

油舱内壁用环保型无溶剂环氧抗静电防腐涂料的制备及性能研究

俞建¹, 徐金文², 刘岳麟^{3*}, 周欢², 马艳青³, 宋欢欢³

(1.海军装备部,北京 100055; 2.中国舰船研究设计中心,武汉 430064;

3.中昊北方涂料工业研究设计院有限公司,兰州 730101)

摘要: 开发了一种油舱内壁用环保型无溶剂环氧抗静电防腐涂料,通过添加自制阳离子反应型导静电助剂及导电填料,使得涂层具有持久的抗静电能力。导静电助剂的引入有效减少了导电粉体的用量,大幅度降低了涂料的黏度,实现了涂料的无溶剂化。以涂层表面电阻率、附着力、铅笔硬度、柔韧性、耐冲击性、耐水性等性能测试结果为依据,研究了自制导静电助剂加量、活性稀释剂种类及添加量、固化剂种类及复配比例、非导电填料加量及涂料体系颜基比等对涂料性能的影响。结果表明:以聚酰胺复配脂环胺固化双酚 A 型环氧树脂为树脂体系,自制的导静电助剂添加量为 0.4%、活性稀释剂聚乙二醇二缩水甘油醚加量为 20%、固化剂中聚酰胺与改性脂环胺的复配比例为 1:0.2、非导电填料加量为 10%、涂料体系颜基比为 1.2:1 时,涂层性能达到最优,抗静电性能及防腐蚀性能指标完全满足油舱实际环境使用需求。

关键词: 油舱内壁; 无溶剂; 抗静电; 环氧; 防腐蚀涂料

中图分类号: TQ637

文献标志码: A

文章编号: 1007-9548(2025)04-0009-05

Research on Synthesis and Properties of Environment Friendly Solvent-free Epoxy Antistatic Anticorrosion Coating for Oil Tank Interior Wall

YU Jian¹, XU Jin-wen², LIU Yue-lin^{3*}, ZHOU Huan², MA Yan-qing³, SONG Huan-huan³

(1.Department of Naval Armament, Beijing 100055, China; 2.China Ship Research and Design Center, Wuhan 430064, China;

3.North Paint & Coatings Industry Research and Design Institute Co., Ltd. of China Haohua, Lanzhou 730101, China)

Abstract: An environment friendly solvless epoxy antistatic anticorrosive coating for oil tank interior wall was developed. By adding self-made cationic reaction type electrostatic conductive additive and conductive fillers, the coating has long-lasting antistatic ability. The introduction of electrostatic conductive additive effectively reduces the amount of conductive powder, greatly reduces the viscosity of the coating, and realizes the solvent-free of the coating. Based on the test results of surface resistivity, adhesion, pencil hardness, flexibility, impact resistance and water resistance of the coating, the effects of the amount of self-guided electrostatic additive, the type and amount of active diluent, the type and proportion of curing agent, the amount of non-conductive filler and the pigment base ratio of the coating system on the coating properties were studied. The results showed that when polyamide combined with alicyclic amine cured bisphenol A epoxy resin was used as resin system, the self-made conductive additive was added at 0.4%, the active diluent polyethylene glycol diglycidyl ether was added at 20%, the curing agent consisting of polyamide and modified alicyclic amine were mixed at 1:0.2, the non-conductive fillers were added at 10%, and the ratio of pigment to binder was 1.2:1, the coating performance reached to the optimal level, with the anti-static and corrosion resistance performance indicators fully meeting the actual environmental requirements for oil tank use.

Key words: inner wall of oil tank; solvent-free; antistatic; epoxy; anticorrosion coating

收稿日期: 2024-12-11

作者简介: 俞建(1985—),男,工程师,主要从事涂料应用及现

场施工技术研究等工作。E-mail:413218267@qq.com。

*通信作者: 刘岳麟, E-mail:470988998@qq.com。

0 引言

油舱内的油品在运输、搬运及存放过程中,易存在着摩擦、撞击、挤压、喷射等接触分离过程,使静电荷的产生速度有可能高于静电荷的释放速度从而产生静电积聚,静电放电可能会点燃油品等易燃易爆原料,引起火灾及爆炸。由于许多领域静电消除受到设备外形、运行状况等的限制,难以通过附加设备等手段实现,因此,抗静电涂层材料应运而生。抗静电涂料不仅可以快速传导电流,消除静电荷,更因其工艺简单、施工方便、成本低廉而得到广泛应用^[1]。

GB/T 13348—2009《液体石油产品静电安全规程》中规定:油罐内壁应使用抗静电涂料,涂层的表面电阻率应为 $10^8 \sim 10^{11} \Omega^2$ 。当材料体积电阻率小于 $10^8 \Omega \cdot m$,或表面电阻率小于 $10^9 \Omega \cdot m$ 时,即使产生静电荷也会很快向周围环境释放。抗静电涂层作为功能性涂层,其表面电阻率通常为 $10^5 \sim 10^9 \Omega \cdot m^3$ 。由于抗静电涂料服役环境为油舱内壁,各类品质的油品对涂层的腐蚀破坏很严重,尤其是油舱的顶部,由于充斥了大量的空气、油蒸气、水蒸气及含硫小分子化合物等,很容易侵蚀涂层,对油舱造成严重腐蚀,严重的可能引起泄漏和穿孔而酿成事故。因此性能优异的油舱内壁保护涂料除需要具有良好的表面电阻率,同时还应具有优异的防腐性、耐化学介质性、耐油品性等。

根据制备方法的不同,抗静电涂料分为本征型和添加型两类。本征型抗静电涂料聚合物通过分子设计,因具有共轭 π 键的大分子而获得导电性,此类涂料的合成、施工存在很多困难,成本较高,成熟度不够理想;添加型抗静电涂料通过往高分子材料中添加导电物质获得立体网状导电体系,从而获得导电性能。目前抗静电防腐涂料种类较多,均为溶剂型产品,VOC 含量较高,易造成环境污染,此外,由于油舱内腔基本上处于封闭状态,对油舱内壁进行涂料施工时,大量有机溶剂挥发,充斥在油舱里,严重危害施工人员健康。基于以上考虑,本文制备了油舱内壁用环保型无溶剂环氧抗静电防腐涂料,通过树脂结构的设计和优化,使涂层具有极佳的防腐性能,与油舱内壁基材具有良好的附着粘接性能;通过合成导电助剂,在分子结构中引入季铵盐结构单元和环氧基团,以及有机胺,在反应中进行自由基聚合反应和环氧基与胺的加成反应,使得涂层具有持久的抗静电能力。与此同时,由于导电助剂的引入,减少了导电粉体的用量,大幅度降低了涂料的黏度,实现了涂料的无溶剂化。

1 试验部分

1.1 主要原料和仪器

有机胺;丙烯酸乙酯;甲基丙烯酸甲酯;官能单体

1;官能单体 2;偶氮二异丁腈;乙醇;丁酮;环氧树脂 E-51;聚乙二醇二缩水甘油醚;乙二醇二缩水甘油醚;聚丙二醇二缩水甘油醚;非导电颜填料;导电粉;聚酰胺固化剂;改性脂环胺固化剂;硅烷偶联剂;钛酸酯偶联剂;均为国产;流变助剂、分散剂、消泡剂, BYK;导静电助剂,自制。电子天平,上海浦春计量仪器有限公司;电热鼓风干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司;搅拌砂磨分散多用机,标格达精密仪器有限公司;篮式砂磨机,上海天辰现代环境技术有限公司;刮板细度计,上海现代环境工程技术有限公司;MINI test 600 B/FN 涂层测厚仪,德国;SPECTRUM 2000 红外分析仪,美国珀金—埃尔默(PERKIN-ELMER)公司;VC60B 表面电阻测试仪,西安胜利仪器有限责任公司。

1.2 制备方法

1.2.1 反应型导电助剂的合成

在三口烧瓶中加入一定比例的有机胺、乙醇及丁酮,升温到 $80 \text{ }^\circ\text{C}$,在 3 h 内滴加完混合单体(丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、官能单体 1 及官能单体 2)和部分引发剂(偶氮二异丁腈),保温 1 h,再补加剩余引发剂,在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下保温反应 1 h,脱出溶剂,控制固体分为 80%左右,降温,出料。

1.2.2 无溶剂环氧抗静电防腐涂料的制备

将环氧树脂 E-51 和聚乙二醇二缩水甘油醚均匀混合,加入分散剂、消泡剂,高速搅拌 20 min,加入非导电颜填料,高速搅拌混合均匀后上蓝氏磨磨至细度 $\leq 30 \mu\text{m}$,在中高速搅拌状态下,先加入偶联剂,然后缓慢加入导电粉及导电助剂,保持转速分散 20~30 min,最后加入流变助剂,中速搅拌 20~30 min,过滤后得到油舱内壁用环保型无溶剂环氧抗静电防腐涂料甲组分。油舱内壁用环保型无溶剂环氧抗静电防腐涂料乙组分即为聚酰胺复配改性脂肪胺固化剂。

1.2.3 涂层制备

将油舱内壁用环保型无溶剂环氧抗静电防腐涂料甲乙组分按配比称量混合,搅拌混合均匀后进行喷涂或刷涂。

1.3 性能检测及测试标准

油舱内壁用环保型无溶剂环氧抗静电防腐涂料按照相关性能要求及测试标准进行性能检测。

2 结果与讨论

根据油舱内壁用抗静电防腐涂料实际应用环境及相关技术指标要求,本文对研制的环保型无溶剂环氧抗静电防腐涂料所涉及到的反应型导电助剂、活性稀释剂及用量、固化剂及颜填料等进行了系列条件试验。

2.1 导电助剂的选择

导电助剂对涂料的抗静电性有显著影响。导电

电助剂多为表面活性剂,因此,它的极性决定了其与基料树脂的相容性和分散性,进而影响其抗静电效果。导静电助剂的极性越大,越易于吸收空气中的水气,有利于导静电作用的发挥。通常,导静电助剂的导电性能有一定的使用期限,不是永久性的,随着时间的延长和流体介质的冲洗,其导静电性能会逐渐流失。因此,为了改善其使用期限,在合成导静电助剂时,既要考虑导静电性能,又要保证其导静电性能的永久性。针对这两方面要求,本文在合成导静电助剂时引入了阳离子单体,通过阳离子单体上的季铵盐来吸收空气中的水分达到导静电的目的,同时引入环氧基或含有活泼氢的有机胺,参与树脂的反应,达到导静电性能永久性的目的。利用红外光谱分析仪对自制的导静电助剂进行结构表征,如图1所示。

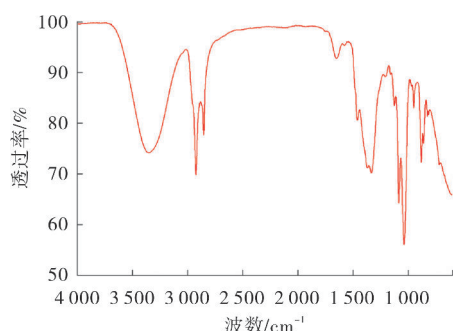


图1 自制导静电助剂红外光谱

从图1可得:3 349.95 cm^{-1} 为环氧基被开环后所形成的 C—OH 的吸收峰, N—H 的特征吸收峰被 C—OH 的吸收峰吞并, 1 712.33 cm^{-1} 是酯基中 C=O 的伸缩振动峰, 1 235.42 cm^{-1} 是酯基中的 C—O—C 的伸缩振动峰。1 650.66 cm^{-1} 是参与单体的 C=C 伸缩振动的吸收峰。

对自制的导静电助剂的抗静电性能以及持久性进行探究,结果如表1~2所列。

表1 自制导静电助剂加量对涂层表面电阻率的影响

项目	导静电剂用量/%				
	0	0.4	0.7	1.0	3.0
涂层表面电阻率/ Ω	10^8	10^6	10^7	10^7	$10^7 \sim 10^8$

表2 自制导静电助剂的涂层耐水试验对表面电阻率的影响

项目	耐水时间/d				
	30	90	180	120	360
涂层表面电阻率/ Ω	10^6	10^6	10^5	10^5	10^5

注:耐水试验条件为(25±2)℃。

从以上试验结果可以看出,自制的导静电助剂添加量为0.4%时抗静电性能最优。涂层在耐水试验后,

导电助剂向表面迁移,起初表面电阻变大,随着耐水性时间的增加,涂层抗静电性能依旧良好。

2.2 活性稀释剂的选择

2.2.1 活性稀释剂种类的选择

为了达到抗静电涂层表面电阻 $10^5 \sim 10^9 \Omega$ 的要求,导电粉的加量占涂料固体分的25%以上,由于导电粉体吸油量较大,会造成体系黏度上升,不利于无溶剂环氧体系的构建,因此应尽量选用高固含、低分子量的液体环氧树脂,并选择合适的活性稀释剂来降低树脂的黏度,从而达到无溶剂化的目的。

本文探究了等量的不同活性稀释剂与E-51环氧树脂复配对电导率的影响,测试结果如表3所列。

表3 不同活性稀释剂对体系电导率的影响

项目	活性稀释剂种类		
	聚乙二醇二缩水甘油醚	聚丙二醇二缩水甘油醚	乙二醇二缩水甘油醚
电导率/($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	4.1×10^{-8}	7.3×10^{-9}	1.2×10^{-12}

从表3结果可知,加入聚乙二醇二缩水甘油醚的环氧树脂体系电导率最高,这是因为聚乙二醇二缩水甘油醚中含有较长的柔性分子链段—O—,在电场力的作用下,链段的微布朗运动比较剧烈,因而导电性较强。乙二醇二缩水甘油醚的柔性分子链段较短,两端的环氧基团与固化剂发生交联反应形成了网状聚合物,导电性变差。聚丙二醇二缩水甘油醚虽具有一定长度的柔性分子链段,导电性良好,但由于丙二醇中甲基取代基的存在影响了链段分子的运动,故电导率没有聚乙二醇二缩水甘油醚高。因此选择聚乙二醇二缩水甘油醚作为E-51的活性稀释剂。

2.2.2 活性稀释剂加量的研究

对于无溶剂涂料来说,涂料体系黏度是最先考虑的问题。活性稀释剂聚乙二醇二缩水甘油醚的加量直接影响着体系的黏度,并对涂层综合性能有很大的影响。因此对聚乙二醇二缩水甘油醚的加量进行了探究,结果如表4所列。

表4 聚乙二醇二缩水甘油醚加量对体系性能的影响

项目	聚乙二醇二缩水甘油醚加量/%				
	0	10	20	30	40
黏度/($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	12 000	5 300	1 960	1 020	680
划格附着力/级	3	2	1	0	0
耐冲击性/cm	30	30	50	50	50
柔性/mm	3	3	2	1	1
耐水性 (60±2)℃,30 d	漆膜起 泡	漆膜 完好	漆膜 完好	漆膜局部 起泡,发软	漆膜起 泡,发软

通过表 4 数据可知,未添加活性稀释剂时,体系黏度较大,机械性能欠佳。随着活性稀释剂添加量的增加,体系黏度明显降低,当加量超过 20%后,黏度变化趋于平缓。涂层机械性能随活性稀释剂加量增加有所改善,耐水性呈先好后差趋势,这是由于随着活性稀释剂用量的增大,体系柔性链段增多,涂层固化交联密度降低,耐腐蚀性能下降。综合考虑,选择 20%作为活性稀释剂的最优加量。

2.3 固化剂的选择

低分子量聚酰胺固化剂与环氧树脂的固化物具有

优异的柔韧性、附着力和耐水性,尤其是热冲击性好、粘结性高等特点,是适用于油舱内壁涂料的首选固化剂。但实际应用环境对于涂层的干性以及耐介质性能要求极高,单纯的聚酰胺固化剂还不能满足项目要求。脂环胺具有饱和环状结构,同等当量下具有更高的交联密度,固化后涂层对带温的化学药品具有突出的抗耐性,特别适用于油舱带温环境多相液体腐蚀介质的防护。

探究了不同比例聚酰胺与改性脂环胺固化剂对涂层性能的影响,结果如表 5 所列。

表 5 改性脂环胺加量对涂层性能的影响

项目	聚酰胺与脂环胺当量比				
	1:0	1:0.1	1:0.2	1:0.3	1:0.4
表面电阻率/ Ω	10^7	10^7	10^7	10^7	10^7
表干时间/h	2	2	2	2	2
铅笔硬度	3H	3H	3H	4H	5H
耐冲击性/cm	50	50	50	50	50
柔韧性/mm	1	1	1	2	2
耐水性((60±2) °C, 30 d)	漆膜局部起泡, 铅笔硬度 2H	漆膜完好, 铅笔硬度 2H	漆膜完好, 铅笔硬度 3H	漆膜完好, 铅笔硬度 3H	漆膜完好, 铅笔硬度 2H

从表 5 可以看出,改性脂环胺的引入对涂层表面电阻率及干性未体现出明显影响,随着加量的提高,涂层对带温介质的抗耐性明显提高,这是由于脂环胺中饱和的环状结构具有热稳定性所致。同时,环状结构的刚性在其加量过大时,表现出不利于涂层韧性的现象,综合考虑,最终选择改性脂环胺的加量为 1:0.2。

2.4 颜填料对涂料体系的影响

2.4.1 非导电颜填料对涂层表面电阻率的影响

为兼顾涂层的综合性能,涂料体系中不仅需要导电填料及导静电助剂提供抗静电性能,还需添加其他颜填料以增强涂层的防腐蚀性能。本文探究了非导电颜填料加量对涂层表面电阻率的影响,测试结果如表 6 所列。

从表 6 可以看出,非导电颜填料加量对涂层表面电

阻率影响较为明显,综合考虑,加量控制在 10%为宜。

表 6 非导电颜填料加量对涂层表面电阻率的影响

项目	非导电颜填料加量/%			
	0	10	20	30
表面电阻率/ Ω	10^6	10^7	10^{10}	10^{11}

2.4.2 颜基比对涂层性能的影响

抗静电涂料按导电机理分为本征型和添加型,添加型抗静电涂料是在绝缘性树脂材料中添加导电填料及导静电助剂赋予其导电性,成膜树脂是不发挥导电作用的。因此涂料体系的颜基比(P/B)是对涂层抗静电性能的影响较大。同时,防腐涂层的机械强度、韧性、渗透性和抗腐蚀性都会随着涂料颜基比的变化而变化,表 7 为不同 P/B 值制备的涂层性能测试结果。

表 7 不同 P/B 值对涂层性能的影响

项目	P/B					
	0.6:1	0.8:1	1:1	1.2:1	1.5:1	1.8:1
表面电阻/ Ω	10^{10}	10^8-10^9	10^7	10^5-10^6	10^5	10^4
铅笔硬度	2H	2H	3H	3H	4H	4H
耐冲击性/cm	50	50	50	50	<50	<50
柔韧性/mm	1	1	1	1	2	2
耐水性 ((60±2) °C, 30 d)	漆膜局部起泡, 铅笔硬度 H	漆膜完好, 铅笔硬度 H	漆膜完好, 铅笔硬度 2H	漆膜完好, 铅笔硬度 2H	漆膜完好, 铅笔硬度 3H	漆膜局部起泡, 铅笔硬度 2H

从表7可以看出,在P/B较低的情况下,漆膜表面电阻较高,几乎处于绝缘状态。随着P/B的提高,体系中导电颜填料含量增加,基料树脂含量减少,表面电阻逐渐下降,导电性越来越好。同时硬度有所增加,在一定范围内耐水性增强;但当P/B过高时,涂层韧性变差,耐冲击性及柔韧性下降,由于过多的颜填料不能被树脂有效包覆而造成涂层致密性下降。故选择1.2:1为最优颜基比。

2.5 涂膜综合性能检测结果

对本研究所制得的油舱内壁用环保型无溶剂环氧抗静电防腐涂料按实际使用需求进行综合性能测试,测试结果如表8所列。

表8 涂膜综合性能测定结果

项目	技术指标	检验标准
漆膜外观	漆膜平整、均匀、连续	目视
容器中状态	均匀黏稠流体,无可见杂质、无分层	
固体含量/%	98.22	GB/T 1725
细度/ μm	30	GB/T 6753.1
适用期/h	8	
表干时间/h	2	GB/T 1728
实干时间/h	24	GB/T 1728
表面电阻率/ Ω	1.7×10^6	
铅笔硬度	3H	GB/T 6739
耐冲击性/cm	50	GB/T 1732
柔韧性/mm	1	GB/T 1731
划格附着力/级	1	GB/T 9286
耐水性 ($(60 \pm 2)^\circ\text{C}$, 30 d)	漆膜无起泡、发软,无腐蚀扩展,铅笔硬度 2H	GB/T 1733
耐盐水和燃油性 ($(60 \pm 2)^\circ\text{C}$, 30 d)	漆膜无起泡、发软,无腐蚀扩展,浸入燃油部分轻微变色,铅笔硬度 2H	GB/T 9274
耐热性 (120°C , 24 h)	漆膜无起泡、开裂,轻微变色	GB/T 1735

从测试结果可以看出,本文研制的油舱内壁用环保型无溶剂环氧抗静电防腐涂料具有优异的抗静电性能及腐蚀介质抗耐性,能为油舱提供持久的抗静电防腐保护。

3 结语

本文研制了一种油舱内壁用环保型无溶剂环氧抗静电防腐涂料,该涂料以聚酰胺复配脂环胺固化双酚A环氧树脂,使涂层具有极佳的防腐蚀性能,通过添加自制阳离子反应型导电助剂及导电填料,使得涂层具有持久的抗静电能力。永久型导电助剂的引入,减少了导电粉体的用量,加之聚乙二醇二缩水甘油醚活性稀释剂的协同作用,大幅度降低了涂料的黏度,实现了涂料的无溶剂化。

研究发现,自制的导电助剂添加量为0.4%,活性稀释剂聚乙二醇二缩水甘油醚加量为20%,固化剂中聚酰胺与改性脂环胺的复配比例为1:0.2,非导电填料加量为10%,涂料体系颜基比为1.2:1时,涂层性能达到最优,抗静电性能及防腐性能优异,完全满足油舱实际环境使用需求。

参考文献:

- [1] 吴连锋,刘艳明,王贤明,等.抗静电涂料研究概述[J].涂料工业,2016(8):75-81.
- [2] 徐科,方健君,李敏.高耐性抗静电涂料的研究[J].涂料技术与文摘,2014(12):18-21.
- [3] 李留东,董存峰,杨茂伟,等.抗静电涂料的抗静电机理探讨[J].涂料技术与文摘,2010(11):38-44.
- [4] 呼海波,吴栋,吴永平,等.影响无溶剂环氧涂层耐高温高压性能的因素分析与研究[J].现代涂料与涂装,2023(11):19-21.
- [5] 田普锋,蒋勇,呼海波.无溶剂环氧涂层套管外防腐施工应用研究[J].现代涂料与涂装,2023(5):31-33.

(上接第8页)《钢结构防火涂料》解读[J].消防科学与技术,2021(2):252-254.

- [6] 张孝明.建筑外墙保温材料燃烧性能研究[J].信息记录材料,2021(4):26-27.
- [7] 刘乃勇.建筑物外保温材料防火性能研究[J].中国建筑装饰装修,2023(24):75-77.
- [8] 姜清淮,赵薇,王瑞华,等.无卤阻燃高残炭环氧树脂对环氧膨胀型防火涂料的性能影响研究[J].化工新型材料,2023

(12):188-191.

- [9] T L 萨迪,鞠彦兵,刘建昌,等.网络层次分析法原理及其应用:基于利益、机会、成本及风险的决策方法[M].北京:北京理工大学出版社,2015.
- [10] 许树柏.实用决策方法:层次分析法原理[M].天津:天津大学出版社,1988.
- [11] 杜春宇.社区安全管理评价指标体系的构建[J].北京工业职业技术学院学报,2016(3):89-92.