

高固体分耐高温酚醛环氧玻璃鳞片增强型防腐涂料的研制

靳生红, 雍涛, 肖菲, 王雷, 罗维君, 陈丽丽, 王瑞, 颜冰
(西北永新涂料有限公司, 兰州 730046)

摘要: 依据石化高温苛刻的防腐环境, 环氧类防腐涂料涂层中存在孔隙, 使腐蚀介质容易渗透, 导致耐酸性和耐温性不能满足应用需求。通过采用改性酚醛环氧树脂为主要成膜物质, 引入改性玻璃鳞片, 匹配改性脂肪胺类固化剂进行交联固化, 研制了耐高温酚醛环氧玻璃鳞片增强型涂料, 固体分高达 85%, VOC 含量少, 形成致密的耐高温、耐酸碱性的防腐涂层, 增强了涂层的耐温性和防腐性, 提高了涂装基材结构的使用寿命。

关键词: 酚醛环氧; 防腐蚀; 耐高温; 耐酸碱

中图分类号: TQ630.7 文献标志码: A 文章编号: 1007-9548(2025)11-0014-05

Development of High Solid Content and High Temperature Resistant Phenolic Epoxy Glass Flake Reinforced Anticorrosive Coatings

JIN Sheng-hong, YONG Tao, XIAO Fei, WANG Lei, LUO Wei-jun, CHEN Li-li, WANG Rui, YAN Bing
(Northwest Yongxin Paint Co., Ltd., Lanzhou 730046, China)

Abstract: Based on the harsh anticorrosive environment of high temperature in the petrochemical industry, there are pores in the epoxy anticorrosive coating, which makes it easy for the corrosive medium to penetrate, resulting in the acid resistance and temperature resistance can not meet the application requirements. By using modified epoxy resin as the main film-forming substance, introducing modified glass flakes, and crosslinking curing with a modified fatty amine curing agent, the high temperature resistant phenolic epoxy glass flake reinforced coating was developed, with a solid content of up to 85%, low VOC content, and dense anticorrosive coating of high temperature resistance and acid resistance was formed, which enhanced the temperature resistance and anticorrosive properties of the coating, prolonged the service life of the coating base structure.

Key words: phenolic epoxy; anti-corrosion; high temperature resistance; acid and alkali resistant

0 引言

我国石油化工产业作为国民经济的核心支柱产业, 其安全生产长期受腐蚀问题制约。随着产业升级对设备防护要求的提升, 发展高性能重防腐涂料已成为保障行业可持续发展的重要课题。当前我国防腐涂料技术正处于结构性调整阶段, 正向资源节约型、环境友好型、高效益型方向转型, 重点研发方向集中于复合

材料和复合结构体系, 旨在实现涂层材料物理性能、化学稳定性与温度适应性的协同优化。在极端工况条件下, 石化设备面临多重腐蚀介质的复合侵蚀: 包括 SO_2 、 H_2S 、 Cl^- 、 CO_2 、 NH_3 等化学腐蚀因子, 以及煤烟、工业废气等物理侵蚀因素^[1]。传统有机涂层受限于高分子结构缺陷, 存在自由体积微孔导致的小分子渗透问题。当涂层存在施工缺陷或发生光氧化老化时, 腐蚀介质(如 S^{2-} 、 Cl^-) 易穿透保护层引发基底金属的隐蔽腐蚀, 最终导致涂层剥落失效。值得注意的是, 温度每升高 $10\text{ }^\circ\text{C}$, 腐蚀速率提高约 2 倍, 这对涂层的耐温性能提出更高要求。目前市场主流的酚醛环氧体系涂料虽

收稿日期: 2024-11-13

作者简介: 靳生红(1985—), 女, 本科, 工程师, 主要从事溶剂型和水性环氧防腐涂料的研发等工作。E-mail: 511726335@qq.com。

能在 220 ℃ 以下工况应用,但普遍存在机械强度不足、热稳定性差等技术瓶颈。据行业测试数据,现有产品在模拟石化环境加速老化试验中,涂层寿命普遍不到设计要求的 60%,严重制约了设备的服役周期和安全运行。

1 试验部分

1.1 主要原料及检测设备

酚醛环氧树脂、E-20 环氧树脂,南亚电子材料(昆山)有限公司;酚醛环氧树脂,亨斯曼化工有限公司;聚羧酸的铵盐溶液分散剂,上海泰格聚合物技术有限公司;CTB1300X13 液态丁腈橡胶,改性脂肪胺固化剂,佳迪达新材料;改性芳香胺固化剂,重庆康利来;酚胺类固化剂,亨思特实业有限公司;玻璃鳞片,河北天荣玻璃鳞片有限公司;KH560 硅烷偶联剂,南京坤成有限公司;腰果壳油改性增韧剂,卡德莱;硅微粉,安徽格瑞新材料有限公司;钛白粉,上海颜钛实业有限公司;炭黑,黄河亿腾色素炭黑有限公司;聚酰胺蜡,韩国 HS;K-54 促进剂,赢创化学;二甲苯、丁醇;以上原料均为工业级。

BK970/1208 触屏盐雾试验机,四川思创倍科科技有限公司;TCHJ-3A 型涂层耐压性能测试仪,海安石油科研仪器有限公司;ZJC-50KV 电气强度测试仪,北京智德创新仪器设备有限公司;ZQ-II 漆膜柔韧性测定仪,上海本杉仪器设备有限公司;涂层耐冲击试验仪,上海程斯智能科技有限公司;连续冷凝试验箱,兰州新万科仪器设备有限公司;YXTL-22-001 连续耐湿性试验箱,西北永新涂料有限公司;BGD501/1 型拉开法附着力测试仪,标格达精密仪器有限公司;QCJ 涂层冲击试验仪,深圳市莱博仪器有限公司;JZFN 马弗炉,上海精创机械设备有限公司;QTX 漆膜柔韧性测定器和 GFJ-0.4 高速分散机,上海现代环境工程技术有限公司;DHG-9075A 电热恒温鼓风干燥箱,上海昕仪仪器仪表有限公司。

1.2 试验工艺

将硅烷偶联剂和二甲苯加入干净罐中,在高速搅拌下加入玻璃鳞片,搅拌 10~15 min,制备成玻璃鳞片浆备用;将酚醛环氧树脂、E-20 环氧树脂液、分散剂和防沉剂按照配方量准确称量,依次加入分散罐中,在 500~1 000 r/min 搅拌下依次加入硅微粉、钛白粉、炭黑和部分溶剂,1 200 r/min 高速分散 20~30 min,检测细度 $\leq 60 \mu\text{m}$,合格后加入玻璃鳞片浆,500~1 000 r/min 搅拌 10~15 min,用剩余的稀释剂调节黏度,检测流挂、黏度合格后,过滤包装。

1.3 涂料配方

高固体分耐高温酚醛环氧玻璃鳞片增强型防腐涂

料配方见表 1 所列。

表 1 高固体分耐高温酚醛环氧玻璃鳞片增强型防腐涂料配方

组分	原料名称	质量分数/%
漆组分	酚醛环氧树脂	20~25
	E-20 环氧树脂液(60%)	10~20
	分散剂	0.5~1.2
	炭黑	0.07~1.00
	钛白粉	6~15
	硅微粉	20~40
	聚酰胺蜡	2~5
	玻璃鳞片浆	20~27
	丁醇	2~4
	二甲苯	5~8
玻璃鳞片浆	合计	100
	二甲苯	17.5
	玻璃鳞片	75
	KH-560 硅烷偶联剂	7.5
固化剂组分	合计	100
	改性脂肪胺固化剂	85~92
	K-54 促进剂	8~15
	合计	100

1.4 性能测试

电气强度按 GB/T 1408.1—2016 的规定进行测试;不挥发物含量按 GB/T 1725—2007 的规定进行测试;干燥时间按 GB/T 1728—1979 的规定进行测试;柔韧性按 GB/T 1731—2020 的规定进行测试;耐冲击性按 GB/T 1732—2020 的规定进行测试;耐热性按 GB/T 1735—2009 的规定进行测试;耐湿热性按 GB/T 1740—2007 的规定进行测试;耐盐雾性按 GB/T 10125—2021 的规定进行测试;附着力按 GB/T 5210—2006 的规定进行测试;耐酸性、耐碱性、耐盐性和耐汽油性按 GB/T 9274—1988(甲法)的规定进行测试;耐冷凝水按 GB/T 13893—2008 的规定进行测试;耐高压性按 SY/T 0319—2021 附录 D 的规定进行测试;耐温变循环性按 JG/T 25—2017 的规定进行测试。

2 结果与讨论

2.1 树脂的优选

本项目研制的高固体分耐高温酚醛环氧玻璃鳞片增强型涂料应用于石化重防腐领域,需要产品黏度小,固体分高,VOC 含量低,具有更好的耐热性。试验时分别筛选了不同规格的酚醛环氧树脂,见表 2 所列。

通过对以上树脂产品指标的分析,NPPN-631 树脂和 EPALLOY8250 树脂指标相比,环氧当量相当,

NPPN-631 树脂的官能度低、黏度小,EPALLOY8250 树脂的官能度高、黏度大。为了选择更加适合的树脂,对这两种树脂进行试验检测,树脂用量均为 22%,检测耐热性和耐介质性能,结果见表 3 所列。

表 2 酚醛环氧树脂指标

产品型号	官能度	黏度(25 °C) /(mPa·s)	环氧当量 /(g·eq ⁻¹)
NPPN-631 酚醛环氧树脂	2.1	9 500~12 500	168~175
EPALLOY8250 酚醛环氧树脂	2.6	18 000~28 000	165~178

表 3 选用不同酚醛环氧树脂制备涂层检测结果

涂料配方	NPPN-631 酚醛环氧树脂	EPALLOY8250 酚醛环氧树脂
耐热性(205 °C, 168 h)	漆膜完整	漆膜开裂
耐 5% H ₂ SO ₄ 溶液(60 °C)	720 h 漆膜完整	720 h 漆膜完整
柔韧性/mm	3	3
耐冲击性/cm	50 开裂	50 开裂
耐 5% NaOH 溶液(60 °C)	720 h 漆膜完整	720 h 漆膜完整
耐 5% NaCl 溶液(60 °C)	720 h 漆膜完整	720 h 漆膜完整

酚醛环氧涂料具有优异的耐热性和防腐性能,其中 EPALLOY8250 酚醛环氧树脂的耐热性差,主要是其官能度高,形成的漆膜硬度高,脆性大,延伸率低,很容易开裂。通过试验确定树脂选用 NPPN-631 酚醛环氧树脂。

依据 GB/T 50393《钢制石油储罐防腐蚀工程技术标准》和 SH/T 3022《石油化工设备和管道涂料防腐蚀设计》,要求漆膜柔韧性为 1 mm,耐冲击性为 50 cm。纯酚醛环氧树脂漆柔韧性 3 mm,耐冲击性 50 cm 开裂,不符合标准要求。为了使漆膜具有高致密度,同时具有优异的机械性能,需要对纯酚醛环氧树脂漆进行增韧改性。

为了改善漆膜的机械性能,同时不会降低漆耐热性和耐化学品性能,试验中选用 CTB1300X13 液态丁腈橡胶、腰果壳油改性增韧剂和 E-20 环氧树脂进行试验,具体结果见表 4 所列。通过对比试验,使用 E-20 环氧树脂对纯酚醛环氧树脂的机械性能改善最好。

表 4 不同增韧剂对比试验检测结果

项目	CTB1300X13 液态丁腈橡胶	腰果壳油改性增 韧剂	E-20 环氧树脂液 (60%)
柔韧性/mm	3	2	1
耐冲击性/cm	30	30	50

2.2 玻璃鳞片的改性及加量的确定

在无机填料与有机树脂复合体系中,玻璃鳞片作为关键增强相,其界面相容性直接影响涂层整体性能。试验研究表明,未经改性的玻璃鳞片与酚醛环氧树脂基体间的界面结合强度不足 10 MPa,接触角测试显示表面能差异达 30 mN/m 以上。这种显著的界面能差导致复合体系出现微米级界面间隙,经电化学阻抗谱检测发现,未改性体系的低频阻抗模值较改性体系降低 2 个数量级,证实界面缺陷显著加速介质渗透。

有机树脂为酚醛环氧树脂,硅烷偶联剂应选择氨基和环氧基,本产品中选用了 KH-560 硅烷偶联剂,其化学名为 γ -(2,3 环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷。玻璃鳞片的改性方法有整体处理法(将硅烷偶联剂混入漆浆中)和悬浮处理法(用硅烷偶联剂的溶液浸润玻璃鳞片)。本产品采用悬浮处理方法,用添加硅烷偶联剂的溶剂处理玻璃鳞片,制备成玻璃鳞片浆。通过偶联剂的架桥作用,将树脂和玻璃鳞片有效地结合起来,才能增加涂层的抗渗透能力^[2]。通过试验检测对比,确定硅烷偶联剂的最佳用量,具体结果见表 5 所列。

表 5 不同硅烷偶联剂加量的试验检测

项目	KH-560 硅烷偶联剂加量/%			
	6.0	7.0	7.5	8.0
耐水煮性 (沸水)	72 h 起小泡	132 h 起泡	168 h 漆膜完好	120 h 漆膜完好
附着力/MPa	8.9	9.0	9.5	9.6

由表 5 可以看出,硅烷偶联剂 KH-560 加量为 7.5% 和 8.0% 时,其各项性能最佳,但无机表面材料用硅烷偶联剂处理并非用量越多越好,理想添加量是在无机材料表面里能够形成一层单分子硅烷偶联剂层,与无机材料表面的羟基反应,从而提高无机材料的亲油性。如果硅烷偶联剂用量过多,则偶联剂自身水解后发生交联反应,从而使材料力学性能降低^[3]。确定最佳用量为 7.5%。

玻璃鳞片在涂层中加入量既不能太小,也不可太大,合适的用量可以达到最佳效果,具体试验结果见表 6 所列。

表 6 不同玻璃鳞片含量吸水率

玻璃鳞片含量/%	吸水率(60 °C, 72 h)/%
10	0.63
15	0.57
20	0.42
25	0.55

由表 6 可以看出, 玻璃鳞片的加量并不是越多越好。当玻璃鳞片的用量为 20% 时, 其吸水率最低, 但加量为 25% 时, 吸水率反而有增加的趋势。可见玻璃鳞片含量小于 20% 时, 玻璃鳞片在涂层中不能形成片与片之间的重叠排列, 不足以提高涂层的抗渗透性。随着玻璃鳞片用量的增加, 在涂层中形成了完整的屏蔽层, 抗渗透性也随之增强。但玻璃鳞片用量大于 20% 时, 反而使玻璃鳞片造成杂乱无序地排列, 涂层内部空隙增加, 导致涂层的致密性会降低。确定玻璃鳞片的最佳用量为 20%。

2.3 玻璃鳞片对耐热性的影响

玻璃鳞片涂料被广泛应用于各种重防腐耐高温环境中, 例如脱硫塔的乙烯基酯玻璃鳞片涂料、烟道内壁玻璃鳞片涂料等高温重防腐环境中, 这里玻璃鳞片提高了防腐性能, 同时增加了耐热性^[4]。本文考察了玻璃鳞片对漆膜耐热性的影响, 结果见表 7 所列。

表 7 玻璃鳞片对耐热性的影响

玻璃鳞片含量/%	耐热性(168 h)
0	205 °C 漆膜无异常, 220 °C 漆膜开裂
20	220 °C 漆膜无异常

由表 7 可以看出: 不加玻璃鳞片其耐热性在 205 °C, 加入玻璃鳞片后其耐热性提高到了 220 °C。可见加入玻璃鳞片后涂层耐热性能提高了 15 °C, 玻璃鳞片的热膨胀系数小, 导热性低, 树脂固化物的膨胀系数可降低近 50%, 接近碳钢的膨胀系数, 故树脂与玻璃鳞片的黏结强度不会因热致形变而衰减, 具有很好的热稳定性。加之固化收缩率降低到 1/20~1/10, 且玻璃鳞片分散了各接触面的残余应力, 致使涂层对热冲击的抵抗能力和耐热性显著增强。

2.4 固化剂的研究

本产品要求具有很好的耐热性和耐腐蚀性能, 试验中选用了改性芳香胺固化剂、改性脂肪胺固化剂、酚醛胺固化剂, 其指标见表 8 所列。

表 8 固化剂指标

固化剂名称	固体含量/%	活泼氢当量/(g·eq ⁻¹)
改性芳香胺固化剂	100	97
改性脂肪胺固化剂	100	42
酚醛胺固化剂	100	115

采用不同种类的固化剂分别进行配漆试验, 检测结果见表 9 所列。

表 9 不同固化剂试验检测结果

检测项目	改性芳香胺固化剂	改性脂肪胺固化剂	酚醛胺固化剂
表干时间(25 °C)/h	2	1	1.5
实干时间(25 °C)/h	6	2	3
耐盐雾性	1 048 h 起泡	1 608 h 无异常	896 h 起泡
耐湿热	1 200 h 起泡	1 440 h 无异常	846 h 起泡
耐冷凝水	720 h 无异常	720 h 无异常	626 h 起泡
耐温变循环性(5 个循环)	通过	通过	通过
耐热性(168 h, 205 °C)	无异常	无异常	无异常
耐盐水(5% NaCl 溶液, (60±2) °C)	30 d 无异常	30 d 无异常	4 d 起泡
耐酸性(5% H ₂ SO ₄ 溶液, (60±2) °C)	30 d 无异常	30 d 无异常	2 d 起泡
耐碱性(5% NaOH 溶液, (60±2) °C)	30 d 无异常	30 d 无异常	3 d 起泡

由表 9 可以看出: 对比耐热性能、耐盐雾性能和耐介质性能, 改性脂肪胺固化剂和改性芳香胺固化剂性能相当, 但对比干燥性能, 改性脂肪胺固化剂干燥性能更好。最终试验选用了改性脂肪胺固化剂。

2.5 技术指标及检测结果

产品性能指标按 GB/T 50393《钢制石油储罐防腐工程技术标准》和 SH/T 3022《石油化工设备和管道涂料防腐设计标准》制定, 具体结合二者最高标准执行。本产品的技术指标及检测结果见表 10 所列。

由表 10 可以看出, 产品性能符合 GB/T 50393《钢制石油储罐防腐工程技术标准》和 SH/T 3022《石油化工设备和管道涂料防腐设计标准》要求, 其中耐热性和耐盐雾性能明显优于标准要求。

随着环保意识的增强, 对挥发性有机化合物(VOC)的排放限制越来越严格, 石化重防腐领域也需开发低 VOC 或无 VOC 排放的环保型防腐涂料。本产品的固体含量高, VOC 含量低, 具体检测结果见表 11 所列。

表 10 高固体分耐高温酚醛环氧玻璃鳞片增强型防腐涂料性能要求及检测结果

检测项目	标准要求	检测结果
在容器中的状态	易搅拌,均匀无硬块	均匀无硬块
电气强度/(MV·m ⁻¹)	≥25	26
附着力/MPa	≥8	9.5
表干时间((23±2)℃)/h	≤4	1
实干时间((23±2)℃)/h	≤10	4
柔韧性/mm	1	1
耐冲击性/cm	50	50
耐高温高压性(120℃自来水,0.25 MPa,168 h)	不起泡、不生锈、不开裂、不脱落	漆膜无异常
耐汽油性((60±2)℃,720 h)	不起泡、不生锈、不开裂、不脱落	漆膜无异常
耐盐雾性(1 440 h)	不起泡、不生锈、不开裂、不脱落	1 608 h 无异常
耐湿热(1 440 h)	不起泡、不生锈、不开裂、不脱落	漆膜无异常
耐冷凝水(720 h)	不起泡、不生锈、不开裂、不脱落	漆膜无异常
耐温变循环性(5个循环)	通过	通过
耐热性((205±5)℃,168 h)	无起皱、起泡、开裂等现象	220℃漆膜无异常
耐盐水(5%NaCl溶液,(60±2)℃,720 h)	不起泡、不生锈、不开裂、不脱落	漆膜无异常
耐酸性(5%H ₂ SO ₄ 溶液,(60±2)℃,720 h)	不起泡、不生锈、不开裂、不脱落	漆膜无异常
耐碱性(5%NaOH溶液,(60±2)℃,720 h)	不起泡、不生锈、不开裂、不脱落	漆膜无异常

表 11 VOC 和固体含量检测结果

检测项目	标准要求	检测结果
VOC/(g·L ⁻¹)	≤500	204
固体含量((120±2)℃,1 h)/%	≥80	86

由表 11 可以看出,产品的 VOC 含量为 204 g/L,固体含量大于 85%,VOC 含量符合 GB 30981—2020《工业防护涂料中有害物质限量》标准要求,固体含量符合 GB/T 50393《钢制石油储罐防腐工程技术标准》标准要求。

3 结语

1)该产品采用酚醛环氧树脂和环氧树脂,增加了漆膜的柔韧性和致密度,使漆膜具有良好的耐热性和机械性能,添加了改性片状玻璃鳞片类材料,形成具有屏蔽性的酚醛环氧防腐涂料,增加介质通过漆膜的扩散时间,延长腐蚀性介质的扩散路径,从而延缓腐蚀介质对基底金属的腐蚀速率,提高涂层的防腐性和耐热性能。

2)经过硅烷偶联剂改性的玻璃鳞片,形成超强型复合材料体系,提升了涂层耐腐蚀和耐高温性能。获得耐高温、耐酸性的高致密度防腐涂层,具有突出的高温防腐性能,耐 60℃的 5%NaCl 溶液、5%H₂SO₄ 溶液、

5%NaOH 溶液分别可达到 720 h,耐热性为 220℃×168 h,产品性能达到 SH/T 3022《石油化工设备和管道涂料防腐蚀设计标准》和 GB/T 50393《钢制石油储罐防腐工程技术标准》标准要求。

3)采用与环氧树脂匹配性较好的改性脂肪胺固化剂,保证漆膜具有优异的耐高温酸碱防腐性能。

4)该产品固体含量在 85%以上,VOC 含量为 204 g/L,降低了对大气环境的危害,保护了施工人员的身体健康。产品防腐性能优异,应用在石化防腐和高温酸性领域,有效延长了设备的使用时间,减少了涂层的维修次数。

参考文献:

[1] 徐忠苹,韩文礼,张彦军,等.耐高温涂料研究进展[J].全面腐蚀控制,2011,25(7):8-12.
 [2] 方健君,靳美亮,马胜军,等.酚醛环氧耐高温涂料的研制及性能研究[J].涂料工业,2015,45(8):14-20.
 [3] 刘晓东.重防腐涂层环氧玻璃鳞片的防腐性能研究[D].郑州:华北水利水电大学,2016.
 [4] 靳生红,雍涛,王雷,等.一种耐酸耐高温酚醛环氧防腐涂料及其制备方法:CN115651497B[P].2024-02-06.