

# 一种新型多层环氧粉末在管道外防腐中的应用

吴希革

(大庆庆鲁新材料技术研究院, 大庆 163316)

**摘要:** 结合埋地管道的使用环境和特点, 提出了新型可自修复多层环氧粉末管道外防腐层(Amanda-T-Coating)的设计。通过试验研究, 探究了这种新型可自修复多层环氧粉末管道外防腐层的性能, 与涂装工艺的适用性等。结果表明, 该涂层系统有良好的防腐蚀性和涂装工艺适用性。

**关键词:** 油气管道; 环氧树脂; 粉末涂料; 固化剂; 多层涂层; 试验参数

**中图分类号:** TG174      **文献标志码:** B      **文章编号:** 1005-748X(2012)增 2-0131-06

## 0 引言

提高管道防腐蚀技术, 延长管道使用寿命一直是研究的热点。近年来管道防腐蚀涂层技术蓬勃发展, 自上世纪六十年代单层熔结环氧粉末(FBE)成功研制以来, 因其具有粘结力、高绝缘性、抗土壤应力等优点, 已被广泛应用于管道工业。此外, 双层熔结环氧粉末(2LFBE)、聚乙烯/聚丙烯三层复合结构(3LPE/3LPP)取代传统石油沥青、煤焦油瓷漆已经成为发展趋势, 成为管道防腐蚀层的主导材料。然而, 1LFBE、2LFBE 和 3LPE/3LPP 各有优缺点, 设计一种新型多涂层体系, 集成单层熔结环氧粉末、双层熔结环氧粉末和 3LPE/3LPP 各自的优势, 避开他们各自的缺陷与不足对提高管道防腐蚀层的性能, 防止管道在吊装、敷设等各种工序中造成的损坏有着重要的意义。本工作在原有环氧粉末研究基础上, 提出一种新型外防腐涂层——可自修复多层 FBE 熔融型环氧树脂粉末系统(Amanda-T-Coating)。目前实验室进行的一系列性能测试结果基本达到设计目的。

## 1 试验原料选定与配方设计

### 1.1 设计指导原则

新型涂层的设计指导原则是把握涂层三大要素: 粘得牢、穿不透、抗破坏。粘得牢, 就是要有优越的黏结力、抗阴极剥离; 穿不透, 就是要有高抗渗透性、降低吸水率、提高绝缘性; 抗破坏, 就是要有抗土壤应力、抗老化、耐温、耐细菌、抗冲击、抗机械损伤、寿命长; 此外新型涂层不能存在层间结合力问题, 同

时涂覆工艺性要强, 操作简单。

依据新型涂层设计指导原则提出新型外防腐涂层——可自修复多层 FBE 熔融型环氧树脂基粉末系统(暂称: Amanda-T-Coating)。该系统是由底层、中间层、面层构成的三层结构(见图 1)。

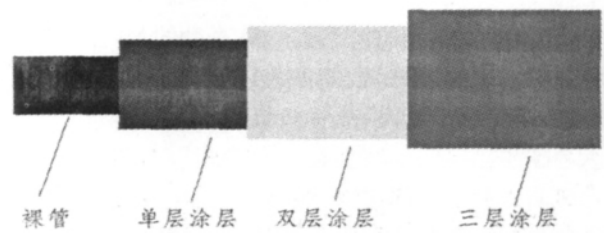


图 1 三层涂层结构示意图

### 1.2 粉末涂料体系的确定

按照 ISO 12944-2 划分, 涂覆管道安装和使用环境基本属于 C3-C4-C5 环境。因此, 新型三层环氧粉末涂料体系确定为防腐蚀粉末涂料体系。

### 1.3 试验原料及配方

新型三层环氧粉末涂层系统试验采用的原料与配方设计见表 1。

表 1 新型涂层试验原料与配方设计

名称	底层(单层)	中间层(双层)	面层(三层)
	%	%	%
改性环氧树脂	50~55	50~55	50~55
专用固化剂 Amanda 979	10	—	—
专用固化剂 Amanda 969E	—	15	—
专用固化剂 Amanda 969B01	—	—	12
引发、促进剂	0.3	0.4	0.5
填料	35~40	30~35	33~38
助剂、颜料	适量	—	适量

其中, 改性环氧树脂醚键和 C—C 键使大分子

通讯作者: 吴希革, 教授级高工, qlamanda@163.com

具有柔顺性,苯环赋予聚合物耐热性和刚性。异丙基也赋予大分子一定的刚性。改性环氧树脂的柔韧性长链结构,赋予粉末涂料涂层良好的抗冲击性。采用高、低分子量,多官能团改性树脂取代现有树脂,从而提高涂层耐高温渗透性和湿态附着力性能。

Amanda 979 固化剂是一种新型含多种官能团的互穿网络型(IPN 型)固化剂,该系列固化剂与普通双酚 A 型或酚醛改性环氧树脂有极好的混溶性,反应活性高,可快速固化。涂膜具有卓越的耐化学品性、防腐性和绝缘性,耐溶剂性,流平性及附着力,柔韧性,抗冲击性等机械性能。用此固化剂,管道内外防腐粉末涂料可以实现 210 °C~160 °C、1~3~5 min 快速固化,对钢管金相改变负作用降至最低,最大限度保持金属材料原质。此外,涂膜耐高温阴极剥离。

Amanda 969E 固化剂是一种接枝热塑型单体的固化剂,具备热固热塑两种官能团。与普通双酚 A 型或酚醛改性环氧树脂有极好地混溶性,反应活性极高,可快速固化。涂膜具有卓越的耐化学品性、防腐性和绝缘性、耐溶剂性、耐阴极剥离性、流平性及附着力,柔韧性,抗冲击性等机械性能。

在加热熔融、固化时,由于热固性树脂与改性固化剂动力参数不同,热特性不同,固化过程中热固性树脂在高温下与改性固化剂热固官能团发生交联反应,下移固化于钢管表面,形成防腐层。热固性树脂在高温下亦与改性固化剂热塑官能团反应,向涂层外表“游离”于涂层表面,形成防护层。这样,就形成一个互穿网络(IPN)致密的体型结构,构成钢管外表面整体网络体型结构的防腐防护层。图 2 是固塑复合重防腐粉末涂层电镜扫描测试照片。

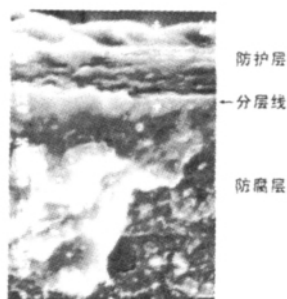


图 2 固塑复合重防腐粉末涂层电镜扫描测试照片

新型三层环氧粉末涂层系统完全适应现有的 FBE 喷涂防腐线生产,可一次成型。固塑复合重防腐环氧粉末专利申请号:200710144795.3 公开(公告)号:CN101220236。新型粉末涂层既有热固性

粉末附着力强,抗冲击强度大、耐磨、耐划伤的优点,又有热塑性粉末涂层耐候性较好、不易粉化的优点。

## 2 试验

### 2.1 制备涂层

将环氧树脂、固化剂、颜填料及其他助剂在高速混合机充分混合均匀(混合两次,3 min/次),然后在螺杆挤出机进行挤出,挤出机 1 区温度 100~105 °C,2 区温度 85~90 °C,转速 300 r/min。挤出后的片状物在 ACM 磨粉机中进行磨粉,然后进行 100 目筛分达到规定粒度。

按如下标准在实验室涂敷试件

(1) 试件基板应为 A3 钢(标准铁板:100 mm×100 mm×6 mm、标准铁条:200 mm×25 mm×6 mm)。

(2) 试件表面应进行喷射清理,其除锈质量应达到 GB/T 8923 要求的 Sa 2.5 级。表面的锚纹深度应在 40~100 μm 范围内。

(3) 制板工艺:预热 245 °C,50 min-快速喷涂:底层,中间层,外层,固化温度 230 °C,3 min,冷却后取出,做标记待用。

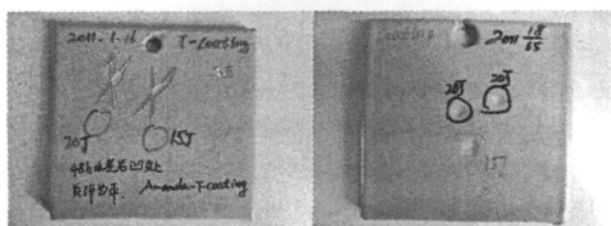
(4) 快速连续施工的三层涂层总厚度应为 700~1000 μm。①底层厚度 250~350 μm;②中间层厚度 200~300 μm;③面层厚度 250~350 μm。

### 2.2 新型涂层性能检测结果

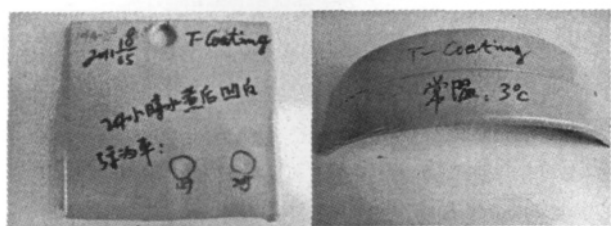
在试验研究中,从下述五方面考察涂层性能:(1)在 95 °C 热水浸泡 48 h 后涂层附着力。(2)涂层的抗冲击性能。(3)涂层的耐阴极剥离性能。(4)涂层的弯曲性能。(5)涂层的抗渗透性能。

采用德国耐驰公司 DSC 热分析仪测定粉末涂料的反应放热特性,并用动力学方程求算不同温度的固化时间。按照 SY/T 0315-2005 钢质管道熔结环氧粉末外涂层技术标准、GB/T 23257-2009 埋地钢质管道聚乙烯防腐层技术标准、Q/CNPC 38-2002 埋地钢质管道双层熔结环氧粉末外涂层技术规范要求,分别检测了粉末涂料的胶化时间、密度、粒度分布、磁性物含量、弯曲性能、冲击性能、阴极剥离性能、孔隙率等指标。图 3 是一组冲击试验和阴极剥离试验的样品实物照片。

表 2 比较了新型多层环氧粉末涂层 Amanda-T-Coating 与其他类型的管道防腐涂层系统的主要性能。

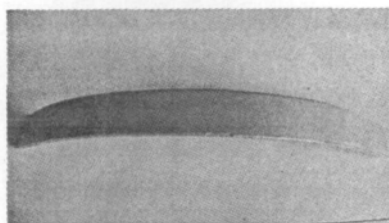


(a) 20 J 冲击无针孔

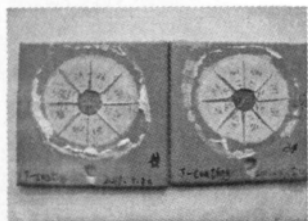


(b) (95±3) °C 水煮 48 h 后冲击凹处反弹为平

(c) 24 °C 时弹性挠度为 3°



(d) -30 °C 时弹性挠度为 1.5°



(e) 剥离半径 6.5 ~ 7 mm 65 °C, 30 天, -1.5 V 阴极剥离试验

图 3 冲击试验与阴极剥离试验结果

### 3 结果与讨论

#### 3.1 涂层弯曲、冲击性的影响——涂层界面功能

(1) 传递应力功能: 涂层受外载荷作用时, 是通过界面把外力传递并分布到整个构件上的。如果界面不能有效地传递载荷, 就会发生脱粘, 导致构件破坏。根据受力状态的不同, 界面传递的应力是不同的, 主要是剪应力、拉伸应力、压缩应力。单向复合材料横向拉伸强度一般不超过树脂的内聚强度。

(2) 裂纹阻断功能: 即复合材料中的疲劳裂纹扩展到界面上受阻而停止继续扩展的功能。在外载荷作用下, 裂纹尖端处由于应力集中产生破坏, 裂纹

向前扩展, 应力得以松弛。裂尖处储存的应变能被消耗在克服裂尖区域的塑性变形、内耗放热以及产生新表面所需能量。能量耗散的结果使裂纹扩展速度减缓, 甚至停止。界面强度过高会降低界面阻断裂纹扩展的能力, 产生脆性破坏, 使复合材料的强度和韧性都降低。所以界面强度高些好, 但不宜太高, 最好是能形成韧性高的界面。

(3) 减少和消除内应力: 韧性界面层能降低和松弛因固化收缩和热胀冷缩不均产生的内应力, 从而提高了复合材料的性能。

(4) 吸收和散射功能: 光波、声波、热弹性波、冲击波、振动波等在界面上会发生散射和吸收。

#### 3.2 涂层阴极剥离

高温长期涂层阴极剥离试验是涂层的破坏性试验, 涂层阴极剥离半径的多少是在外加电流情况下对涂层的抗渗透性、附着力、耐热性、致密度等性能的综合考察与评价。

影响涂层阴极剥离的主要因素有: 阴极保护施加的电位、电解质温度和氧气浓度、金属涂装前处理的方法、涂层种类和厚度、电解质种类和浓度、金属基体的类型等等。

为保护更远处的管道金属不受腐蚀, 通常涂层处在超电位作用之下, 所以涂层缺损部位容易产生剥离。ASTM 有 3 种阴极剥离试验方法: ASTM G8 管道涂层的阴极剥离测试法, ASTM G19 管道涂层直接埋地的阴极剥离测试法, ASTM G42 管道涂层受高温或循环温变的阴极剥离测试法。

Leidheiser 通过阴极剥离试验得出以下结论:

- (1) 在无氧环境下不能发生阴极剥离;
- (2) 在酸性环境下不能发生阴极剥离;
- (3) 阴极剥离涂膜下的溶液呈碱性, 某些情况下 pH 值甚至可达 14;
- (4) 在碱金属 (Li、Na、K、Rb、Cs) 溶液中阴极剥离速率很快, 在碱土金属 (Mg、Ca、Ba) 溶液中阴极剥离速率很慢, 且阴极剥离速率有以下顺序:  $Li < Na < K < Cs$ 。阴极剥离速率与阴离子无关;
- (5) 在恒定电位下, 阴极剥离面积与时间呈直线关系;
- (6) 剥离速率随施加电位的升高而加快;
- (7) 涂层厚度增加则阴极剥离速率降低;
- (8) 电解质温度升高则阴极剥离速率加快。

根据上述见解, 要提高涂层抗阴极剥离能力, 耐热性高聚物涂层的选型时, 一个可以遵循的原则是:

表 2 不同管道防腐涂层系统性能的比较

检测项目	单层环氧粉末	双层环氧粉末	三层聚烯烃	多层环氧粉末
附着力	(75±3) °C, 24 h 1~3 级	(95±3) °C, 24 h 或(75±3) °C, 48 h 1~2 级	(75±3) °C, 48 h ≤2 级	(95±3) °C, 48 h 1 级
弯曲度	-30 °C 或 -18 °C 或 0 °C 的 ±3 °C 3°无裂纹	0 °C 或 -30 °C (普通级涂层厚度, 根据 工程要求选定试验温度) 2°无裂纹 0 °C 或 -30 °C (加强级涂层厚度, 根据 工程要求选定试验温度) 1.5°无裂纹	-20 °C 2.5°无裂纹	-30 °C 1.5°无裂纹 (23±2) °C 3°无裂纹
抗冲击性 J	直径 16 mm 的球形冲头, 1 kg 落锤 -30 °C 抗 1.5 J 冲击 无针孔	直径 25 mm 的球形冲头, (23±2) °C 抗 10 J 冲击 (普通级涂层厚度) 无针孔 抗 15 J 冲击 (加强级涂层厚度) 无针孔	直径 25 mm 的球形冲头, (2000±2) g 或 (3000±2) g 落锤(20±5) °C 抗冲击 ≥8 J	直径 16 mm 的球形冲头, 1 kg 落锤 (23±2) °C 抗 20 J 冲击 无针孔 (95±3) °C 水煮 48 h 冲击凹处反弹为平
阴极剥离 mm	(65±3) °C, 3.5 V, 24 h 或 (65±3) °C, 1.5 V, 48 h ≤6.5 mm (20±3) °C, 1.5 V, 28 d ≤8.5 mm 弯曲后涂层 (20±3) °C, 1.5 V, 28 d 无裂纹	(65±3) °C, 3.5 V, 24 h 或 (65±3) °C, 1.5 V, 48 h ≤6 mm	(65±3) °C, 1.5 V, 48 h ≤8 mm (65±3) °C, 1.5 V, 30 d ≤15 mm	(65±3) °C, 1.5 V, 48 h 2.5 mm (65±3) °C, 1.5 V, 30 d 6.7 mm
耐划伤性 μm	—	30 kg 耐划伤性 (普通级涂层厚度) 划伤深度 ≤350 μm 无漏涂点 50 kg 耐划伤性 (加强级涂层厚度) 划伤深度 ≤500 μm 无漏涂点	—	30 kg 耐划伤性 划伤深度 270 μm 50 kg 耐划伤性 划伤深度 ≤357 μm
孔隙率	粘结面孔隙率 1~4 级 断面孔隙率 1~4 级	粘结面孔隙率 1~4 级 断面孔隙率 1~4 级	—	粘结面孔隙率 2 级 断面孔隙率 级

高聚物类型不同,其耐热表现差异极大。高聚物结构组成中含有苯环、杂环或带有庞大的侧基,或是能够结晶和交联,以及配方体系中加入耐热填料,都会使得高聚物涂层有很好的耐热性。

改善耐热性的主要途径如下:

- ① 增大交联密度和引入耐热基团(包括刚性结构)是提高耐热性的最重要的手段;
- ② 引入耐热杂环和特殊双官能团。

### 3.3 涂层的吸水率

涂层的种类、湿度、温度等决定着涂层的吸水率,在同等条件下,涂层厚度与涂层的抗渗透能力成函数关系,见图5。

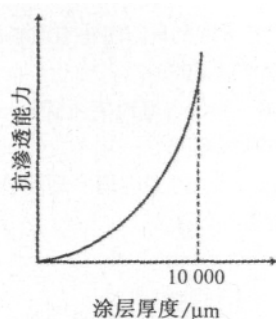


图4 涂层厚度与抗渗透能力图

研究表明,交联的环氧树脂会形成一定量的孔道,这些孔道为水分子进入环氧树脂提供了渠道。如图6所示。溶液从孔道进入到达涂层/金属界面,在界面处与金属反应生成腐蚀产物膜,这层腐蚀产物膜阻止了金属与溶液的反应,所以涂层电阻逐渐减小。随着越来越多的腐蚀性离子到达界面,这层腐蚀产物膜逐渐被破坏,腐蚀加剧,最终导致环氧涂

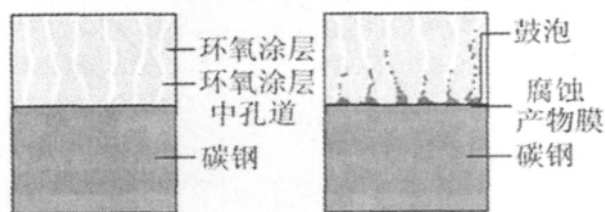


图5 腐蚀过程模型图

层剥离鼓起。高聚物涂层材料的耐水性与组成有关,大分子链仅含碳、氢和氟原子使耐水性好,氧使耐水性稍有下降,氮显著地降低了高聚物涂层材料的耐水性。

另外,高聚物晶区比无定形区耐水性要好,涂料配方体系中添加吸水率小的填料有助于提高涂层的耐水性。

自从意识到树脂吸水对性能产生的危害后,人们对基体吸水的机理、结构与吸水率的相互关系、吸水后对性能影响的程度进行了大量的研究,较新的结论主要的有两点:一是对许多体系来说,固化越完全,即交联密度越大,吸水率亦越高;二是吸水程度不能简单地仅以极性基团浓度和类型来解释,而自由体积这一因素往往起重要作用。

目前,归纳起来,改善涂料耐水性比较有效的途径如下。

- ① 高乙烯基改性环氧,即聚烯烃改性。
- ② 高度氟取代的环氧树脂,具有特别好的憎水性及高温稳定性。
- ③ 保持体系中溴含量大于15%,吸水率会有明显地下降,同时可以达到阻燃的效果。
- ④ 引入某些特殊结构,如萘环、酰亚胺等,可显著改进耐高湿热性能。
- ⑤ 混入少量封闭剂,让其与体系中亲水基团反应,可起到一定的对水屏蔽作用,从而降低吸水率。

## 4 结论

(1) 固化剂的选择是影响粉末涂料涂层性能的主要因素,特别影响粉末涂料涂层耐高温阴极剥离以及涂层对金属基体的附着力。由于各种固化剂的结构不同,对环氧树脂涂料性能的影响不同,固化剂的数量与类别与基础树脂的化学反应性及最终膜的交联密度的不同要求有关。为了达到较好的性能,在不同的条件下和各种性能之间的平衡,如耐化学性、机械性能等,要根据用户的使用条件、设计要求、设备环境状况等情况通过试验来建立。

(2) 试验研究得出新型三层环氧粉末防腐涂层选定改性环氧树脂为主要成膜物质的粉末涂料,并且,以 Amanda 979 固化剂为底层、以 Amanda 969E 固化剂为中间层、以 Amanda 969B01 固化剂为面层。通过对工艺、配比的调整,在固化条件 230 °C/3 min 下形成的新型三层结构的防腐涂层,经过 1.5 V/65 °C 的阴极剥离试验 30 d,阴极剥离半径为 6~7 mm,20 J 冲击无针孔,经(95±3) °C,48 h 水煮冲击凹处反弹为平,可自修复。此外,新型涂层不存在层间结合力问题,符合防腐涂层最新的技术要求。

### 参考文献:

- [1] CQE200700506-SP-CP-0001 西气东输二线管道工程技术规格书[S].
- [2] 胡士信、廖宇平、王冰怀. 管道防腐层设计手册[M]. 北京:化学工业出版社,2007. 6.
- [3] 管世伟. 展望 21 世纪的工业防蚀涂料技术[J]. 材料导报,2000,14(1).
- [4] 吴希革. 功能固化剂对环氧重防腐粉末涂料性能的影响[J]. 粉末涂料与涂装 2008,28(5):58-62.
- [5] SY/T 0315-2005 钢质管道熔结环氧粉末外涂层技术标准[S].
- [6] GB/T 23257-2009 埋地钢质管道聚乙烯防腐层技术标准[S].
- [7] 毕学振. 低温固化 FBE 的阴极剥离改进[C]//粉末涂

- 料与涂装年会会刊 2008,64—65.
- [8] 吴希革. 抗高温阴极剥离防腐环氧粉末涂的研究[J]. 热固性树脂,2007,22(4):32—35.
- [9] 吴希革. 环氧粉末涂料在跨海大桥钢管桩的应用[J]. 热固性树脂,2006,21(4):29—33.
- [10] 吴希革,杜秀玲,李楠. 浅谈埋地钢质管道阴极保护对3PE涂层的影响[J]. 腐蚀与防护,2007,28(5):249—252.
- [11] 张颖怀,许立宁. 用电化学阻抗谱(EIS)研究环氧树脂涂层的防腐性能[J]. 腐蚀与防护,2007,28(5):229.
- [12] 黄志雄,彭永利. 热固性树脂复合材料及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
- [13] 李丽,王海庆. 涂料生产与涂装工艺[M]. 北京:化学工业出版社,2007;72—75.
- [14] 吴希革. X80 钢管防腐环氧粉末涂料技术的研究[C]//国际涂层涂装工业协会(ISCA)第二届国际功能涂层开发及应用高峰论坛学术论文集,2009(5):82—87.
- [15] 吴希革. 管道防腐及重防腐粉末涂料的发展[M]. 中国涂料工业年鉴,2008:72—82.
- [16] Q/CNPC 38—2002 埋地钢质管道双层熔结环氧粉末外涂层技术规范[S].
- [17] 孙曼灵主编. 环氧树脂应用原理与技术[M]. 北京:机械工业出版社,2002.
- [18] Leidheiser H. Journal of coatings technology[J]. 1981,Vol. 53:77—84.

## An Innovative Multilayer Fusion-Bonded Epoxy Coating on Pipeline

WU Xi-ge

(Daqingqinglu New Materials and Technology Research Institute, Daqing 163316, China)

**Abstract:** Service environment and characteristic of the buried pipeline were described together in this paper, and a new design of multilayer fusion-bonded epoxy coating( Amanda-T-Coating ) of external pipeline which can repaired by itself was put forward. The properties of the coatings and the application of coating technology were studied by the tests.

**Key words:** oil and gas pipeline; epoxy resin; powder coating; curing agent; multilayer coating; test parameter