图 7 可以看出,随着玻璃鳞片的增加,涂层的电阻增大,涂层的电容减小。当 100 g 乙烯基酯树脂中玻璃鳞片的含量在 30~35 g 之间时,涂层的抗渗透能力最强,涂层电阻最大,涂层电容最

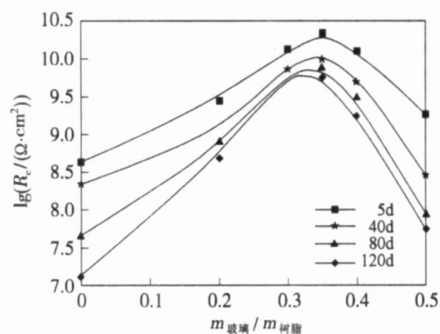


图 6 不同浸泡时间下涂层电阻与玻璃鳞片含量之间的关系

Fig. 6 Variation of coating impedance with coating composition

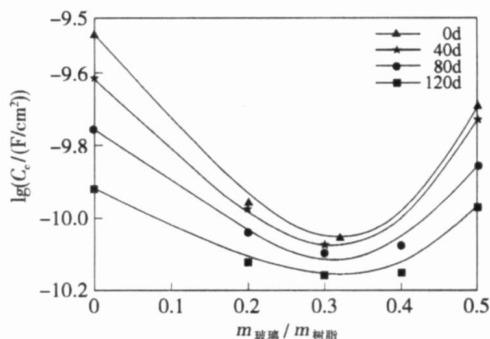


图 7 不同浸泡时间下涂层电容与玻璃鳞片含量之间的关系

Fig. 7 Variation of coating capacitance with coating composition

小。随着玻璃鳞片含量进一步增加,涂层电阻下降,当玻璃鳞片含量超过 50 g 时, R_c 下降迅速。这是由于当玻璃鳞片含量在 30 g 以下时,随着玻璃鳞片含量的增加形成的鳞片平行间隔层的数量增多,对溶液渗透的阻碍作用越大,但仍然未到理想状况。当玻璃鳞片含量在 30~35 g 之间时,玻璃鳞片与酚醛环氧乙烯基酯树脂充分混合,形成树脂包覆玻璃鳞片的密实结构,同时玻璃鳞片平行重叠的排列的层数很多,能够很大程度的阻止溶液的渗透,涂层的耐蚀性能很好。玻璃鳞片的含量进一步增大,此时酚醛环氧乙烯基酯树脂不足以完全包覆玻璃鳞片,造成鳞片之间产生间隙,导致溶液容易渗透进入涂层。依据涂层交流阻抗谱和涂层机械性能的测试结果,当玻璃鳞片含量为 30~35 g 之间时,涂层电阻长期保持在 $10^9 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上,涂层电容为 10^{-10} F/cm^2 ,涂层的机械性能、抗渗透性和耐蚀性能较佳。

3 结论

(1) 在防腐涂料中,C 型玻璃鳞片具有良好的

耐蚀性能。作衬里、胶泥、底漆用时,可选用 20 目左右的玻璃鳞片作填充料,采用涂抹法施工效果较好。作喷涂型涂料时,选用 200 目玻璃鳞片比较合适。

(2) 添加适量玻璃鳞片的酚醛环氧乙烯基酯涂层的涂层电阻比未加入玻璃鳞片的涂层电阻高出 2 ~ 3 个数量级,玻璃鳞片的加入可明显提高重防腐涂层的耐蚀性。在玻璃鳞片含量低于 30 % 时,随着玻璃鳞片含量的增大,涂层的耐蚀性能呈上升趋势,但是当玻璃鳞片含量高于 30 % 时,随着玻璃鳞片含量的增大,涂层耐蚀性能下降。

(3) 添加的玻璃鳞片与树脂的质量比在 30 % ~ 35 % 之间的玻璃鳞片酚醛环氧乙烯基酯涂层的机械物理性能和防腐性能优异。玻璃鳞片含量为 30 % 的乙烯基酯树脂涂层在 3.5 % NaCl 溶液中常温浸泡 120 d 后,虽然涂层电阻随着浸泡时间增加略有下降,但仍然保持为 $7.21 \times 10^9 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$,涂层电容为

10^{-10} F/cm^2 ,表明涂层具有良好的耐蚀性和抗渗性能。

参考文献:

- [1] 王雄伟. 我国树脂基玻璃鳞片涂料业加快发展[J]. 中国石油和化工, 2004(10): 57 - 58.
- [2] 贾梦秋, 霍金花. 管道内壁重防腐陶瓷涂料在氯化钠溶液中的电化学行为[J]. 北京化工大学学报, 2002, 29(2): 43 - 46.
- [3] 刘国良. 有机膨润土及其应用[J]. 涂料工业, 1992(2): 42 - 47.
- [4] 贾梦秋, 杨文胜. 应用电化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 338 - 351.
- [5] MANSFELD F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for study of corrosion protection by polymer coatings[J]. J Appl Electrochemist, 1995, 25: 187 - 202.

Application of glass flakes in novolac-epoxy vinyl ester resin anticorrosive coatings

MAO Yongji JIA MengQiu

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: By means of mass loss experiments, vapor permeation tests, hole percentage measurements, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and mechanical testing, it was shown that addition of 200-mesh C-type glass flakes led to improved corrosion resistance in sprayed coatings. It was found that the best corrosion and permeation resistance is obtained with a ratio of glass fiber to resin of 30/70. After immersion in a 3.5 % NaCl solution for 120 d, the resistance of the coating remained above $10^9 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$, two orders of magnitude larger than the resistance of a control coating without added glass flakes. During immersion, the value of the capacitance of the coating reached a limiting value around $8.40 \times 10^{-11} \text{ F/cm}^2$.

Key words: glass fiber; vinyl ester resin; electrochemical impedance spectroscopy (EIS); anticorrosion