

无溶剂聚氨酯涂料抗阴极剥离性能研究

报告人：姜 宇

北京碧海舟腐蚀防护工业股份有限公司

Beijing BSS Corrosion Protection Industry Co., Ltd.

1

引言

2

无溶剂聚氨酯涂料
性能

3

涂层阴极剥离机理

4

功能填料对阴极剥
离性能影响

5

不同种类多元醇对
阴极剥离性能影响

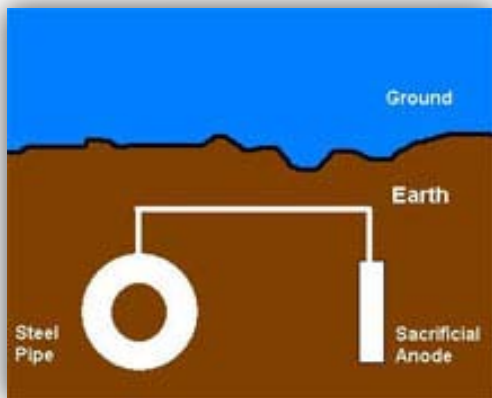
1、引言

- 阴极保护与防腐层联合使用是埋地管道目前最为有效和经济的腐蚀控制方式。
- 对被保护金属施加负电流，通过阴极极化使其电极电位负移至金属氧化还原平衡电位，或金属表面最活泼的电极电位，消除金属表面的电化学不均匀性，从而抑阻金属腐蚀的保护方法称为阴极保护。
- 美国政府联邦规程的法规第39号192部分规定：从1971年7月31日起，所有新建的埋地或浸水输配管线都必须采用防腐层并实施阴极保护，以防止管道外壁腐蚀。

1、引言

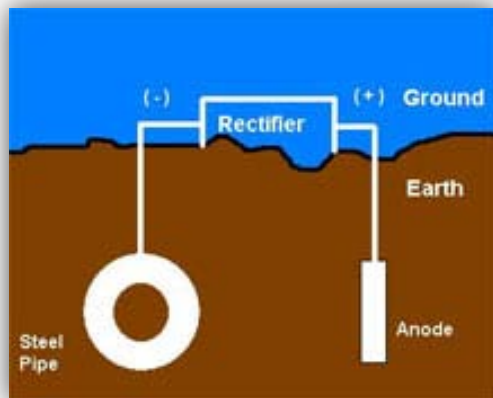
牺牲阳极法

利用活泼的合金与被保护体电性连接，向被保护体提供电流，使得被保护体成为电化学反应的阴极。



外加电流法

利用外部直流电，通过辅助电极向被保护体施加电流，使得被保护体成为电化学反应的阴极。



1、引言

理论应用

从理论上讲，任何体系都可以应用阴极保护技术抑制腐蚀。

实际应用

- 地下管线和储罐
- 船舶
- 海上采油平台
- 水闸和码头
- 钢筋混凝土建筑物

如果防腐涂层连续致密完整时，金属与腐蚀介质完全隔离，也就不会发生腐蚀，但是当运输、安装、运行过程中出现损伤而出现漏点时，腐蚀就会发生；此时发挥阴极保护作用的电流会加速涂层的老化和剥离。

阳极反应

金属为阳极，以离子形式进入溶液

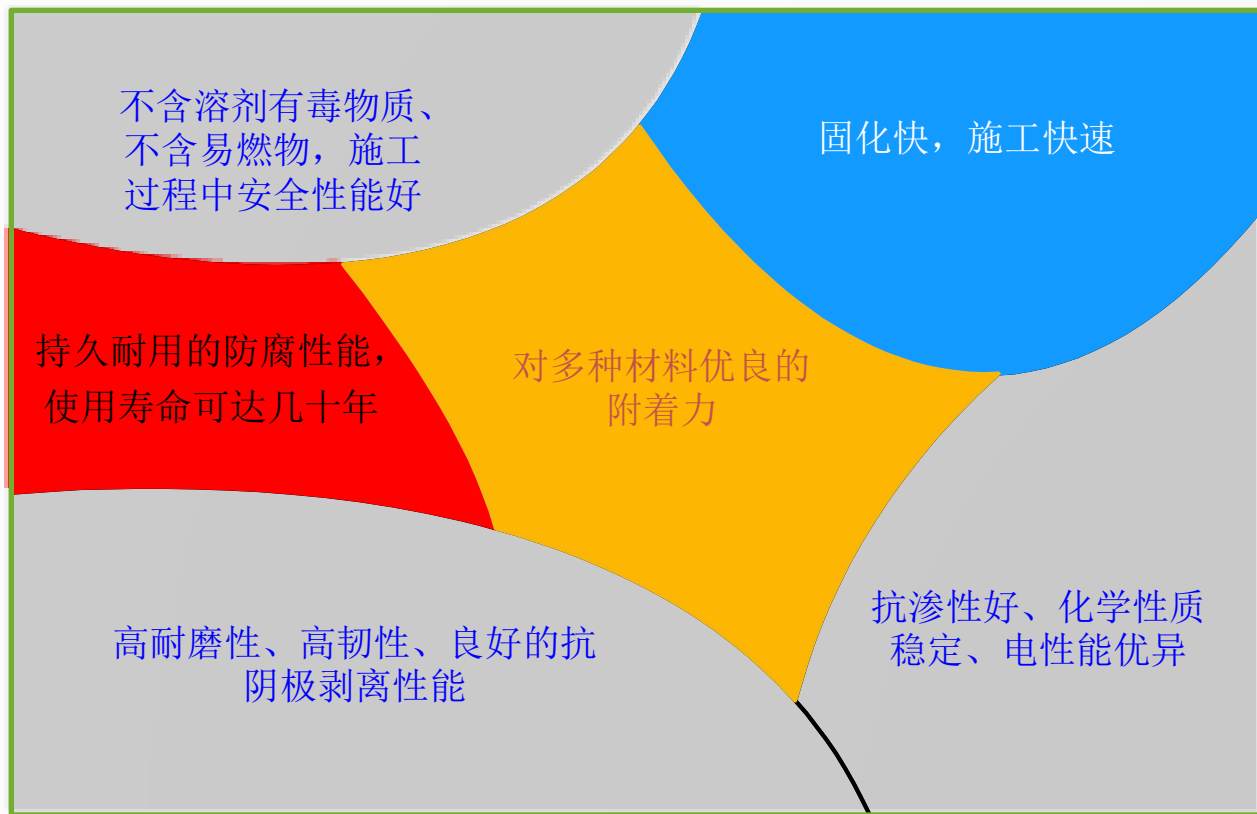
阴极反应

介质中的氧化性物质（氢或氧）得到电子而被还原发生阴极剥离。

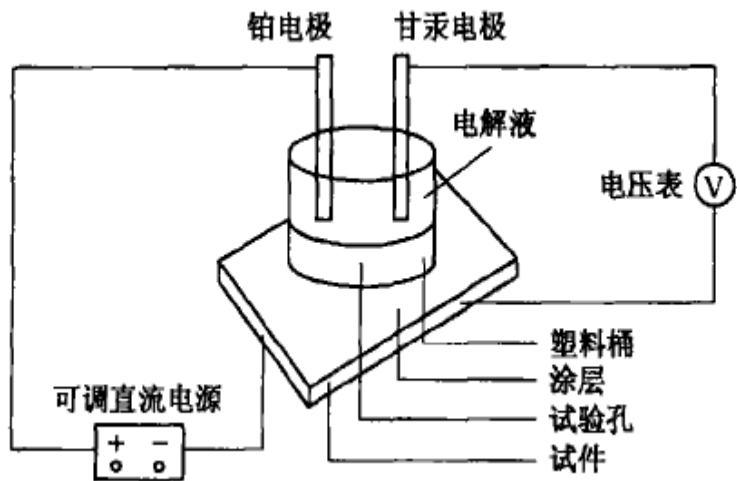
电子迁移

使阴极反应与阳极反应相互联系，腐蚀反应不断发生而连续进行。

2、无溶剂聚氨酯涂料性能



3、涂层阴极剥离机理



阴极剥离试验按照《埋地钢质管道聚乙烯防腐层技术标准》SY/T0413-2002附录B规定的基本方法进行，实验装置及原理见【左图】所示，实验在恒温干燥箱中进行，辅助电极为213型铂电极，参比电极为饱和甘汞电极。

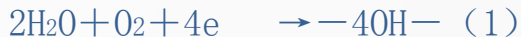
3、涂层阴极剥离机理

序号	1	2	3
参考标准	CSAZ245.20	CSAZ245.20	CSAZ245.20
试板标准	100mm×100mm×6mm	100mm×100mm×6mm	100mm×100mm×6mm
涂膜厚度	300– 500μm	300– 500μm	300– 500μm
漏点尺寸	Ø 3.2mm	Ø 3.2mm	Ø 3.2mm
容器	Ø 72mmPVC圆筒	Ø 72mmPVC圆筒	Ø 72mmPVC圆筒
电解液	3%氯化钠溶液	3%氯化钠溶液	3%氯化钠溶液
阳极电极	232型铂电极	232型铂电极	232型铂电极
参比电极	饱和甘汞电极	饱和甘汞电极	饱和甘汞电极
电源、电压	外加直流电源 3.5V	外加直流电源 1.5V	外加直流电源 1.5V
温度	烤箱 65±3℃	烤箱 65±3℃	室温
时间	24小时	48小时	28天

3、涂层阴极剥离机理

当环境中的水、氧、离子等渗入涂层后，在阴极保护条件下的有机涂层会逐渐丧失其屏障保护作用，表现为涂层起泡或开裂，这一现象被称作涂层的阴极剥离。在阴极保护条件下，

阴极主要发生如下两个反应：



阴极剥离的机理非常复杂，并随涂装体系不同而变化。在国外，人们认为导致有机涂层阴极剥离主要影响因素有：漏点附近的液体与土壤之间的物质流动、氢气的析出、涂层的厚度；碱性环境的产生，即氧气的还原/氢气的析出；极化度或保护电压大小、电流密度和分布状态、环境温度。

3、涂层阴极剥离机理

INTERNAL
FACTORS

- 防腐涂层与基材的粘结性能不好，抗渗透性较差。
- 涂层施加前已存在于钢基表面的氧化膜(厚度为几个nm)及该膜与有机涂层界面在阴极极化条件下发生变化而导致剥离。
- 防腐涂层受到外界人为或机械损伤，使涂层失去连续完整性，外界的水分、氧气及其他的腐蚀性介质的进入，导致漆膜产生阴极剥离。

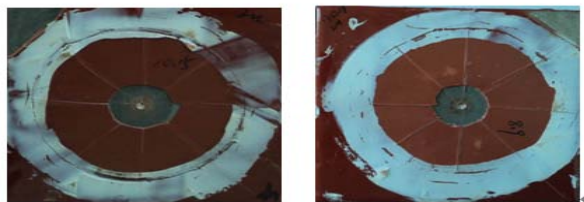
EXTERNAL
FACTORS

- 涂层和金属界面之间，发生阴极反应产生大量的OH⁻，这也是导致阴极剥离产生的主要原因。
- 随着阴极反应的进行，OH⁻的浓度不断上升，使漆膜与金属底材的粘合力丧失，同时也会降解金属表面的金属氧化物，导致涂层剥离。
- 阴极反应发生后为了保持电荷守恒，金属阳离子迁移到金属/涂层界面和OH⁻结合形成的碱性氢氧化物在金属表面积累发生体积膨胀，导致涂层剥离。
- 金属界面高PH值水溶液使涂层发生位移引起剥离。

4、功能性填料对阴极剥离性能的影响

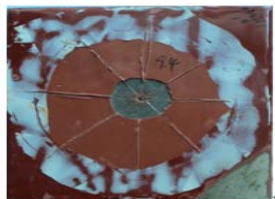


4、功能性填料对阴极剥离性能的影响



(a)

(b)



(c)

a 图为未添加片状功能填料的无溶剂聚氨酯涂料阴极剥离图片

b 图为添加玻璃鳞片的无溶剂聚氨酯涂料阴极剥离图片

c 图为片状云母粉的无溶剂聚氨酯涂料阴极剥离图片

片状填料

a图试样阴极剥离为10.15 mm，b图试样阴极剥离为8.9 mm，c图试样阴极剥离为9.4 mm，在无溶剂聚氨酯涂料中添加片状功能填料后可以在一定程度上改善涂层的抗阴极剥离性能，添加玻璃鳞片的涂层抗阴极剥离性能优于添加云母鳞片的涂层抗阴极剥离性能【玻璃鳞片与片状云母粉在树脂中添加比例相同】。

4、功能性填料对阴极剥离性能的影响

原因分析

涂层发生阴极剥离的一个重要影响因素就是氧气、水分等到达漆膜/基材接触面的难易程度，这与涂层的致密性有着密切的关联。从图中的实验结果我们也可以看出，在涂料中添加片状填料，提高了漆膜的致密性，也就极大的降低了外界腐蚀性介质到达漆膜/基材接触面的能力，进而使涂层具有相对较好的抗阴极剥离性能。

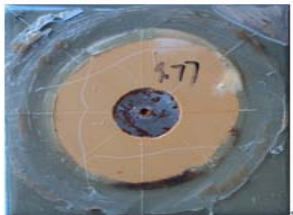
添加玻璃鳞片的涂料比添加云母鳞片的涂料抗阴极剥离效果更好，其原因可能与两者的结构有关，玻璃鳞片的平均粒径大于云母鳞片的平均粒径，那么介质在通过含有玻璃鳞片的涂层时的路径更长，时间也更久，对涂层的抗阴极剥离性能促进作用也就更好。

阴极剥离发生过程中产生大量的 OH^- ，使漆膜处于一个碱性环境，玻璃鳞片与云母鳞片相比具有相对更为稳定的化学结构，更好的耐介质性能等，这也可能是其具有比云母鳞片更好阴极剥离性能的原因。

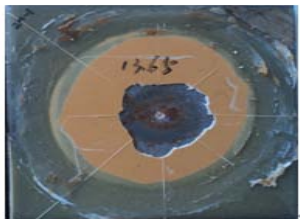
4、功能性填料对阴极剥离性能的影响



(a)



(b)



(c)

磷酸锌

从图中可以看出，a图试样阴极剥离为10.21mm，b图试样阴极剥离为9.77 mm，c图试样阴极剥离为13.65mm，在无溶剂聚氨酯涂料中添加磷酸锌对涂层的抗阴极剥离性能作用不大，且随着添加量的增加，其抗阴极剥离性能甚至呈现降低趋势。

a 图为未添加磷酸锌的无溶剂聚氨酯涂料阴极剥离图片

b 图为磷酸锌添加量为15%的无溶剂聚氨酯涂料阴极剥离图片

c 图为磷酸锌添加量为30%的无溶剂聚氨酯涂料阴极剥离图片

4、功能性填料对阴极剥离性能的影响

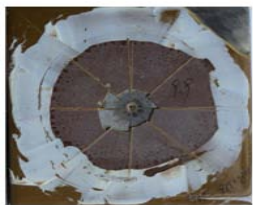
原因分析

管道防腐往往是涂层与阴极保护协同发挥作用，在涂层缺陷处发生阴极剥离时，由于氧的还原使局部呈现强碱性。

磷酸锌等防锈颜料在酸性或者偏碱性的条件下都会溶解，这样就会导致涂层屏蔽作用和附着力的降低。

磷酸锌的加入虽然在一定程度上缓冲PH值，但是随着磷酸锌的消耗，减弱了涂层的屏蔽性能，加速了外界腐蚀性介质在涂层中的扩散，对整个涂层的抗阴极剥离性能不能起到一个很好的促进作用。

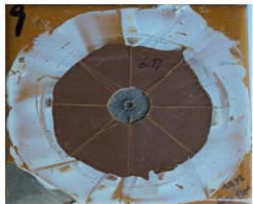
4、功能性填料对阴极剥离性能的影响



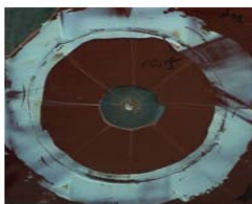
(a)



(b)



(c)



(d)

a 图为V205的添加量为10%时无溶剂聚氨酯涂料阴极剥离图片

b 图为V205的添加量为15%时无溶剂聚氨酯涂料阴极剥离图片

c 图为V205的添加量为20%时无溶剂聚氨酯涂料阴极剥离图片

d 图为未添加V205的无溶剂聚氨酯涂料阴极剥离图片

五氧化二钒

从图中可以看出，a图试样阴极剥离为9.9 mm，b图试样阴极剥离为8.15 mm，c图试样阴极剥离为6.77mm，d图试样阴极剥离为10.15mm，在无溶剂聚氨酯涂料中添加V205可以很好的改善涂层的抗阴极剥离性能，随着添加量的增加，抗阴极剥离性能呈上升趋势，当添加量为20%时，已呈现一个较优值，继续添加仍可以提高抗阴极剥离能力，但是综合考虑其应用性能不佳。

4、功能性填料对阴极剥离性能的影响

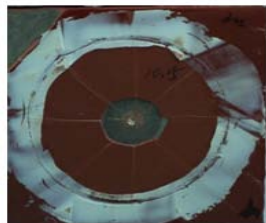
原因分析

V_2O_5 是一种两性氧化物，偏酸性，微溶于水，易形成较稳定的胶体溶液，极易溶于碱，在较弱的碱性条件下既可生成钒酸盐，可以与基材金属形成络合物，提高涂层与金属基材的结合力，也可以阻止腐蚀性介质在涂层中的渗透，这也就很好的解释其对涂层抗阴极剥离性能的促进作用。

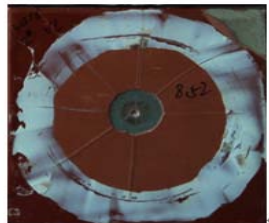
外界环境中的水分、氧气等介质通过涂层时， V_2O_5 可以与其中的水分反应生成一种稳定的凝胶，隔绝了外界空气中水分的进入，还可以与阴极反应过程中生成的OH⁻反应，降低发生阴极剥离处漆膜的PH值，同时与基材生成一种钒酸盐络合物，增强漆膜与基材的粘结性能。

实验发现，要想使涂层具有较好的抗阴极剥离性能，在涂料中 V_2O_5 的添加量往往较多，由于 V_2O_5 的价格相对较高，且具有一定的毒性，不太适合在涂料中大量应用。

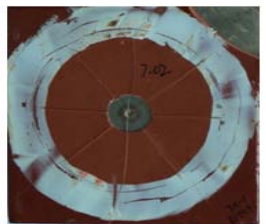
4、功能性填料对阴极剥离性能的影响



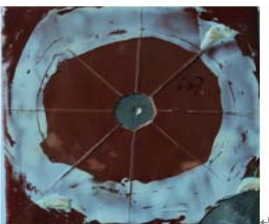
(a)



(b)



(c)



(d)

a 图为未

离图片

b 图为功能填料A的添加量为10%时无溶剂聚氨酯涂料阴极剥离
图片

c 图为功能填料A的添加量为20%时无溶剂聚氨酯涂料阴极剥离
图片

d 图为功能填料A的添加量为30%时无溶剂聚氨酯涂料阴极剥离
图片

功能填料A

从图中可以看出，a图试样阴极剥离为10.15 mm，b图试样阴极剥离为8.52 mm，c图试样阴极剥离为7.02 mm，d图试样阴极剥离为6.27 mm，在无溶剂聚氨酯涂料中添加功能性填料A可以很好的改善涂层的抗阴极剥离性能，随着添加量的增加，抗阴极剥离性能呈上升趋势，当添加量为30%时，已呈现一个较佳值。

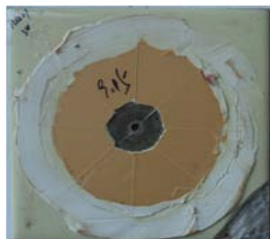
4、功能性填料对阴极剥离性能的影响

原因分析

添加填料A，可以提高涂层与基材的附着力，也可以改善涂层的耐碱性能，进而提高涂层的阴极剥离性能。

填料A本身为一种环保型填料，不存在任何污染或危害，在提高涂层抗阴极剥离性能方面有着广阔的发展前景。

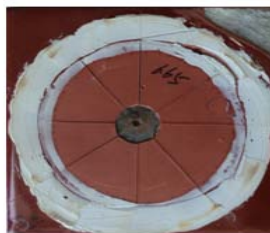
5、不同种类多元醇对阴极剥离性能的影响



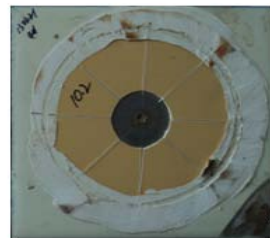
(a)



(b)



(c)



(d)

不同种类多元醇

从图中可以看出，不同的多元醇树脂对无溶剂聚氨酯涂料阴极剥离性能有着重要的影响；其中a图试样阴极剥离为9.15mm，b图试样阴极剥离为7.27mm，c图试样阴极剥离为6.65mm，d图试样阴极剥离为10.2mm，四个涂料配方颜基比相同，添加的颜填料也基本一致，唯一不同之处在于a、d选用了不同羟基含量的聚酯多元醇；b、c选用了不同羟基含量的聚醚多元醇。

a 多元醇组分为聚酯多元醇A时无溶剂聚氨酯涂料阴极剥离图片

b 多元醇组分为聚醚多元醇B时无溶剂聚氨酯涂料阴极剥离图片

c 多元醇组分为聚醚多元醇C时无溶剂聚氨酯涂料阴极剥离图片

d 多元醇组分为聚酯多元醇D时无溶剂聚氨酯涂料阴极剥离图片

5、不同种类多元醇对阴极剥离性能的影响

原因分析

图中b、c配方的抗阴极剥离性能明显优于a、d配方，其原因可能与多元醇的种类有着直接关系，聚醚多元醇的主链中含有醚键，大分子主链比较柔软，因此制的的聚氨酯涂料的漆膜比较柔软，弹性较好，耐水解性较好；聚酯多元醇主链中含有酯键，极性大，漆膜强度高，耐热性及耐候性较好，但耐碱性及耐水性较差。

阴极剥离发生的根本原因是阴极反应过程中产生的大量OH⁻，使涂层处于一个PH较高的环境中，由聚酯多元醇制备的无溶剂涂料由于其耐水解、耐碱性较差，漆膜会发生一定程度的水解，影响涂层的阴极剥离性能，同由聚醚多元醇制备的无溶剂聚氨酯涂层相比抗阴极剥离性能相对较差。

5、不同种类多元醇对阴极剥离性能的影响

原因

同类型多元醇制备的无溶剂涂料抗阴极剥离性能，由于多元醇的羟基含量不同，也有着较大的差异。a配方的阴极剥离性能优于d配方，c配方的阴极剥离性能优于b配方。这是因为a、c的羟值含量分别高于d、b的羟值含量，羟值含量越高制备的无溶剂聚氨酯涂膜的交联密度也就越高，涂层的致密度也就越好。

一般说来在阴极保护测试中，腐蚀介质到达金属表面的途径主要有两种形式，一种是从径向通过扩散作用直接透过有机涂膜，到达金属基材，另一种途径是通过阴极剥离实验时所钻孔处涂层与金属基材的结合面侵蚀，可见当涂膜具有相对较高的交联密度时，腐蚀性介质从径向扩散作用透过有机漆膜到达金属基材的难度就会增加，涂膜的抗阴极剥离性能也就会出现相应的提高。

感谢您耐心倾听，请多提宝贵意见！

