

水性环氧防静电耐油防腐涂料的研制

谷艳娇, 王长峰, 冯金珠 (任丘市华北石油华晨化工有限公司, 河北任丘 062552)

摘要: 研制的水性环氧防静电耐油防腐涂料是非碳系的浅色添加型涂料。选用导电云母粉作为导电填料, 与水性环氧树脂、颜填料、特种水性助剂等材料组成双组分水性环氧防静电耐油防腐涂料。讨论了导电填料的加量、固化温度、干燥时间、涂层厚度、贮存时间对该涂料表面电阻率的影响。所制备涂膜不仅具有优异的防静电性能, 同时具有良好的防腐性能。

关键词: 防静电; 非碳系; 水性环氧树脂; 导电填料; 表面电阻率

中图分类号: TQ 635.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4312(2012)10-0041-04

Development of Waterborne Epoxy Antistatic Oil - Resistant Anticorrosive Coatings

Gu Yanjiao, Wang Changfeng, Feng Jinzhu

(Renqiu City Huabei Petroleum Huachen Chemical Co., Ltd., Renqiu, Hebei 062552, China)

Abstract: The developed waterborne epoxy antistatic oil - resistant anticorrosive coatings is a non - carbon light - color blended coatings, which was a 2K system and formulated with conductive mica powder as conductive filler and waterborne epoxy, pigments, special waterborne additives. In this study, the influence of dosage of conductive filler, curing temperature, drying time, coating film thickness and storage time on the surface resistivity of the coatings were discussed. This coatings could provide not only excellent antistatic performance, but also good anticorrosive property.

Key Words: antistatic; non - carbon; waterborne epoxy resin; conductive filler; surface resistivity

随着我国战略石油储备的提升和石油工业的发展, 油罐防腐日益受到重视, 防腐技术也有了很大提高。特别是在静电防护方面, 2009年, 颁布和实施了 GB/T 13348—2009《液体石油产品静电安全规程》, 规定当油罐内壁采用导电型防腐涂料时, 应采用本征型防静电防腐涂料或非碳系的浅色添加型防静电防腐涂料, 涂层的表面电阻率应为 $10^8 \sim 10^{11} \Omega^{[1]}$ 。避免了以往采用碳系导电耐油防腐涂料带来的碳系填料渗出污染油品、颜色暗不便检修、抗渗透性和附着力差等问题。

目前, 基于本征型防静电涂料的成本较高, 在防腐工程上的应用还较少。因此, 非碳系的浅色添加型防静电防腐涂料在油罐内壁防腐工程中得到了广泛应用。在导电填料中导电云母粉以其稳定的化学性质, 优异的耐酸碱、耐有机溶剂性和抗渗透性而应用广泛。

但是, 当前非碳系的浅色添加型防静电防腐涂料多为溶剂型防腐涂料, 在密闭空间中施工, 容易因有机溶剂挥发导致火灾、中毒等安全事故。以一个 10 m^3 原油储罐为例, 内防腐所需要的涂料量在 40 t 左右, 按溶剂挥发量 40% 计算, 要挥发掉 16 t 有机溶剂, 对人体的伤害和对环境的污染以及资源的浪费都是很大的。因此, 开发非碳系水性环氧防静电耐油防腐

涂料将成为今后罐内壁防静电防腐涂料发展方向。

1 实验部分

1.1 实验原料

水性环氧树脂及固化剂: 浙江安邦; 导电云母粉: 石家庄君江科贸有限公司; 二氧化钛: 天津化原天友化工产品贸易有限公司; 水性流平剂、分散剂、消泡剂: 德国 BYK; 防沉剂: 天津市贸物硅材料制造有限公司。

1.2 实验仪器

QCJ 型涂膜冲击器; QTX 型涂膜弹性试验器; QTC - A 型涂膜涂布器; QND - 4 型黏度计; QFD 型电动涂膜附着力试验仪; TT220 型覆层测厚仪; YTF - 2006 型耐油防腐涂料电阻率测定仪; QGZ 型自动涂膜干燥时间测定仪。

1.3 材料选择

1.3.1 成膜物质的选择

基体树脂是涂料的主要成膜物质, 选择合适的树脂是配方设计成败的关键环节。本研究选用的基体树脂是具有自乳化功能

作者简介: 谷艳娇 (1982—), 女, 硕士, 工程师, 主要从事重防腐涂料的研究。

的水性环氧树脂,因此,即使在生产过程中经高速搅拌和研磨也不会出现破乳现象。并且,乳液粒径小于 $0.4\ \mu\text{m}$,可以获得较好的涂膜性能。考虑涂膜要兼具良好的成膜性和优异的基材附着力,选用2种不同相对分子质量的水性环氧树脂搭配使用,较低相对分子质量的水性环氧树脂(环氧值:0.34~0.40)可以增强涂膜对基材的附着能力,具有优异的耐碱性、耐水性、耐磨性、柔韧性和耐冲击性;较高相对分子质量的水性环氧树脂(环氧值:0.15~0.25)可以提高涂膜的成膜性能,具有优异的耐酸性、耐碱性、耐腐蚀性、耐水性、耐磨性、柔韧性和耐冲击性。

选用的固化剂为脂肪族胺类固化剂,是一种非离子型自乳化水性环氧固化剂。这种固化剂可常温固化,具有良好的柔韧性和耐冲击性,改善了环氧树脂固化后涂膜较脆的缺陷。制得的涂膜具有优异的机械性能,良好的耐水、耐油、耐化学腐蚀、耐溶剂和耐盐雾性能,有较长的施工适用期。并且,这种固化剂不会影响导电材料的导电性能,可以保证导电材料的稳定性,不会因固化剂的加入而导致导电率的下降。

1.3.2 颜填料的选择

目前市场上应用较多的非碳系导电材料是片状导电云母粉,其不但具有良好的导电性能,而且具有优良的耐酸、碱、盐和有机溶剂等性能^[2]。因为导电云母粉的化学性质稳定,且其片状结构在涂膜中互相平行交叠,形成致密的防渗层,加大了涂层的厚度,再加上其产生的迷宫效应。延长了腐蚀介质的渗透路径,起到了延缓腐蚀的作用,有效地提高了涂层的抗渗透能力。同时切断了涂膜中的毛细孔,降低了树脂固化时所产生的残余应力,减少了涂层的收缩变形,使涂层的微裂纹、微孔大大减少,提高了涂层的防腐蚀效果^[3]。

颜料在涂料中除具有着色和遮盖功能外,也起着重要的防腐蚀作用。在底漆中,配合使用具有物理防腐蚀能力(如,铁红)和化学防腐蚀能力的防锈颜料(如,磷酸锌、三聚磷酸铝),可增强涂膜的耐腐蚀性和防锈性能。磷酸锌的防锈机理与铬酸盐相似,不过其作用较慢,具体为在损伤的涂膜位置上发生初期腐蚀而使钢铁表面产生局部阳极和阴极,这样使溶解的亚铁盐和铁盐发生水解,水解释出的质子就与磷酸锌作用产生磷酸和锌离子, Zn^{2+} 与金属表面 Fe^{2+} 也形成难溶性络合物 $\text{Fe}[\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2]$ 沉淀,起阴极抑制剂的作用,形成阴极保护^[4]。水解出的质子同时也能与漆中的羟基络合,使颜料-漆基-底材之间化学结合,从而提高涂层的湿附着力和防渗性。三聚磷酸铝防锈颜料以其不含重金属、防锈效果优异等特性成为红丹、锌铬黄等有害防锈颜料的理想替代产品。该颜料在涂料中能够解离出的三聚磷酸根离子,含有5个活泼的“—O—”可以与金属阳离子交叉螯合,具有极强的捕捉金属离子的能力,比磷化处理用 PO_4^{3-} 离子对带正电荷金属离子有更强的螯合力,能有效地封闭金属离子形成无机高分子络合物,钝化金属表面,起到化学防锈的效果。然后它再慢慢分解为致密的正磷酸皮膜,隔绝水分、氧气等与金属表面的接触,起到隔绝防锈的效果。因而它具有化学防锈和隔绝防锈的双重效果^[5]。因此两者混合使用可以进一步提高防腐蚀能力。在面漆中,由于二氧化钛具有良好的着色能力和遮盖力,可以制得较浅颜色的面

漆。体质填料主要用于改善涂料的物理机械性能,同时还能降低涂料的成本,可选用硫酸钡、云母粉及滑石粉等,以提高抗渗透能力,使涂料具有更好的耐腐蚀性能。

1.3.3 助剂的选择

各种助剂型号及用量的选择极为关键,一方面通过加入各种助剂,消除涂料施工中的各种弊病;另一方面,助剂的加入可提高涂层的防腐蚀能力。助剂既要保证施工时涂膜在有限的时间内充分流平,避免浮色、发花等,又要使涂膜中的气泡能迅速逸出而涂膜表面不留下任何缺陷。

1.4 涂料制备

按配方中的数量,在水性树脂液中加入颜填料、分散剂和润湿剂,高速分散均匀后研磨,使细度 $\leq 70\ \mu\text{m}$,最后加入导电填料、防沉剂、消泡剂、流平剂和增稠剂,混合均匀后调至适宜的黏度,过滤,包装,即制得水性环氧防静电耐油防腐涂料的甲组分。使用时,甲乙组分按2:1比例混合均匀后即可使用。水性环氧防静电耐油防腐涂料的参考配方如表1所示。

表1 参考配方
Table 1 Reference formulas

原料名称	$w(\text{面漆})/\%$	$w(\text{底漆})/\%$
水性环氧树脂	32~43	32~43
甲 导电填料	22~27	22~27
组 颜填料	9~13	13~18
分 水	5~9	3~6
助剂	0.8~2.2	0.8~2.2
乙组 水性环氧 分 树脂固化剂	9~16	9~16

1.5 性能测试

将制备好的底漆和面漆的甲乙组分按比例称量,搅拌均匀后,熟化10 min,按GB/T 1727—1992《涂膜一般制备法》制备试验样片,室温放置7 d后,按相应的国家标准进行物理性能试验和耐化学介质及耐热试验,试验结果见表2和表3。

表2 涂层的物理性能
Table 2 The physical properties of the coating

检测项目	实验结果		试验方法
	底漆	面漆	
涂膜颜色及外观	红褐色,涂膜平整光滑	浅灰色,涂膜平整光滑	目测
黏度(涂-4 [#] 杯)/s	98	96	GB/T 1723—1993
干燥时 表干	2	2	GB/T 1728—1979
间/h 实干	20	19	
细度/ μm	70	70	GB/T 1724—1979
附着力/级	1	1	GB/T 1720—1979
柔韧性/mm	1	1	GB/T 1731—1993
耐冲击性/cm	>50	>50	GB/T 1732—1993
表面电阻率/ Ω	3.6×10^8	3.3×10^8	GB/T 16906—1997

表3 涂层的耐腐蚀性能

Table 3 The corrosion resistance performance of the coating

检测项目	检测条件	实验结果	试验方法
耐水(纯净水)	常温,360 d	涂膜完好	GB/T 1733—1993
耐含水原油	80 ℃,30 d	涂膜完好	GB/T 1733—1993
耐汽油	常温,360 d	涂膜完好	GB/T 9274—1988
耐柴油	常温,360 d	涂膜完好	GB/T 9274—1988
耐航空汽油	常温,360 d	涂膜完好	GB/T 9274—1988
耐3% NaCl	常温,360 d	涂膜完好	GB/T 9274—1988
耐10% H ₂ SO ₄	常温,360 d	涂膜完好	GB/T 9274—1988
耐10% NaOH	常温,360 d	涂膜完好	GB/T 9274—1988
耐工业二甲苯	常温,360 d	涂膜完好	GB/T 9274—1988
耐盐雾性	500 h	涂膜完好	GB/T 1771—2007

注:耐介质实验为底漆+面漆的复合涂层。

表4 导电填料的用量对导电性能影响

Table 4 The influence of dosage of conductive filler on conductive property

项目	$w(\text{导电填料})/\%$											
	10	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32	34
表面电阻率/ Ω	$\geq 10^{12}$	$\geq 10^{12}$	8.5×10^{11}	6.6×10^{10}	5.1×10^9	8.1×10^8	6.9×10^8	3.2×10^7	6.3×10^6	5.9×10^6	8.7×10^5	6.7×10^5

2.2 固化温度对导电性能影响

实验测试了相同干燥时间下,不同固化温度时,涂层的表面电阻率。实验结果如图1所示。

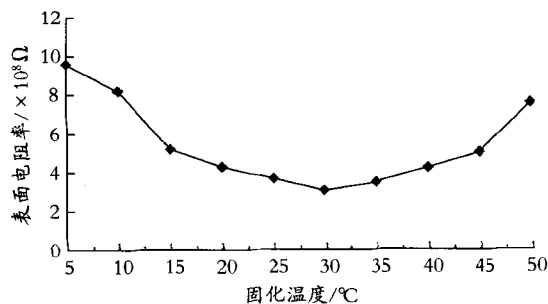


图1 固化温度对导电性能影响的变化曲线

Fig. 1 The influence curves of curing temperature on conductive property

从图1中可以看出,固化温度在15~45℃之间时,涂层的表面电阻率变化较小,当温度较低时,固化反应不充分,涂层不够致密,因此导电粒子接触不紧密,导致表面电阻率较高。当温度较高时,由于涂膜中的水分急剧挥发,导致涂层表面形成大量的针孔,影响了涂层结构导致表面电阻率升高。

2.3 干燥时间对导电性能影响

实验测试了在25℃时,不同固化时间下的涂层表面电阻率,实验结果如图2所示。

从图2中可以看出,常温下固化3 d后,表面电阻率趋于稳定。在较短的时间内随着干燥时间的增加,表面电阻率逐渐升高。这是由于树脂与固化剂未能充分反应固化,从而影响了表面电阻率,导静电性能不稳定。当涂层固化完全后形成致密的涂膜,涂层的表面电阻率不再变化。

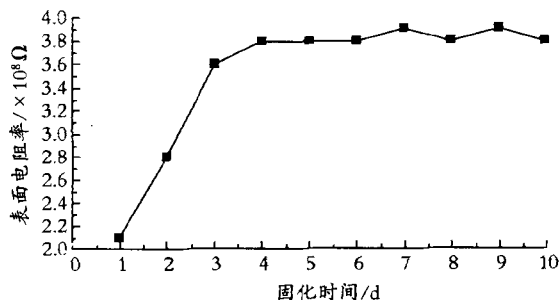


图2 干燥时间对导电性能影响的变化曲线

Fig. 2 The influence curves of drying time on conductive property

2.4 涂层厚度对导电性能影响

用涂膜制备器制备不同厚度的涂层,对干燥后的涂层进行表面电阻率测试,实验结果如图3所示。

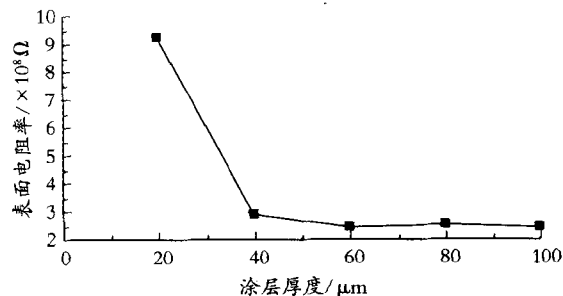


图3 涂层厚度对导电性能影响的变化曲线

Fig. 3 The influence curves of coat thickness on conductive property

从图3中可以看出,随着涂层厚度增加,涂层的表面电阻率逐渐变小。这是因为,涂层越厚,涂膜中的导电填料越多,形成的导电通路越多。当涂层厚度大于40 μm时,由于涂层中已经形成了较为完整的导电网络,涂层厚度对表面电阻率

的影响较小。

2.5 贮存时间对导电性能影响

实验测试了环境温度下,水性环氧防静电耐油防腐涂料不同贮存时间表面电阻率的变化情况,实验结果如表5所示。

表5 贮存时间对导电性能影响

Table 5 The influence of storage time on conductive property

项目	贮存时间/d					
	30	60	90	180	270	360
表面电阻率/ $\times 10^8 \Omega$	7.6	7.9	8.2	7.8	8.3	8.1

由表5可以看出:水性环氧防静电耐油防腐涂料贮存稳定性较好,在1a的贮存时间里,涂料的防静电性能稳定。

2.6 施工条件

该涂料为水性涂料,施工时应防止油脂、酸性物质及有机溶剂混入涂料中。施工温度在5℃以上且要高于空气露点3℃,空气相对湿度不大于80%,雨雪天、雾天不能施工。甲乙组分混合后,涂料的使用寿命为4h(25℃时),温度高时,使用寿命相应缩短,温度低时,使用寿命相应延长,超过使用寿命不能继续使用。采用有气或无气喷涂均可,小面积施工时亦可刷涂或辊涂,但第一道不建议辊涂。

3 结 语

水性环氧防静电耐油防腐涂料选用导电云母粉作为导电填料,加量在18%~24%时较为适宜。固化温度在15~45℃之间时,涂层的表面电阻率变化较小。常温下固化3d后,表面电阻率趋于稳定。涂层厚度大于40μm时,表面电阻率变化较小。

该涂料是由水性环氧树脂、颜填料、防静电粉体、特种水性助剂等材料组成的双组分水性防静电涂料。分底漆和面漆。该涂料无毒无味,不燃不爆,为环保型防静电涂料。涂膜

干燥快,具有优异的防静电性能、附着力、柔韧性、耐冲击性以及良好的耐水、耐油、耐酸碱、耐溶剂和耐盐雾性能,具有广阔的应用前景。

参考文献

- [1] 中国石油化工股份有限公司青岛安全工程研究院. GB/T 13348—2009 液体石油产品静电安全规程[S]. 2009.
China Petrochemical Corporation, Qingdao Safety Engineering Institute. GB/T 13348—2009 Safety rules of static electricity with relation to liquid petroleum products[S]. 2009.
- [2] 张建新,胡爱琼,周晓燕. 低温固化浅色油罐抗静电耐油环氧防腐涂料[J]. 涂料工业, 2008, 38(7): 57-59.
ZHANG J X, HU A Q, ZHOU X Y. Development of low temperature curable light colour, antistatic, oil resistant and anticorrosion epoxy coatings for oil tanks[J]. Paint & Coatings Industry, 2008, 38(7): 57-59.
- [3] 陈中华,石亚军. 水性重防腐涂料的研究进展[J]. 应用化工, 2008, 37(12): 1486-1490.
CHEN Z H, SHI Y J. Progress of waterborne heavy duty anticorrosive coatings[J]. Applied Chemical Industry, 2008, 37(12): 1486-1490.
- [4] 黄尚顺,黄科林,李克贤,等. 磷酸盐防锈颜料的研究进展[J]. 企业科技与发展, 2009(22): 24-26.
HUANG S S, HUANG K L, LI K X, et al. The research progress of phosphate anti-rust pigment[J]. Enterprise Science And Technology & Development, 2009(22): 24-26.
- [5] 郑喜红,胡剑青,王锋,等. 环境友好防锈涂料的研究进展[J]. 化工进展, 2008, 27(9): 1394-1399.
ZU X H, HU J Q, WANG F, et al. Research progress of environment-friendly anti-rust coatings[J]. Chemical Industry And Engineering Progress, 2008, 27(9): 1394-1399.

收稿日期 2012-08-02(修改稿)

(上接第40页)

- [17] VILAS D A, RAMAKANT V N. Waterborne coatings based on renewable oil resources: an overview[J]. J Am Oil Chem Soc, 2011, 88: 159-185.
- [18] JUAN C R, GERARD L, MARINA G, et al. Vegetable oils as platform chemicals for polymer synthesis[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2011, 113: 46-58.
- [19] GONZALEZ-PAZ R J, LLUCH C. A green approach toward oleic- and undecylenic acid-derived polyurethanes[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2011, 49(11): 2407-2416.
- [20] 付长清,陈樟,程传杰,等. 多巯基水性EP低温固化剂的制备及性能研究[J]. 中国胶粘剂, 2011, 12(20): 721-724.
FU C Q, CHEN Z, CHENG C J, et al. Study on preparation and properties of low-temperature curing agent with multi-SH for

waterborne EP[J]. China Adhesives, 2011, 12(20): 721-724.

- [21] 刘丹,曾少敏,姚畅,等. PCDL型超支化水性聚氨酯的合成与性能[J]. 应用化学, 2009, 26(9): 1031-1035.
LIU D, ZENG S M, YAO C, et al. Synthesis and properties of hyperbranched aqueous polyurethane based on polycarbona tediol[J]. Chinese J Appl Chem, 2009, 26(9): 1031-1035.
- [22] 鲍利红,兰云军,张淑芬. 改性蓖麻油制备软段离子基聚氨酯水分散液[J]. 中国皮革, 2009, 38(17): 27-31.
BAO L H, LAN Y J, ZHANG S F. Modified castor oil-based polyurethane dispersions with ions in soft segments[J]. China Leather, 2009, 38(17): 27-31.

收稿日期 2012-08-08(修改稿)

水性环氧导静电耐油防腐涂料的研制

作者: 谷艳娇, 王长峰, 冯金珠, [Gu Yanjiao](#), [Wang Changfeng](#), [Feng Jinzhu](#)
作者单位: [任丘市华北石油华晨化工有限公司, 河北任丘, 062552](#)
刊名: [涂料工业](#) [ISTIC](#) [PKU](#)
英文刊名: [Paint & Coatings Industry](#)
年, 卷(期): 2012, 42(10)

参考文献(5条)

1. 中国石油化工股份有限公司青岛安全工程研究院 [液体石油产品静电安全规程](#) 2009
2. 张建新;胡爱琼;周晓燕 [低温固化浅色油罐抗静电耐油环氧防腐涂料](#) 2008(07)
3. 陈中华;石亚军 [水性重防腐涂料的研究进展](#) 2008(12)
4. 黄尚顺;黄科林;李克贤 [磷酸盐防锈颜料的研究进展](#) 2009(22)
5. 俎喜红;胡剑青;王锋 [环境友好防锈涂料的研究进展](#) 2008(09)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_tlggy201210010.aspx