

文章编号: 1004-5309(2024)-0026-07

DOI: 10.3969/j.issn.1004-5309.2024.01.04

可用于油气管道防护的火安全聚酰亚胺复合涂层研究

邱水来¹, 李云涛¹, 宋磊^{2*}, 张来斌¹

(1. 中国石油大学(北京)安全与海洋工程学院, 北京, 102249; 2. 中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室, 合肥, 230026)

摘要: 研究了一种可用于油气管道防护的聚酰亚胺基防护涂层, 在合成聚酰亚胺涂层的基础上, 通过引入聚磷腈功能化氮化硼来增强涂层的力学强度、热稳定性、耐磨性以及防火性能。实验结果表明: 引入功能填料的聚酰亚胺防护涂层的拉伸强度高达 114.9 MPa, 其初始分解温度超过 500 °C, 残炭产率高达 65 wt%, 相比于固有涂层, 复合涂层的热释放速率峰值大幅降低, 摩擦表征测试证实了涂层表面的耐磨损性明显提升。该综合性能优异的多功能聚酰亚胺复合涂层可应用在油气管道安全防护工程领域。

关键词: 聚酰亚胺; 聚磷腈; 氮化硼; 安全防护; 复合涂层

中图分类号: X9; X932

文献标志码: A

0 引言

油气管道在不同的服役条件下面临诸多挑战, 在油气井高温高压环境下, 管道的损坏、侵蚀和开裂情况更加严重, 因而对于运输管道的防护显得至关重要^[1,2]。其中, 防护涂层的使用是一种高效的应对措施。各种有机涂层广泛用于钢材的防护, 例如广泛使用的环氧、聚苯硫醚、聚酯、沥青等涂料, 但这些涂层材料均存在一定的缺陷, 如附着性差、不耐高温、强度有限、脆性大。制备综合性能优越的防护涂层仍面临诸多挑战^[3-5]。作为最有前景的工程塑料之一, 聚酰亚胺(PI)具有化学稳定性高、耐高低温、耐腐蚀性和电绝缘性的优点。另外, 它具有耐磨自润滑的性能, 是制备耐磨涂层的优质材料, 其防火性能优越, 达到 UL-94 V0 级别, 且发烟率低^[6-8]。为了满足工业化应用的实际需求, 进一步提升 PI 防护涂层的耐温、防火以及耐磨等性能, 在聚合物基体中

引入功能性填料通常是有效的^[9,10]。常见的功能填料包括石墨烯、碳纳米管、氮化硼和金属材料^[11-13]。

六方氮化硼(h-BN)是一种结构类似于石墨烯六边形的陶瓷材料。其耐高温和润滑特性, 是提高 PI 涂层综合性能的理想选择^[14,15]。然而, h-BN 与聚合物基体之间的分散性差和弱界面相互作用限制了 h-BN 的增强效果^[16,17]。解决上述问题的常见方法是对 h-BN 进行表面改性, 提高其在聚合物基体中的分散性和与基体的相容性^[17,18]。聚磷腈已被证明其特殊的 P-N 单元及有机无机杂化型结构有助于改善材料的界面作用^[19]。

本研究首先采用聚磷腈对 h-BN 进行预处理得到聚磷腈(PZM)功能化 BN 纳米片(BN@PZM), PI 纳米复合涂层由聚酰胺酸(PAA)(PI 前体)和 BN@PZM 填料制备而成, 所得 PI 复合涂层具有高的拉伸强度和储能模量, 且其耐热性、耐磨性以及防火性能均表现优异。

收稿日期: 2023-10-02; **修改日期:** 2023-11-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(51806247); 中国石油大学(北京)科研基金(2462024QNXZ001); 安徽省自然科学基金(2108085QE211)

作者简介: 邱水来, 中国石油大学(北京)副教授, 研究方向为油气安全工程材料。

通讯作者: 宋磊, E-mail: leisong@ustc.edu.cn

1 实验材料及方法

1.1 实验原料

氮化硼粉末, 4,4'-二氨基二苯醚(ODA), 均苯四甲酸二酐(PDMA)和六氯环三磷腈(HCCP), 三乙胺(TEA), 氢氧化钠(NaOH)及其他化学品购自阿拉丁工业有限公司(中国), 无需进一步纯化即可使用。

1.2 样品制备

1.2.1 羟基功能化氮化硼的制备

采用高能量球磨方法, 将 2.0 g BN 粉末与 0.1 g NaOH 置于装有钢球的不锈钢罐中混合均匀放入球磨机中, 球磨混合过程持续 4 h, 转速为 1 400 转/分。随后将由此产生的固体混合物在空气条件下放入管式炉中。系统温度上升到 900 °C, 升温速率为 10 °C/min, 保温过程为 2 h。管式炉冷却到室温后, 收集固体粉末并进行清洗, 所得样品标记为 OBN。

1.2.2 聚磷腈功能化氮化硼的制备

使用超声辅助的方法将 BN 纳米片分散在乙腈(0.5 mg/mL, 500 mL)中。然后将 140 mg ODA 和一定量 TEA 加入悬浮液中充分搅拌均匀, 随后在 30 min 内将 75 mg HCCP 与 5 mL 乙腈的混合溶液滴加到反应体系中。将混合物在室温下超声搅拌 2 h, 随后加热至 75 °C 保持温度并持续搅拌 24 h。反应完成后离心收集得到 BN-PZM 纳米片, 置于真空干燥箱中在 60 °C 下干燥 6 h。按照聚磷腈在 BN 表面包覆层的占比分别命名为 BN@PZM-30、BN@PZM-40、BN@PZM-50、BN@PZM-60。

1.2.3 聚酰亚胺复合涂层的制备

图 1 展示了 PI 膜制备工艺的合成路线。为制备 PI 复合涂层, 选择了 3 wt% 的固定填充物为 BN 或 BN@PZM。在 8.615 g ODA 和 82 g DMAC 的溶液中, 室温下按一定比例加入 6.3 g BN 或 BN@PZM, 机械搅拌 4 h, 在 2 h 内分批加入 ODA 相当量的 PMDA 9.385 g, 然后继续反应 2 h。将得到的 PAA 复合溶液置于真空烘箱中去除气泡。最后, 将溶液涂在干净的玻璃基板上, 在烘箱中以 2 °C/min 的速率从室温上升到 350 °C, 在 350 °C 下进行 1 h 的热亚胺化得到 PI/BN@PZM 复合涂层。采用类似的方法, 分别制备了纯 PI 涂层和 PI/BN、PI/BN@PZM 复合涂层。

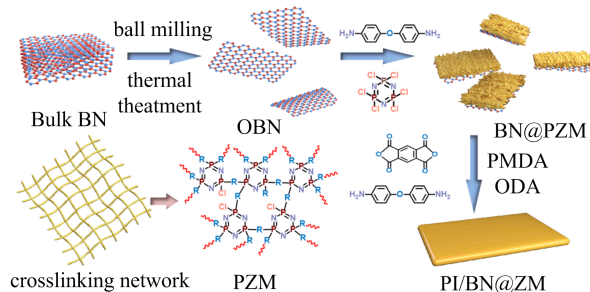


图 1 BN@PZM 以及 PI 复合涂层制备合成路线

Fig. 1 The synthesis route of BN@PZM and PI composite coating

1.3 样品性能表征

傅里叶变换红外(FTIR)光谱利用 Nicolet 6700 光谱仪(Nicolet Instrument Co., USA)测试表征; X 射线衍射(XRD)通过使用 X 射线衍射仪(Rigaku Co., Japan)测试表征; X 射线光电子能谱(XPS)通过 VG ESCALAB MK-II 电子能谱仪(V. G. Scientific Ltd., UK)测试表征; 热重分析(TGA)通过使用 Q5000 热分析仪(TA Instruments Inc., USA)在氮气气氛下从 50 °C 升温至 800 °C 进行测试, 加热速率为 20 °C/min; 微型燃烧量热计(MCC)(The Govmark Organization, Farmingdale, NY)对 PI 复合材料的燃烧性能进行测试评价; 磨损面通过三维激光扫描显微镜(LSM)(Keyence, model VK-X100)进行表征。

2 结果与讨论

2.1 BN@PZM 的结构表征

从图 2(a)红外光谱的结果可以看出, 相比于纯 BN 和 OBN, 表面生长有聚磷腈的 BN@PZM 出现分别对应于 P=N 以及 ODA 中 C=C 的特征吸收峰。BN 具有高度的热稳定性, 并且由于表面不稳定杂质的去除, 在接近 588 °C 时开始损失少量质量。800 °C 时的残炭率为 95 wt% (图 2(b))。BN@PZM 在 200 °C~800 °C 之间表现出多级质量损失, 残炭率高于 80% 但仍低于纯 BN 的残炭率。随着其表面 PZM 的含量的增加, BN@PZM 的残炭率有所上升, 归因于聚磷腈良好的成炭效果。图 2(c)显示了 BN 和 BN@PZM 的 XRD 图谱, 所有样品的 XRD 图谱在 26.8°、41.7°、50.2° 和 55.2° 处出现多个衍射峰, 分别对应于(0 0 2)、(1 0 0)、(1 0 2)和(0 0 4)晶面, 表明聚磷腈的功能化未改变 BN 的有序结构。利用 XPS 以进一步研究 BN@PZM 的化

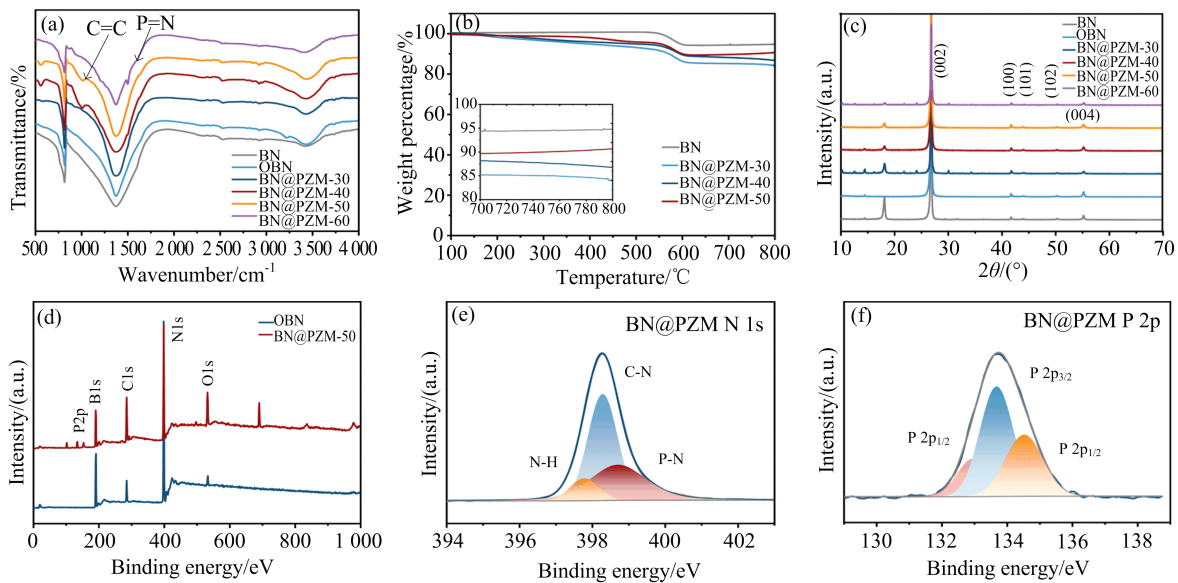


图 2 BN@PZM 的(a)红外光谱;(b)热重;(c)XRD;(d)XPS 总谱;XPS 高分辨率(e)N 1s 和(f)P 2p 谱

Fig. 2 (a) IR spectrum, (b) TGA, (c) XRD, (d) XPS spectra, XPS high resolution

(e) N 1s and (f) P 2p spectra of BN@PZM

学成分和价态,从图 2(e)的测量光谱中,可以清楚地识别出 C、O、P、N、B 元素的信号,这证实了聚磷腈成功地覆盖在 OBN 纳米片上。图 2(e~f)分别描绘 BN@PZM 的 N 1s 和 P 2p 的高分辨率 XPS 谱。其解卷积高分辨率 N 1s 谱中的分峰分别对应于 P-N、C-N 以及 N-H 键。BN@PZM 的高分辨率 P 2p 谱可以分为三个峰,分别归因于 P 2p_{1/2} 以及 P 2p_{3/2}。

2.2 PI 复合涂层的热性能和防火性能

通过氮气条件下的 TGA 分析研究了 BN@PZM 对 PI 复合材料热性能的影响。从图 3(a)可以看出,所有 PI 复合材料都具有单阶段降解过程,表现出与纯 PI 相似的分解行为。与纯 PI 相比,PI/BN@PZM 样品的初始分解温度($T_{-5\%}$)略有增加。此外,由于 BN@PZM 纳米杂化物优异的热稳定性,随着 PZM 负载量的增加,它们在 800 °C 下的残炭量逐渐增加。PI/BN@PZM-60 的炭产率最高,超过 65 wt%。此外,从 DTG 曲线可以观察到图 3(b)中,与纯 PI 相比,随着 BN@PZM 负载量的增加,复合涂层的最大质量损失率转向较低的值,这意味着 PI 复合涂层的热稳定性得到改善。

通过 MCC 试验评价聚合物复合材料的防火性能。图 3(c)和图 3(d)显示了 PI 复合材料的热释放速率(HRR)和总热释放率(THR)与时间的关系曲线。纯 PI 易于燃烧,并显示出较高的热释放速率

峰值(PHRR)和 THR 值,分别为 58.7 W/g 和 5.8 kJ/g。含有 3 wt% BN 的 PI 的 PHRR 和 THR 值分别显著降低了 28.3% 和 10.3%。而在 PI 中添加 3 wt% 的 BN@PZM-50 进一步显著降低了 PHRR 和 THR 值,分别降低了 62.9% 和 70.6%。此外,与纯 PI 相比,PI/BN@PZM-40 的 PHRR 和 THR 值分别降低了 74.9% 和 29.3%。表明 PI 复合涂层的热释放随着 BN@PZM 中 PZM 负载量的变化会有阈值,其中 PZM 占比 50% 的复合涂层表现优异。PI/BN@PZM 复合涂层防火性的显著改善可归因于聚磷腈和 BN 之间的协同效应。聚磷腈在燃烧过程中促进成炭,而 BN 由于良好的导热性能,有助于促进燃烧过程中聚合物基体的传热,并结合其固有的物理屏障效应,从而显著提升燃烧过程中的热传递。

2.3 PI 复合涂层的力学性能

BN 的层状结构与石墨烯和蒙脱石的层状结构相似,可以通过纳米层-聚合物界面传递载荷来显著提高材料的机械性能。使用 DMA 评估机械性能以确认引入 BN@PZM 后性能得到增强。如图 4(a),随着 PI 基体中 PZM 负载量的增加,PI 复合涂层的储能模量在整个温度范围内呈现逐渐上升的趋势。通过拉伸强度-应变曲线可以看出,纯 PI 涂层的拉伸强度为 83.5 MPa,单独添加 BN 后拉伸强度的提升有限,添加有 BN@PZM 的 PI 复合涂层强度提

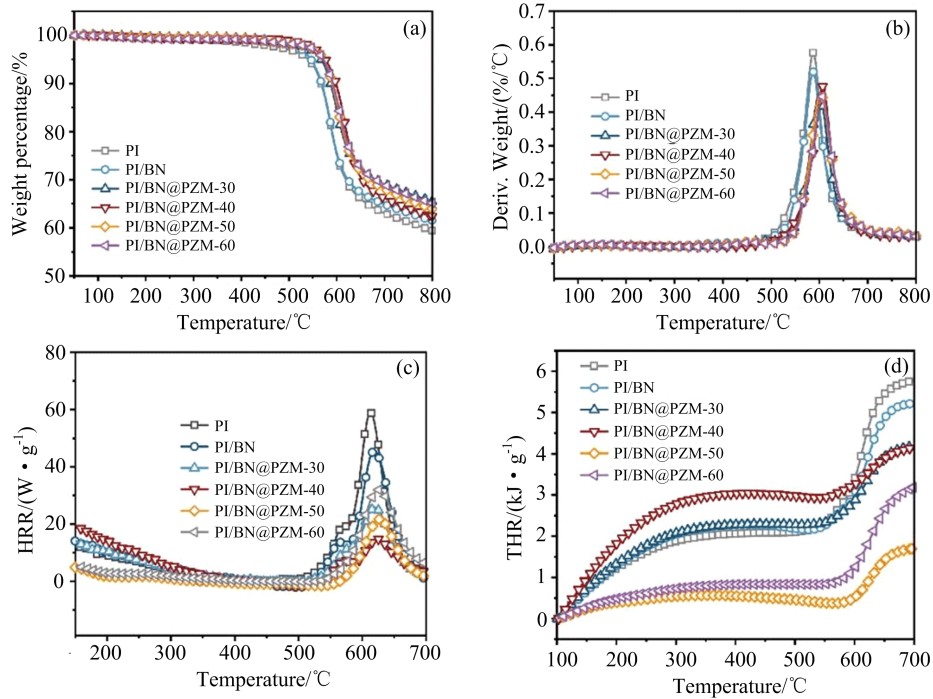


图3 PI/BN@PZM复合涂层的(a)TGA;(b)DTG;(c)HRR;(d)THR曲线
Fig. 3 (a) TGA, (b) DTG, (c) HRR, (d) THR curve of PI/BN@PZM composite coating

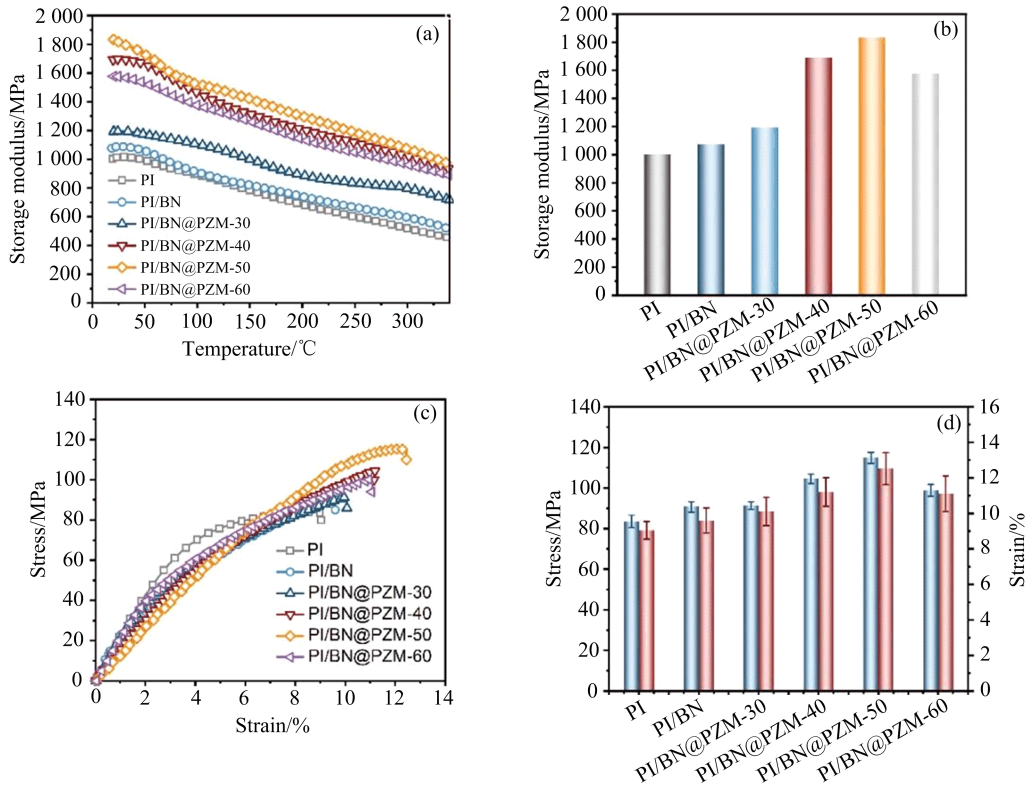


图4 PI/BN@PZM复合涂层的(a)DMA曲线;(b)储能模量值;(c)断裂拉伸曲线;(d)拉伸强度和应变值
Fig. 4 (a) DMA curve, (b) energy storage modulus value, (c) fracture tensile curve, (d) tensile strength and strain values of PI/BN@PZM composite coating

升比较明显,特别是 PI/BN@PZM-50 样品,其拉伸强度高达 114.9 MPa,整体趋势与储能模量的提升趋势相近。另外,样品整体的断裂伸长率改变不是很大,主要由于 PI 本身的刚度大难以拉伸延展。与 PI 基体相比,储能模量以及拉伸强度的增强与 BN 纳米片的高刚度、聚磷腈改善的界面粘附力及纳米杂化物和 PI 基体之间的相容性直接相关。

2.4 PI 复合涂层的摩擦性能

使用 3D 激光扫描显微系统(LSM)对 PI/BN@PZM 复合材料在 0.025 m/s 和 5 N 下的摩擦表面进行表征。表征包括光学显微照片、3D 形貌图像和表面轮廓,结果如图 5 所示。如图 5(a)所示,纯 PI

的摩擦表面出现深而宽的沟槽,样品表现出最大的磨损量。当 PI 中添加 3 wt%BN 时,该样品也呈现出较小的磨损量,但比纯 PI 要小,摩擦表面仍出现较窄的沟槽和明显的磨痕(图 5(b))。正如预期的那样,当 PI 中添加 3 wt% BN@PZM 时,PI/BN@PZM 复合涂层的摩擦表面没有出现明显磨痕(图 5(c)),因此,与纯 PI 和 PI/BN@PZM 相比,表面发生的磨损量极小。一方面由于 BN@PZM 的高热稳定性减少了基体的熔融磨损,另一方面聚磷腈聚合物可以促进磨损表面润滑传递层的形成,从而改善 PI 复合涂层的耐磨损行为。

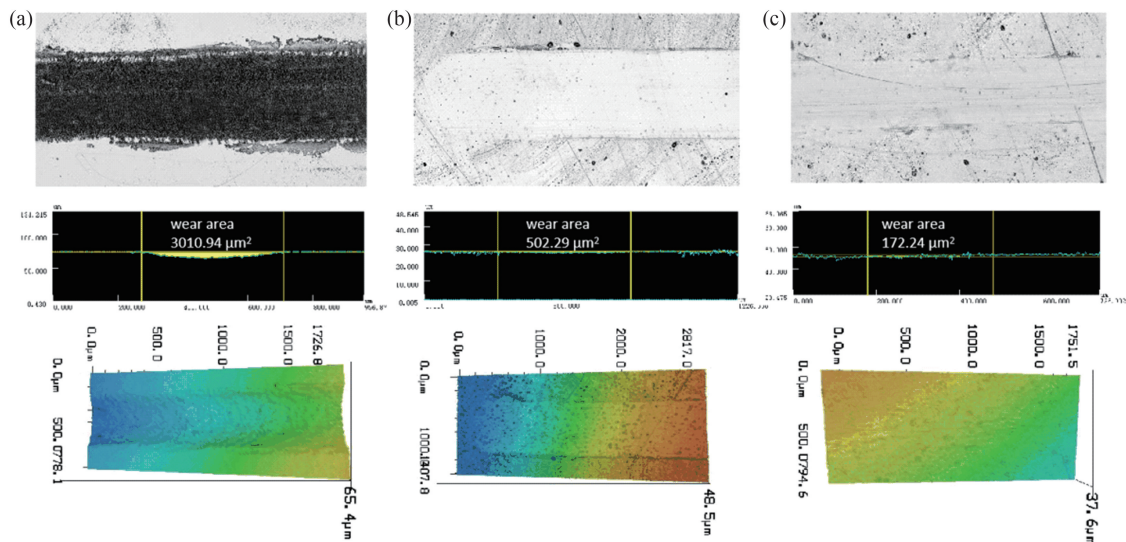


图 5 (a)纯 PI、(b)PI/BN、(c) PI/BN@PZM 的三维激光扫描显微镜结果,包括光学显微图、三维形貌图和表面轮廓图

Fig. 5 3D laser scanning microscope results of (a) pure PI, (b)PI/BN, and (c) PI/BN@PZM, including optical micrographs, 3D topography and surface profiles

3 结论

在本研究中,设计并合成了具有功能性的聚磷腈改性 BN,以实现更好的性能增强。当 BN@PZM-50 填充量为 3 wt%时,PI 涂层的最高机械强度为 114.9 MPa。另外在热性能和防火性能表现上,PI 复合涂层的初始分解温度超过 500 °C,其中

PI/BN@PZM-60 炭产率高达 65 wt%以上,且复合涂层的热释放速率值大幅度降低。通过摩擦表征测试表明 PI/BN@PZM 复合涂层相比于纯 PI,涂层表面的耐磨损性也明显提升。中间相聚磷腈的引入能有效地改善 PI 基体和 BN 之间的相容性,提高 PI 复合涂层在低负载量情况下的综合性能,拓宽了多功能 PI 聚合基纳米复合材料的应用领域。

参考文献

[1] Gautam S, Guria C, Rajak V K. A state of the art review on the performance of high-pressure and high-temperature drilling fluids: Towards understanding the

structure-property relationship of drilling fluid additives [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 213: 110318.

- [2] Lan P X, Polycarpou A A. High temperature and high pressure tribological experiments of advanced polymeric coatings in the presence of drilling mud for oil & gas applications[J]. *Tribology International*, 2018, 120: 218-225.
- [3] Cao L, Wang W, Cheng J, Wang T, Zhang Y, Wang L, Li W, Chen S G. Synergetic inhibition and corrosion-diagnosing nanofiber networks for self-healing protective coatings[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(41): 48645-48659.
- [4] Huang Y, Liu T, Ma L W, Wang J K, Zhang D W, Li X G. Saline-responsive triple-action self-healing coating for intelligent corrosion control[J]. *Materials & Design*, 2022, 214: 110381.
- [5] Xiao P, Chen N T, Liu J J, Yang L H, Chen D B, Shi M J. Facile self-assembly fabrication of anticorrosive imine-based composite material for excellent protective coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2024, 186: 108017.
- [6] Dong L S, Wu J, Cao D Y, Feng X, Zhu J H, Lu X H, Mu L W. Surfactant assisted and in situ formed micro liquid metal as excellent lubricant additive in polyimide coating[J]. *Tribology International*, 2021, 159: 106953.
- [7] Huttunen-Saarivirta E, Yudin V E, Myagkova L A, Svetlichnyi V M. Corrosion protection of galvanized steel by polyimide coatings: EIS and SEM investigations[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2011, 72(3): 269-278.
- [8] Hicyilmaz A S, Altin Y, Bedeloglu A. Polyimide-coated fabrics with multifunctional properties: Flame retardant, UV protective, and water proof[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(23): 47616.
- [9] Yan J Y, Wu C X, Hou J X, Zhang X L, Liu Y X, Zhang Y J, Li P, Che H W, Xing Z G, Wang Y M. Tribological properties of polyimide coatings filled with graphene oxide and MXene composite nanofillers[J]. *Tribology International*, 2023, 189: 109000.
- [10] Cheng Y K, Obata S, Nishina Y. Ball mill enhances the functionalization of boron nitride: The application for polyimide fillers[J]. *FlatChem*, 2023, 39: 100489.
- [11] An L L, Yang Z H, Zeng X L, Hu W B, Yu Y L, Zhang J Y, Wang Q H. Flexible and quasi-isotropically thermoconductive polyimide films by guided assembly of boron nitride nanoplate/boron nitride flakes for microelectronic application [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431: 133740.
- [12] Roy A, Mu L W, Shi Y J. Tribological properties of polyimide-graphene composite coatings at elevated temperatures[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 142: 105602.
- [13] Phanhuwongpakdee J, Harimoto T, Babel S, Dwivedi S, Takada K, Kaneko T. Flame retardant transparent films of thermostable biopolyimide metal hybrids[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2021, 188: 109571.
- [14] Li C Y, Gu T, Sun D X, Qi X D, Zhao C S, Lei Y Z, Wang Y. High performances of polyimide/boron nitride nanosheets composites via integrative interfacial decoration strategy[J]. *Composites Science and Technology*, 2022, 229: 109681.
- [15] Guo Y Q, Lyu Z Y, Yang X T, Lu Y J, Ruan K P, Wu Y L, Kong J, Gu J W. Enhanced thermal conductivities and decreased thermal resistances of functionalized boron nitride/polyimide composites[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2019, 164: 732-739.
- [16] Jin S W, Jin Y J, Choi Y J, Kim D B, Yoon K H, Kim H W, Chung C M. Eco-friendly preparation and characterization of highly thermally conductive polyimide/boron nitride composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2023, 166: 107396.
- [17] Liu X X, Ji T Y, Li N, Liu Y, Yin J H, Su B, Zhao J P, Li Y, Mo G, Wu Z H. Preparation of polyimide composites reinforced with oxygen doped boron nitride nano-sheet as multifunctional materials[J]. *Materials & Design*, 2019, 180: 107963.
- [18] Jiang H B, Cai Q R, Mateti S, Yu Y L, Zhi C Y, Chen Y. Boron nitride nanosheet dispersion at high concentrations[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(37): 44751-44759.
- [19] Zou W Q, Basharat M, Dar S U, Zhang S K, Abbas Y, Liu W, Wu Z P, Zhang T. Preparation and performances of novel polyphosphazene-based thermally conductive composites[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2019, 119: 145-153.

Fire safety polyimide composite coating for oil and gas pipeline protection

QIU Shuilai¹, LI Yuntao¹, SONG Lei², ZHANG Laibin¹

(1. College of Safety and Ocean Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;

2. State Key Laboratory of Fire Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: A polyimide-based protective coating for oil and gas pipeline protection was studied. Based on the synthetic polyimide coating, the mechanical strength, thermal stability, wear resistance and fire resistance of the coating were enhanced by introducing polyphosphazene functionalized boron nitride. The experimental results show that the tensile strength of the polyimide protective coating with the introduction of functional fillers is as high as 114.9 MPa, the initial decomposition temperature is over 500 °C, and the carbon residue yield is as high as 65 wt%. Compared with the natural coating, the peak heat release rate of the composite coating is greatly reduced. The friction characterization test also confirmed that the wear resistance of the coating surface was significantly improved. The multifunctional polyimide composite coating with excellent comprehensive properties can be widely used in oil and gas pipeline safety protection engineering.

Keywords: Polyimide; Polyphosphazene; Boron nitride; Safety protection; Composite coating