



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102424739 A

(43) 申请公布日 2012. 04. 25

(21) 申请号 201110363348. 3

(22) 申请日 2011. 11. 16

(71) 申请人 中国石油大学(北京)

地址 102249 北京市昌平区府学路 18 号

(72) 发明人 董玉华 马丽琴 周琼 胡银春

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 丁香兰

(51) Int. Cl.

C09D 163/02 (2006. 01)

C09D 161/10 (2006. 01)

C09D 5/08 (2006. 01)

C09D 7/12 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 7 页

(54) 发明名称

具有离子阻隔性和选择性的耐热防腐涂层及其制备方法

(57) 摘要

本发明是关于一种具有离子阻隔性和选择性的耐热防腐涂层及其制备方法,所述耐热防腐涂层在金属材料特别是钢质材料防腐中的用途,以及相应的金属材料的防腐处理方法。本发明的防腐涂层包括阴离子选择性层和阳离子选择性层,其中所述阴、阳离子选择性层可为包含层片状无机材料插层的基体材料的膜层;所述层片状无机材料的 Zeta 电位在 $-50\text{mV} \sim 50\text{mV}$,所述基体材料为环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸树脂或聚酰胺类聚合物材料等具有防腐作用的聚合物。本发明的防腐涂层可用于埋地管道、海洋平台、海底管道、轮船等氯离子含量较高的腐蚀环境中钢质材料的防腐涂层,具有良好防腐性能。

1. 一种离子阻隔性和选择性耐热防腐涂层组合物,该组合物包括:
能形成阴离子选择性层的层间带正电荷的层片状无机材料与基体材料;以及
能形成阳离子选择性层的层间带负电荷的层片状无机材料与基体材料。
2. 一种离子阻隔性和选择性耐热防腐涂层,该涂层包括:
阴离子选择性层,所述阴离子选择性层由层间带正电荷的层片状无机材料与基体材料形成;以及
阳离子选择性层,所述阳离子选择性层由层间带负电荷的层片状无机材料与基体材料形成。
3. 根据权利要求2所述的耐热防腐涂层,其中,所述层间带正电荷的层片状无机材料的电动电位为大于0和小于等于50mV;层间带负电荷的层片状无机材料的电动电位为小于0和大于等于-50mV。
4. 根据权利要求2所述的耐热防腐涂层,其中,所述基体材料为环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸树脂或聚酰胺类聚合物材料。
5. 根据权利要求2所述的耐热防腐涂层,其中,所述层间带负电荷的层片状无机材料为蒙脱土或经改性处理后的蒙脱土;层间带正电荷的层片状无机材料为水滑石或经改性处理后的水滑石。
6. 根据权利要求2所述的耐热防腐涂层,其中,所述阴离子选择性层的厚度为100~200 μ m,所述阳离子选择性层的厚度为100~200 μ m。
7. 一种制备权利要求2~6任一项所述的离子阻隔性和选择性耐热防腐涂层的方法,该方法包括:
将层间带正电荷的层片状无机材料插层第一基体材料后,再与第一固化剂混合均匀,涂布,形成阴离子选择性层;然后,将层间带负电荷的层片状无机材料插层第二基体材料后,再与第二固化剂混合均匀,涂布,形成阳离子选择性层,其中在阴离子选择性层上涂布阳离子选择性层。
8. 权利要求2~6任一项所述的耐热防腐涂层在金属材料防腐中的用途。
9. 一种金属材料的防腐处理方法,该方法包括:在金属材料的表面形成权利要求2~6任一项所述的离子阻隔性和选择性耐热防腐涂层。

具有离子阻隔性和选择性的耐热防腐涂层及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及防腐处理领域,特别涉及用于形成具有离子阻隔性和选择性的耐热防腐涂层及其制备方法,所述防腐涂层可用于金属材料特别是钢质材料的耐热防腐中,以及相应的金属材料的防腐处理方法。

背景技术

[0002] 金属材料在服役过程中不可避免地会受到周围环境的影响而发生腐蚀。防止金属材料腐蚀常用方法有电化学保护、涂层或膜防护以及缓蚀剂防护等。其中有机涂层或膜防腐由于简单、施工方便等特点成为金属防腐最常用的方法之一。常用有机涂层或膜对金属的防护作用主要是通过物理屏蔽作用来完成的。由于高分子材料固有的特性,导致有机涂层或膜中必然存在一些气孔、微裂纹等结构缺陷,从而容易成为腐蚀介质穿过涂层或膜进入到金属基体表面的通道,引起金属基体的腐蚀。通过往涂层或膜中添加防腐填料、增加涂层或膜厚度或者调整施工工艺等方法虽然在一定程度上可以延缓金属发生腐蚀,但是不能从根本上解决金属腐蚀的问题。

[0003] 二十世纪七十年代末, N. Sato 发现耐蚀金属的腐蚀沉积膜具有离子选择性,沉积膜朝向环境的外层和朝向金属的内层分别具有阳离子选择性和阴离子选择性,类似于半导体的 P-N 结特性,这种双极膜朝外阻止了外界离子如氯离子的侵入,向内阻止了金属阳离子向外迁移,并促进形成致密的无水氧化物内层,促使金属产生钝化,对金属起到保护作用 (N. Sato. Toward a More Fundamental Understanding of Corrosion Processes. *Corrosion*, 1989, Vol. 45 (5) :354 ~ 368)。随后的研究产生了钝化的双极膜机理 (Bipolar Mechanism of Passivity)。

[0004] 厦门大学的王周成等人依据上述金属钝化概念,在原理和技术上结合钝化膜和有机涂层或膜的特性,制备了掺杂离子交换树脂的离子选择性涂层或膜 (参见:王周成等. A3 钢在离子选择性涂层或膜下的腐蚀电化学行为,《厦门大学学报 (自然科学版)》,1997, 36 (1) :388-393 ;王周成等,不同离子交换体对碳钢在有机涂层或膜下的腐蚀行为的影响,《材料保护》,2001, 34 (10) :9-10 ;王周成,离子选择性酚醛涂层或膜对碳钢防腐性能的研究,《材料保护》,1998, 31 (3) :1-3)。J. G Wang 等研究发现质子酸掺杂聚苯胺具有阴离子交换的特点 (J. G. Wang, Anion exchange nature of emeraldine base (EB) polyaniline (PAn) and a revisit of the EB formula, *Synth. Met.* 132 (2002) 49-52)。将环氧树脂和聚苯胺共混的涂层或膜做底漆,混有阳离子交换树脂的环氧树脂涂层或膜做面漆得到的双极性涂层或膜,其防腐性能优于单一的阳离子选择性涂层或膜和阴离子选择性涂层或膜 (J. G. Wang, Ch. C. Torardi, M. W. Duch, Polyaniline-related ion-barrier anticorrosion coatings I. Ionic permeability of polyaniline, cationic, and bipolar films, *Synth. Met.* 157 (2007) 846-850 ;J. G. Wang, Ch. C. Torardi, M. W. Duch, Polyaniline-related ion-barrier anticorrosion coatings II. Protection behavior of polyaniline, cationic, and bipolar films, *Synth. Met.* 157 (2007) 851-854)。但是,上述涂层或膜中的

荷电粒子采用的是微米级的离子交换树脂,体积较大,使得其与基体接触界面处易出现缺陷,形成“针孔”,同时离子交换树脂具有很强的吸水性,对于涂层或膜来说这是一个致命的缺陷。

[0005] CN101463200A 把本身带有一定电荷的纳米级微粒或经过处理后带有电荷的纳米粒子作为填料加入到成膜物质中,得到具有离子选择性的双极性纳米涂层或膜,具有较好的防腐效果。该涂层是通过内外两层膜具有离子选择性的作用来实现防腐功能的。

[0006] 层状无机物由于其具有独特的层状结构优势,与聚合物复合表现出的优越的机械性能、热性能和尺寸稳定性受到了人们的关注。根据层状无机物的类型,环氧树脂/层状无机物纳米复合材料具有两大类:以蒙脱土(MMT)为代表的-环氧树脂/阳离子型层状无机物复合材料,以水滑石(LDH)为代表的环氧树脂/阴离子型层状无机物复合材料。

[0007] 蒙脱土是一类天然的层状硅酸盐类矿物质,主要特性是比表面积大,水分和其他有机分子容易使其膨胀,导致层间距增大。蒙脱土整个结构片层包含三个亚层,在两层硅氧四面体亚层中间夹含一铝氧八面体亚层,硅氧四面体与铝氧八面体之间共用氧原子,部分晶格中的 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 或 Si^{4+} 被 Al^{3+} 同晶置换,因而晶层带负电荷。过剩的负电荷靠游离于层间的 Na^+ 、 Ca^{2+} 来维持电荷平衡,因此片层表面容易吸附金属阳离子。交换后的蒙脱土呈亲油性,并且蒙脱土层间的距离增大。

[0008] 水滑石的组成为: $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 。 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 在其骨架上有序占据在 OH^- 离子密堆积的八面体位置中,形成二维带过剩正电荷的氢氧化物单元层,此单元层被结合水分子的 CO_3^{2-} 离子层隔开并达到电荷平衡。当骨架中 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 分别被其他同价金属阳离子部分或全部同晶取代,或层间 CO_3^{2-} 被其他阴离子交换的水滑石均称为类水滑石,化学通式为: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n}, mH_2O]$ 。式中 M^{2+} 、 M^{3+} 分别为二价和三价的金属阳离子,A为不同价数的阴离子,X为 $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ 元素摩尔比,m为层间结合水分子数。水滑石具有层间阴离子可交换性、骨架阳离子同晶取代性以及热降解性等特点,是一种多功能高分子材料改性助剂。与蒙脱土相似,水滑石也是一种二维层状材料,差别在于它是阴离子型层状材料,所以同样可以通过离子交换来改变水滑石的层间结构,从而进行有机改性。

[0009] 相关研究表明,MMT或LDH加入到聚合物中能显著提高涂层的阻隔作用,降低涂层的吸水性,提高聚合物涂层的防腐效果(M. R. Bagherzadeh, F. Mahdavi, Preparation of epoxy-clay nanocomposite and investigation on its anti-corrosive behavior in epoxy coating. Prog. Org. Coat., 2007, 60(2):117-120; Fazhi Zhang et al. Fabrication of oriented layered double hydroxide films by spin coating and their use in corrosion protection, Chemical Engineering Journal 141(2008)362-367; R. G. Buchheit, H. Guan. Active corrosion protection and corrosion sensing in chromate-free organic coatings, Prog. Org. Coat. 2003, 47(6):174-182; 孙劭, LDHs 薄膜的旋涂法制备及其防腐蚀性能研究,北京化工大学硕士学位论文,2007)。

[0010] 但是上述相关涂层的防腐作用有的是利用离子选择性来完成的,有的是利用填料的阻隔作用来完成的。本发明与上述涂层的不同之处在于所制备的涂层既具有离子选择性又具有层片状阻隔作用,所以其防腐效果在一定程度上有了更大的提高。

发明内容

[0011] 本发明的目的在于提供一种涂层,它不仅具有离子选择性,同时由于填料的层片状物理形貌特征,该涂层对于有害物质的渗透还具有物理阻隔作用。

[0012] 首先,本发明提供了一种离子阻隔性和选择性耐热防腐涂层组合物,该组合物包括:

[0013] 能形成阴离子选择性层的层间带正电荷的层片状无机材料与基体材料;以及

[0014] 能形成阳离子选择性层的层间带负电荷的层片状无机材料与基体材料。

[0015] 其次,本发明还提供了一种离子阻隔性和选择性耐热防腐涂层,该涂层包括:

[0016] 阴离子选择性层,所述阴离子选择性层由层间带正电荷的层片状无机材料与基体材料形成;以及

[0017] 阳离子选择性层,所述阳离子选择性层由层间带负电荷的层片状无机材料与基体材料形成。

[0018] 在本发明的一具体实施方案中,所述层间带正电荷的层片状无机材料的电动电位(Zeta 电位)大于 0 和小于等于 50mV;层间带负电荷的层片状无机材料的电动电位(Zeta 电位)小于 0 和大于等于 -50mV。

[0019] 在本发明的一具体实施方案中,其中,所述基体材料为环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸树脂或聚酰胺类聚合物材料。

[0020] 在本发明的一具体实施方案中,其中,所述层间带负电荷的层片状无机材料为蒙脱土或经改性处理后的蒙脱土;层间带正电荷的层片状无机材料为水滑石或经改性处理后的水滑石。

[0021] 在本发明的一具体实施方案中,其中,所述阴离子选择性层的厚度为 100 ~ 200 μm ,所述阳离子选择性层的厚度为 100 ~ 200 μm 。

[0022] 本发明还提供了一种制备离子阻隔性和选择性耐热防腐涂层的方法,该方法包括:

[0023] 将层间带正电荷的层片状无机材料插层第一基体材料后,再与第一固化剂混合均匀,涂布,形成阴离子选择性层;然后,将层间带负电荷的层片状无机材料插层第二基体材料后,再与第二固化剂混合均匀,涂布,形成阳离子选择性层,其中在阴离子选择性层上涂布阳离子选择性层。

[0024] 本发明还提供了上述耐热防腐涂层在金属材料防腐中的用途。

[0025] 本发明还提供了一种金属材料的防腐处理方法,该方法包括:在金属材料的表面形成上述的离子阻隔性和选择性耐热防腐涂层。

[0026] 本发明借鉴了金属钝化的双极性理论,制备了一种具有离子阻隔作用的耐热防腐涂层。本发明的涂层,可用于金属材料尤其是钢质材料的防腐,适用于埋地管道、海洋平台、海底管道、轮船等氯离子含量较高的腐蚀环境以及油井管等高温服役环境中金属材料的防腐。本发明的防腐涂层具有离子选择性和阻隔作用,相对于现有技术中的离子交换树脂双极膜而言,本发明中采用层片状无机材料作为带电粒子,能够避免出现现有技术中离子交换树脂双极膜与基体界面处的“针孔”缺陷,且本发明的防腐涂层不具有离子交换树脂的强吸水性,可有效地进一步阻止腐蚀性介质的渗入,并且,本发明的防腐涂层,制备工艺简便,应用性能好。

附图说明

- [0027] 图 1 为普通环氧涂层在 90℃ 5%氯化钠溶液中浸泡不同时间的阻抗 - 频率图；
- [0028] 图 2a 为单一的阳离子选择性涂层在 90℃ 5%氯化钠溶液中浸泡不同时间的阻抗 - 频率图；
- [0029] 图 2b 为单一的阴离子选择性涂层在 90℃ 5%氯化钠溶液中浸泡不同时间的阻抗 - 频率图；
- [0030] 图 3 为本发明实施例 1 中的涂层在 90℃ 5%氯化钠溶液中浸泡不同时间的阻抗 - 频率图；
- [0031] 图 4 为普通环氧涂层在 90℃ 5%氯化钠溶液中浸泡后期与金属接触界面的微观形貌和能谱分析；
- [0032] 图 5 为本发明实施例 1 中的涂层在 90℃ 5%氯化钠溶液中浸泡后期与金属接触界面的微观形貌和能谱分析；
- [0033] 图 6 为本发明实施例 1 中所用层片状无机材料插层环氧树脂后制备的阴离子选择性膜、阳离子选择性膜的膜电位图；
- [0034] 图 7 为普通环氧涂层在 90℃ 5%盐酸溶液中浸泡不同时间的阻抗 - 频率图；
- [0035] 图 8a 为单一的阳离子选择性涂层在 90℃ 5%盐酸溶液中浸泡不同时间的阻抗 - 频率图；
- [0036] 图 8b 为单一的阴离子选择性涂层在 90℃ 5%盐酸溶液中浸泡不同时间的阻抗 - 频率图；
- [0037] 图 9 为本发明实施例 2 中的涂层在 90℃ 5%盐酸溶液中浸泡不同时间的阻抗 - 频率图；
- [0038] 图 10a 为环氧清漆涂层在高温高压釜内模拟实际工况后涂层界面微观形貌和能谱分析；
- [0039] 图 10b 为阳离子选择性涂层在高温高压釜内模拟实际工况后涂层界面微观形貌和能谱分析；
- [0040] 图 10c 为阴离子选择性涂层在高温高压釜内模拟实际工况后涂层界面微观形貌和能谱分析；
- [0041] 图 10d 为本发明实施例 3 中的涂层在高温高压釜内模拟实际工况后涂层界面微观形貌和能谱分析。

具体实施方式

- [0042] 首先,本发明提供了一种离子阻隔性和选择性耐热防腐涂层组合物,该组合物包括:
- [0043] 能形成阴离子选择性层的层间带正电荷的层片状无机材料与基体材料;以及
- [0044] 能形成阳离子选择性层的层间带负电荷的层片状无机材料与基体材料。
- [0045] 其次,本发明还提供了一种离子阻隔性和选择性耐热防腐涂层,该涂层包括:
- [0046] 阴离子选择性层,所述阴离子选择性层由层间带正电荷的层片状无机材料与基体材料形成;以及
- [0047] 阳离子选择性层,所述阳离子选择性层由层间带负电荷的层片状无机材料与基体

材料形成。

[0048] 根据本发明的具体实施方案,所述基体材料可以是具有防腐作用的聚合物,其中,所述基体材料为环氧树脂、酚醛树脂、丙烯酸树脂或聚酰胺类聚合物材料;所述层间带负电荷的层片状无机材料为蒙脱土或经改性处理后的蒙脱土;层间带正电荷的层片状无机材料为水滑石或经改性处理后的水滑石。这些无机层片状材料具有纳米级的小尺寸,经过改性后不吸水,较微米级离子交换树脂粒子具有优越性。

[0049] 在本发明的一具体实施方案中,所述具有阻隔作用的耐热防腐涂层中的阳离子选择性层为经过改性处理的蒙脱土插层到环氧树脂/酚醛树脂中后形成的膜层,所述阴离子选择性层为经过改性处理的水滑石插层到环氧树脂/酚醛树脂中形成的膜层。

[0050] 本发明中,所述纳米级在所述领域中通常是指 0.1 ~ 100nm。

[0051] 根据本发明的具体实施方案,所述带正电荷的层片状物质的电动电位(Zeta 电位,指剪切面的电位,是表征胶体分散系稳定性的重要指标)大于 0 和小于等于 50mV,所述带负电荷的层片状物质的 Zeta 电位为小于 0 和大于等于 -50mV。

[0052] 根据本发明的具体实施方案,在将本发明的耐热防腐涂层用于金属材料的防腐处理时,所述阴离子选择性层的厚度为 100 ~ 200 μm ,所述阳离子选择性层的厚度为 100 ~ 200 μm ,整体涂层的厚度通常可控制在 200 ~ 400 μm ,即可达到良好的防腐效果。通常,在普通程度的腐蚀环境中,本发明所制备的普通级的防腐涂层厚度可以为 200 ~ 300 μm 或更小,其中单层阴、阳离子选择性层的厚度可为 100 μm 左右或更小;在腐蚀程度比较严重的环境中,本发明的防腐涂层可制作成加强级,加强级防腐涂层整体厚度 300 ~ 400 μm ,其中单层阴、阳离子选择性层厚度 \leq 200 μm 。

[0053] 本发明还提供了一种制备离子阻隔性和选择性耐热防腐涂层的方法,该方法包括:

[0054] 将层间带正电荷的层片状无机材料插层第一基体材料后,再与第一固化剂混合均匀,涂布,形成阴离子选择性层;然后,将层间带负电荷的层片状无机材料插层第二基体材料后,再与第二固化剂混合均匀,涂布,形成阳离子选择性层,其中在阴离子选择性层上涂布阳离子选择性层。

[0055] 本发明还提供了上述耐热防腐涂层在金属材料防腐中的用途。

[0056] 本发明还提供了一种金属材料的防腐处理方法,该方法包括:在金属材料的表面形成上述的离子阻隔性和选择性耐热防腐涂层。

[0057] 蒙脱土是一类天然的层状硅酸盐类矿物质,主要特性是比表面积大,水分和其他有机分子容易使其膨胀,导致层间距增大。蒙脱土整个结构片层包含三个亚层,在两层硅氧四面体亚层中间夹含一铝氧八面体亚层,硅氧四面体与铝氧八面体之间共用氧原子,部分晶格中的 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 或 Si^{4+} 被 Al^{3+} 同晶置换,因而晶层带负电荷。过剩的负电荷靠游离于层间的 Na^+ 、 Ca^{2+} 来维持电荷平衡,因此片层表面容易吸附金属阳离子。交换后的蒙脱土呈亲油性,并且蒙脱土层间的距离增大。

[0058] 层状双氢氧化物(LDHs, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 是一种天然的矿物质和层间带正电荷的阴离子层状材料,由矿物质 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 派生而来。其结构由 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 中性层堆叠而成,位于层上的一部分 Mg^{2+} 可被半径相似的 Al^{3+} 同晶取代,使得层间带正电荷。

[0059] 无论是蒙脱土类层片状材料或水滑石类,可以直接插层到基体材料中制成复合材

料,也可以通过改性处理后插层到基体材料中制成复合材料,具有较好的综合性能。

[0060] 以下通过具体实施例进一步具体说明本发明的技术及特点,旨在帮助阅读者更好地理解本发明的技术实质和所能产生的有益效果,不能理解为对本发明实施范围的限定。本发明中,除特别注明外,所述比例和含量均为重量比例和含量。

[0061] 实施例 1

[0062] 本实施例 1 中,是在钢质管道外涂布制作本发明的防腐涂层,具体过程包括:

[0063] 水滑石的改性:取 10gMg-Al-LDH,溶于 300ml 沸腾(除 CO₂)的液体中(去离子水:乙醇=1:1,体积百分比),然后转移至三口烧瓶中;在水浴 80℃ 磁力搅拌下,加入 0.1M 的偏钒酸钠溶液 100ml,于回流温度下搅拌反应 2 小时,然后用 0.1M 氢氧化钠溶液调节使得溶液 pH = 8.4,随后让反应产物于室温自然冷却,离心分离,用乙醇和水混合液(体积百分比 1:1)清洗 3 次,80℃ 真空干燥 24 小时,研磨过 200 目筛。经测量,所得到粉末的 Zeta 电位为 12mV。

[0064] 将相当于树脂质量百分比为 3% 的改性水滑石粉末加入到双酚 A 型环氧树脂/酚醛树脂(E51/F51)(质量百分比为 6:4)的混合物中,在 80℃ 下快速搅拌 2 小时得到树脂/水滑石混合物溶液,备用。

[0065] 采用行星球磨机将固化剂偏苯三酸酐 TMA 与稀释剂 1,2-环己二醇二缩水甘油醚按照 1:0.5 质量比例球磨混合,备用。将上述插层后的树脂基体与稀释后的固化剂按照 1:0.3 的质量百分比研磨均匀,得到涂料,立即手工涂覆于已清洁(除锈、除油)的钢质管道外表面,80℃/4h+150℃/1h+180℃/4h 高温固化后即得阴离子选择性层,厚度均为 150 μm。

[0066] 蒙脱土的改性:称取 10gMMT 分散于 300ml 去离子水中形成悬浮液,室温搅拌使其均匀分散;将相当于蒙脱土阳离子交换容量为 110meq/100g 的改性剂硝酸钙粉末加入到上述溶液中,在 80℃ 水浴中,恒温搅拌 3 小时。搅拌均匀后,将上述溶液倒入 500ml 的丙酮溶液中,在室温下搅拌半小时,自然冷却,离心分离,用乙醇和水混合液(体积百分比 1:1)清洗 3 次,80℃ 真空干燥 24 小时,研磨过 200 目筛,制得改性的蒙脱土。经测量,所得到的粉末的 Zeta 电位为 -20mV。

[0067] 相当于树脂质量百分比为 3% 的改性蒙脱土加入到双酚 A 型环氧树脂/酚醛树脂(E51/F51)混合物中(质量百分比为 6:4),在 80℃ 下快速搅拌 2 小时得到树脂/蒙脱土混合物溶液,备用。

[0068] 采用行星球磨机将固化剂偏苯三酸酐 TMA 与稀释剂 1,2-环己二醇二缩水甘油醚按照 1:0.5 质量比例球磨混合,备用。将插层后的树脂与稀释后的固化剂按照 1:0.3 的质量百分比研磨均匀,得到涂料,立即手工涂覆于上述已固化的阴离子选择性层外,待固化后即得阴阳型离子选择性涂层或膜(即内层为阴离子选择性层,外层为阳离子选择性层),涂层或膜总厚度约 300 μm。

[0069] 从而,在钢质管道外形成本发明的具有离子阻隔性和选择性的耐热防腐涂层或膜。

[0070] 本发明中还采用电化学阻抗谱(EIS)方法对该阴阳型离子选择性涂层或膜的防腐性能进行了测试,电化学阻抗谱采用 CHI660C 电化学工作站,在开路电位下测定,测试频率为 100kHz ~ 0.01Hz,幅值为 20mV。测试系统为三电极系统,试样为工作电极,饱和甘汞

电极为参比电极,碳棒为辅助电极,电解液为 5%氯化钠溶液,在 90°C 下测试。以普通环氧涂层或膜(厚度约 300 μm)作对照。为保证电解液浓度恒定,每天更换电解池中的电解液。测试结果请参见图 1、图 2a、图 2b 和图 3。其中,图 1 显示普通环氧涂层不同浸泡时间的阻抗-频率关系,图 2a 和图 2b 为单一的阳离子选择性涂层和阴离子选择性涂层不同浸泡时间的阻抗-频率关系,图 3 为本发明的阴阳型离子选择性涂层不同浸泡时间的阻抗-频率关系。从结果可以看出,普通环氧涂层随时间的延长其阻抗值迅速下降,单一的离子选择性涂层的防腐效果好于普通的环氧涂层,其中阳离子选择性涂层的防腐效果好于阴离子型的。而本发明的阴阳型离子选择性涂层随时间变化其阻抗值几乎不变,具有良好的防腐性能。

[0071] 将浸泡后期的涂层或膜从溶液中取出,进行机械剥离,利用扫描电镜(SEM)观察与金属接触界面处的微观形貌。图 4 显示普通环氧涂层的微观形貌和能谱分析,可以发现涂层或膜表面出现 Na^+ 和 Cl^- ,说明腐蚀介质已经通过涂层或膜到达金属表面,涂层或膜失去了阻隔作用。图 5 为本发明的耐热涂层浸泡后期的涂层或膜横截面微观形貌,可以发现涂层或膜表面没有 Na^+ 和 Cl^- ,说明该涂层具有同时阻隔阴阳离子渗透进入涂层的功能,具有较好的防腐效果。

[0072] 本实施例 1 中同时还使用所述的阴、阳离子选择性层的配比在聚四氟乙烯板上分别涂布制备阴离子选择性膜、阳离子选择性膜,膜厚度分别约为 100 μm ,对其进行膜电位测试,并与环氧树脂膜进行对比。测试结果如图 6 所示。在本发明的离子选择性膜内部由于存在固定电荷,会使得溶液中的带有异号电荷的可移动离子通过,而排斥带相同电荷的离子。当离子选择性膜的两侧有不同浓度的相同电解质时,在离子选择性膜的界面处就会产生膜电位。对于阴离子选择性膜,在其内部固定电荷为阳离子,因此该膜使得溶液中的可移动阴离子通过,而排斥阳离子,膜电位为正;阳离子选择性膜情况相反,膜电位为负。

[0073] 实施例 2

[0074] 本实施例 2 的涂层制备方法与实施例 1 一样,只是电解质溶液改为 90°C 5%盐酸溶液,其余测试条件一样。

[0075] 测试结果请参见图 7、图 8a、图 8b 和图 9。图 7 显示普通环氧涂层不同浸泡时间的阻抗-频率关系;图 8a 和图 8b 为单一的阳离子选择性涂层和阴离子选择性涂层不同浸泡时间的阻抗-频率关系;图 9 为本发明的阴阳极性离子选择性涂层不同浸泡时间时的阻抗-频率关系。可以发现普通环氧涂层随时间的延长其阻抗值迅速下降,单一的离子选择性涂层的防腐效果好于普通的环氧涂层,其中阳离子选择性涂层的防腐效果好于阴离子型;而本发明的涂层在浸泡过程中阻抗下降缓慢,在浸泡后期阻抗值仍然高于 $10^{10}\ \Omega$,具有较好的耐酸性介质的性能。

[0076] 实施例 3

[0077] 本实施例 3 的涂层的制备方法与实施例 1 一样,在高温高压釜里考察了模拟工况条件下涂层的防腐性能。试验条件为:釜内温度 135°C,腐蚀介质为 5%氯化钾溶液,釜内总压 2MPa, H_2S 气体分压 0.4MPa, CO_2 分压 1.6MPa,利用高纯氮气除氧,试验时间 5 天。

[0078] 利用扫描电镜和能谱对腐蚀产物进行形貌观察及成分分析,测试结果参见图 10a-10d。图中 SEM 图显示下层为紧挨金属的一面,上层为直接接触腐蚀介质的一面。纯环氧涂层浸泡后发生严重溶胀,涂层失效;阳离子选择性涂层与金属界面处只有钾离子没有

氯离子；阴离子选择性涂层与金属界面处只有氯离子没有钾离子；本发明的阴阳极性离子选择性涂层与金属界面处既没有氯离子也没有钾离子，证实了本发明中的涂层具有双向选择的能力。

[0079] 将本发明的实施例结果和现有技术的结果对比发现，本发明的实施例考察的是高温酸性或中性溶液对涂层的破坏作用，而现有技术一般都是考察常温中性溶液对涂层的影响，因此本发明的结果表明该涂层具有较好的耐高温性和耐介质腐蚀性。

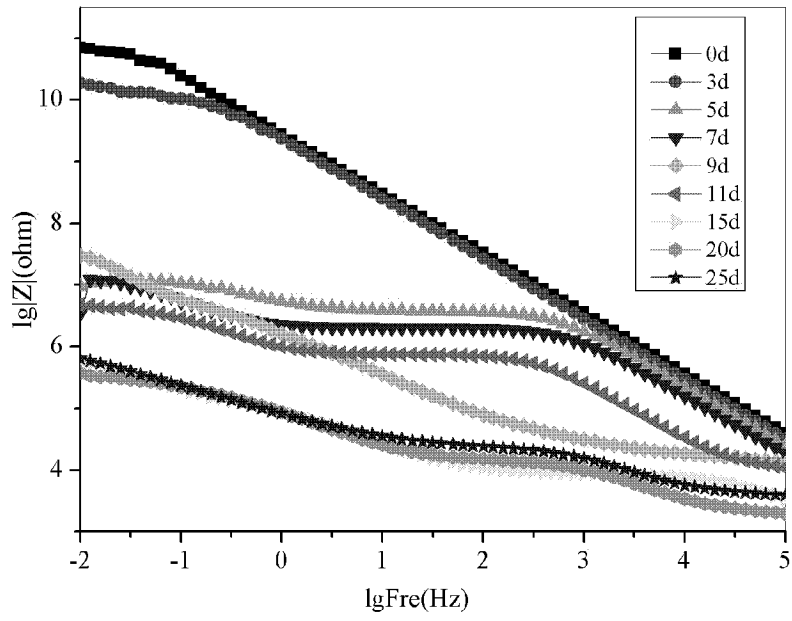


图 1

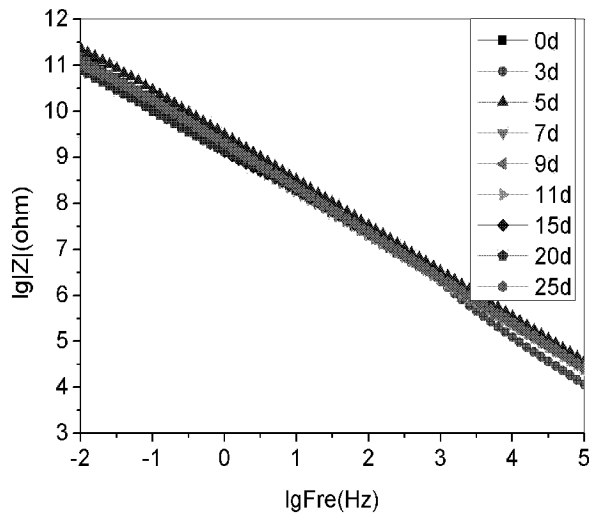


图 2a

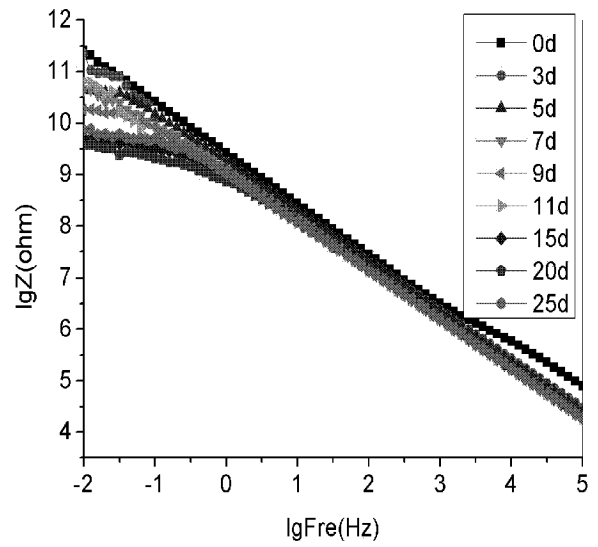


图 2b

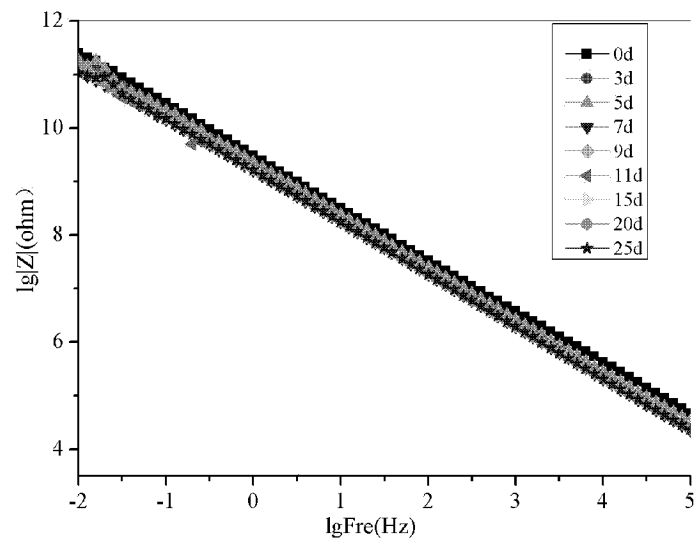


图 3

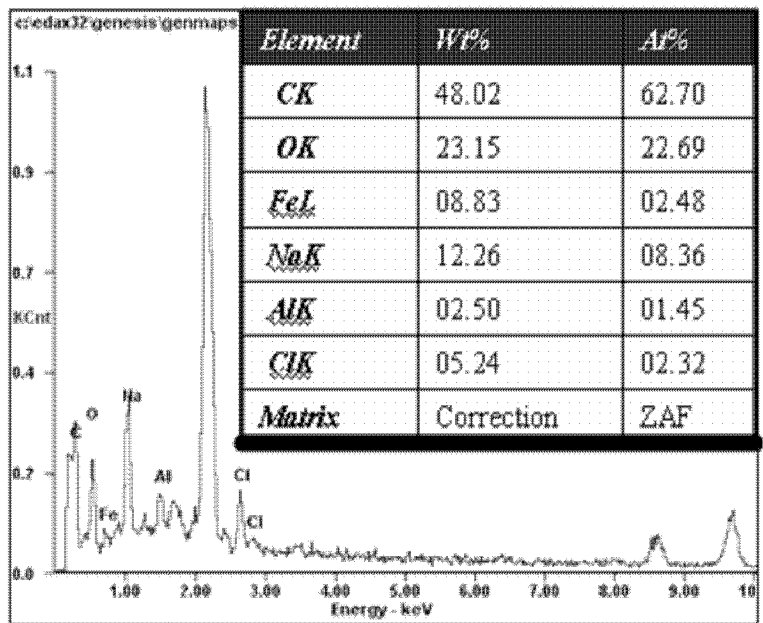
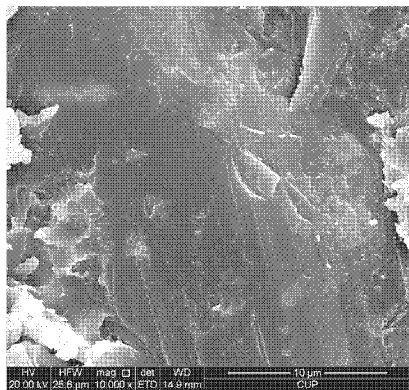


图 4

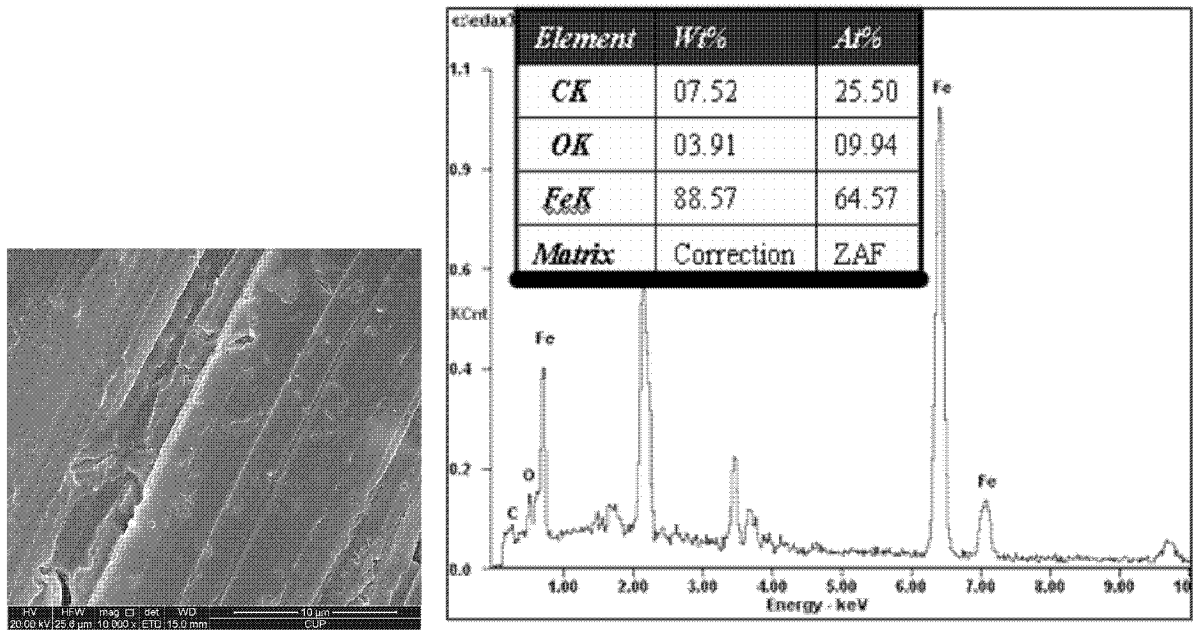


图 5

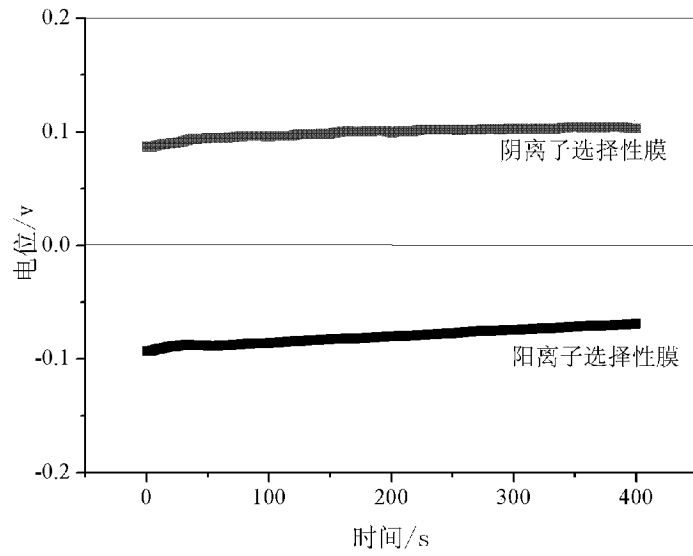


图 6

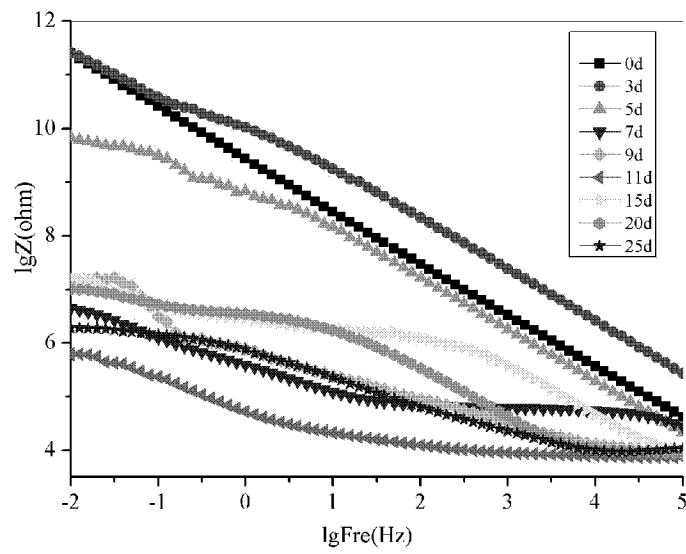


图 7

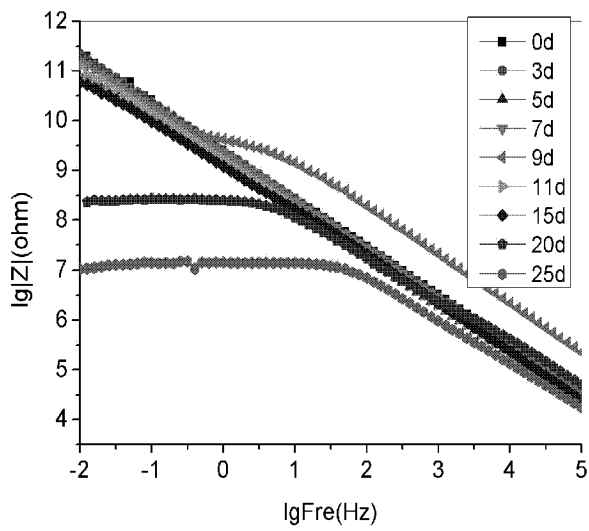


图 8a

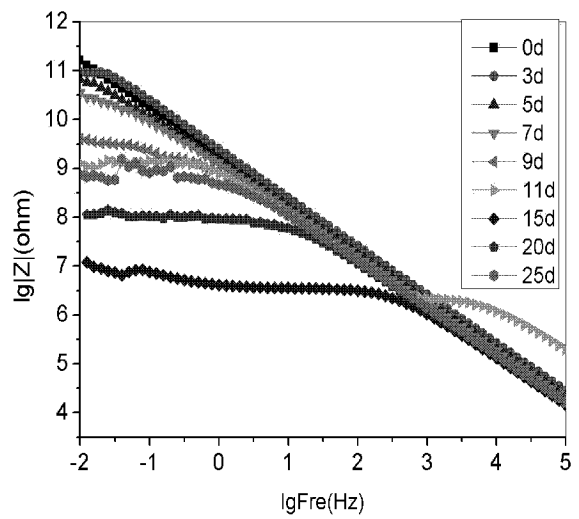


图 8b

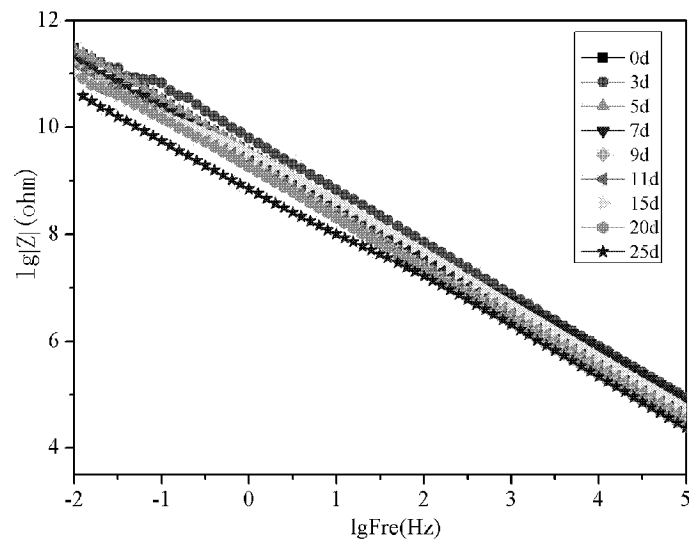


图 9

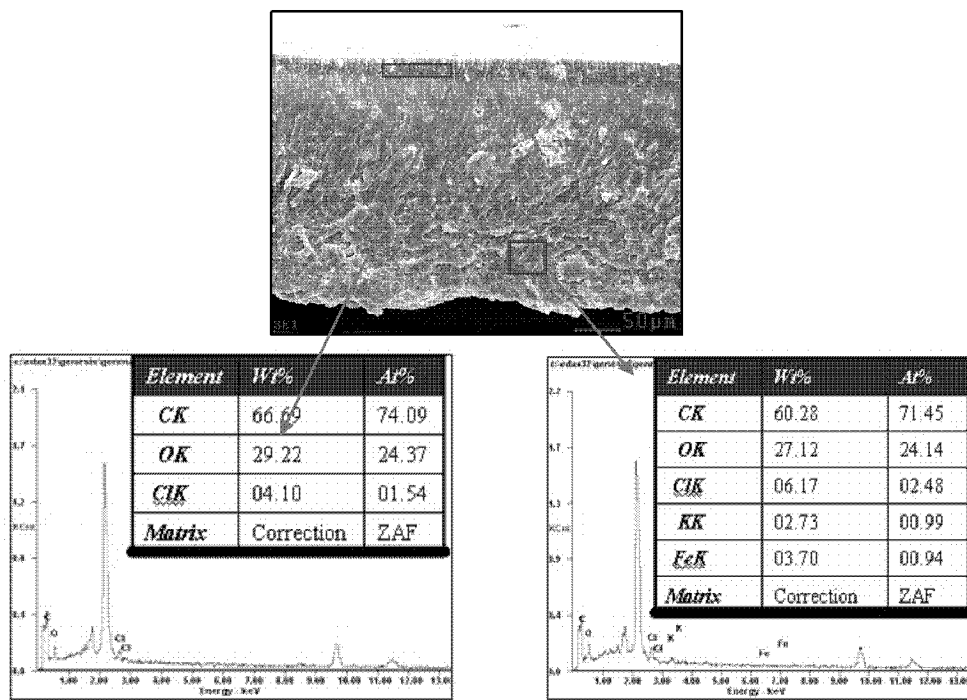


图 10a

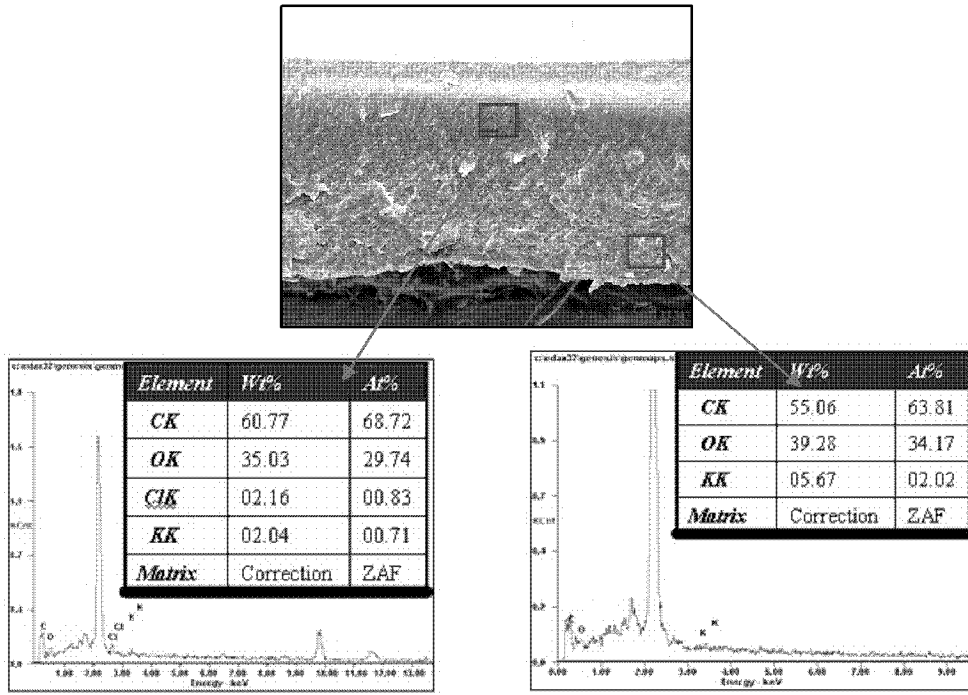


图 10b

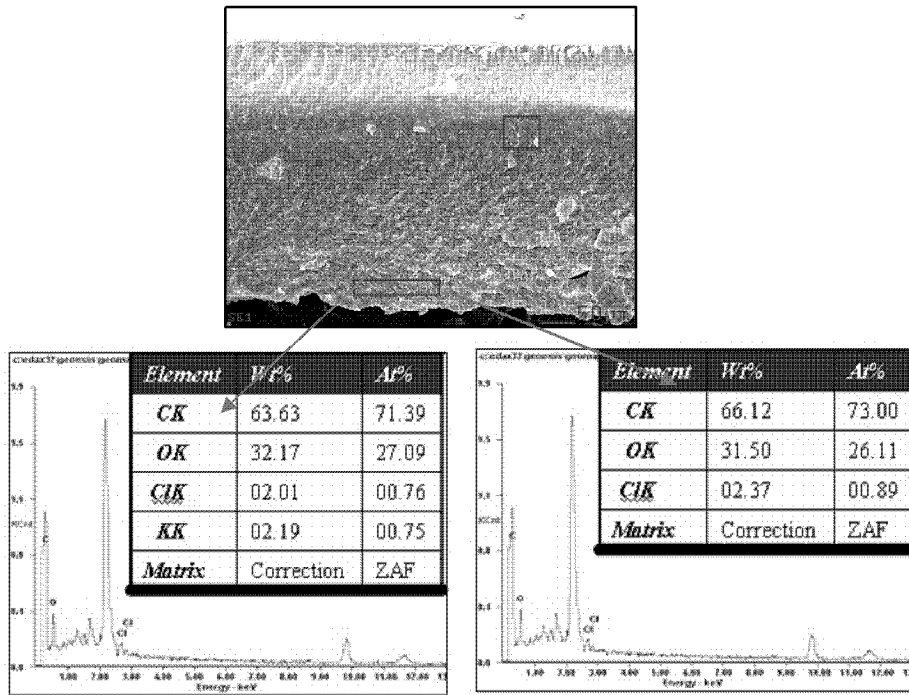


图 10c

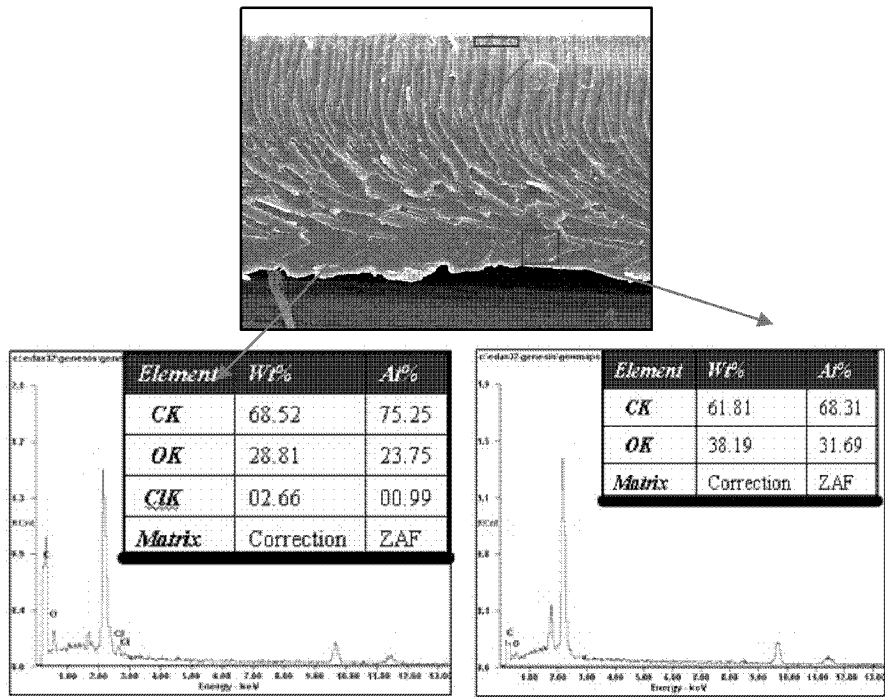


图 10d