

团体标准

T/CSTM 00028-2019

石墨烯改性无溶剂导静电涂料

Graphene-modified solvent-free antistatic coatings

CSTM标准 正在使用

2019-02-15 发布

2019-02-15 实施

中关村材料试验技术联盟

发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容有可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由中国材料与试验团体标准委员会化工材料领域委员会（CSTM/FC05）提出。

本标准由中国材料与试验团体标准委员会化工材料领域委员会涂料和颜料技术委员会（CSTM/FC05/TC05）归口。

CSTM标准公布使用

石墨烯改性无溶剂导静电涂料

1 范围

本标准规定了石墨烯改性无溶剂导静电涂料的术语与定义、要求、试验方法、检验规则及标志、包装和贮存等内容。

本标准适用于以合成树脂为主要成膜物质，并添加石墨烯材料、颜填料、助剂等制成的无溶剂导静电涂料。产品主要用于石油、化工、电力、冶金等行业需要导静电的钢结构表面涂层防腐工程。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB 252—2015 普通柴油
- GB/T 1725—2007 色漆、清漆和塑料 不挥发物含量的测定
- GB/T 1728—1979 漆膜、腻子膜干燥时间测定法
- GB/T 1733—1993 漆膜耐水性测定法
- GB/T 1766—2008 色漆和清漆 涂层老化的评级方法
- GB/T 1768—2006 色漆和清漆 耐磨性的测定 旋转橡胶砂轮法
- GB/T 1771—2007 色漆和清漆 耐中性盐雾性能的测定
- GB/T 3186 色漆、清漆和色漆与清漆用原材料取样
- GB/T 5210—2006 色漆和清漆 拉开法附着力试验
- GB/T 6682—2008 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 6750—2007 色漆和清漆 密度的测定 比重瓶法
- GB/T 8170—2008 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 8923.1—2011 涂覆涂料前钢材表面处理 表面清洁度的目视评定 第1部分：未涂覆过的钢材表面和全面清除原有涂层后的钢材表面的锈蚀等级和处理等级
- GB/T 9264—2012 色漆和清漆 抗流挂性评定
- GB/T 9271 色漆和清漆 标准试板
- GB/T 9274—1988 色漆和清漆 耐液体介质的测定
- GB/T 9278 涂料试样状态调节和试验的温湿度
- GB/T 9750 涂料产品包装标志
- GB/T 13288.1—2008 涂覆涂料前钢材表面处理 喷射清理后的钢材表面粗糙度特性 第1部分：用于评定喷射清理后钢材表面粗糙度的 ISO 表面粗糙度比较样块的技术要求和定义
- GB/T 13452.2—2008 色漆和清漆 漆膜厚度的测定
- GB/T 13491 涂料产品包装通则
- GB/T 31416—2015 色漆和清漆 多组分涂料体系适用期的测定 样品制备和状态调节及试验指南
- HG/T 4337—2012 钢质输水管道无溶剂液体环氧涂料

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

石墨烯 graphene

每一个碳原子以 sp^2 杂化与三个相邻碳原子键合形成的蜂窝状结构的碳原子单层。

3.2

石墨烯材料 graphene materials, GM

由石墨烯单独或堆垛而成、层数不超过 10 层的碳纳米材料。

注1：包括对石墨烯材料通过修饰、改性或功能化等方式以实现某些特定功能。

注2：层数超过 10 层的为石墨。

3.3

表面电阻率 surface resistivity

单位面积内的表面电阻，用欧姆(Ω)表示。

4 要求

产品性能应符合表1的要求。

表1 要求

项 目	指 标	
在容器中的状态	搅拌混合后无硬块，呈均匀状态。	
不挥发物含量/% \geq	98	
密度/(g/ml)	商定值 \pm 0.05	
流挂性/ μ m \geq	350，或商定值	
适用期 ^a （时间商定）	通过	
干燥时间/h \leq	表干	8
	实干	24
石墨烯材料的定性	含有石墨烯材料	
涂膜外观	正常	
耐弯曲性	1.5° 涂层无裂纹	
耐冲击性（5 J）	不开裂、不剥落	
附着力（拉开法）/MPa \geq	8	
耐磨性（1 000 g/1 000r）/g \leq	0.10	
表面电阻率/ Ω	$1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^{11}$	

表1 续

项 目	指 标
耐沸水性 (48 h)	不起泡、不生锈、不开裂、不剥落
耐酸性[10% (质量分数) 硫酸溶液, 30 d]	不起泡、不生锈、不开裂、不剥落
耐碱性[10% (质量分数) 氢氧化钠溶液, 30 d]	不起泡、不生锈、不开裂、不剥落
耐盐水性[5% (质量分数) 氯化钠溶液, 30 d]	不起泡、不生锈、不开裂、不剥落
耐油性 (0 号柴油, 30d)	不起泡、不起皱、不开裂、不剥落
耐盐雾性 (2 400 h)	不起泡、不生锈、不开裂、不剥落
^a 适用于双组分涂料体系。	

5 试验方法

5.1 取样

产品按 GB/T 3186 的规定取样, 也可按商定方法取样。取样量根据检验需要确定。

5.2 试验环境

除非另有规定, 试板的状态调节应符合 GB/T 9278 的规定。

除非另有规定, 流挂性、适用期、干燥时间、涂膜外观、耐弯曲性、耐冲击性、附着力 (拉开法)、耐磨性和表面电阻率项目的试验环境应符合 GB/T 9278 的规定, 其余项目的试验环境按相关检验方法标准的规定进行。

5.3 试验样板的制备

5.3.1 底材及底材处理

除非另有商定, 按表 2 的规定选用底材。除非另有商定, 试验用钢板、铝板和玻璃板的材质和处理应符合 GB/T 9271 的规定。钢板经喷砂清理后, 表面清洁度应达到 GB/T 8923.1—2011 中规定的 Sa2^{1/2} 级, 表面粗糙度应达到 GB/T 13288.1—2008 中规定的“中 (G)”级。商定的底材材质类型和底材处理方法应在检验报告中注明。

5.3.2 试样准备

按产品规定的组分配比混合均匀并放置规定的熟化时间后制板。

5.3.3 试验样板的制备

除非另有商定, 按表 2 的规定制备试验样板。采用与本标准规定不同的样板制备方法和干膜厚度应在检验报告中注明。

涂膜厚度的测量按 GB/T 13452.2—2008 的规定进行。测量喷砂钢板上的干膜厚度时, 从试板的上部、中部和底部各取不少于两次读数, 读数时距离边缘至少 10 mm, 去掉任何异常高或低的读数, 取六次读数的平均值。

表2 试验样板的制备

检验项目	底材类型	底材尺寸/mm	涂装要求
干燥时间、涂膜外观	喷砂钢板	150×70×(3~6)	刷涂、刮涂或无气喷涂一道，干膜厚度(150±20) μm，涂膜外观项目放置48 h后测试。
耐弯曲性	喷砂钢板	200×25×6	刷涂、刮涂或无气喷涂二道，间隔24 h，每道干膜厚度(150±20) μm，放置7 d后测试。
耐冲击性		100×100×6	
耐磨性	铝板或玻璃板	直径100	
表面电阻率	喷砂钢板	300×300×(3~6)	
附着力(拉开法)、耐沸水性、耐酸性、耐碱性、耐盐水性、耐油性、耐盐雾性		150×70×(3~6)	

5.4 测试方法

5.4.1 一般规定

除非另有规定，在试验中仅使用确认为化学纯及以上纯度的试剂和符合 GB/T 6682—2008 中三级水要求的蒸馏水或去离子水。试验溶液在试验前预先调整到试验温度。

5.4.2 在容器中状态

打开容器，用调刀或搅拌棒搅拌，允许容器底部有沉淀，若经搅拌易于混合均匀，可评定为“搅拌混合后无硬块，呈均匀状态”。应分别检验各组分。

5.4.3 不挥发物含量

将产品按生产商规定的比例混合均匀后立即称量，称样量为(2±0.2)g。称量好的试样在(23±2)℃条件下放置 24 h 后，按 GB/T 1725—2007 的规定进行测试，烘烤温度为(105±2)℃，烘烤时间为 1 h。

5.4.4 密度

按 GB/T 6750—2007 的规定进行。将产品按生产商规定的比例混合均匀后进行测试。

5.4.5 流挂性

按 GB/T 9264—2012 中 7.2 的规定进行。将产品按生产商规定的比例混合均匀后进行测试。

5.4.6 适用期

按 GB/T 31416—2015 的规定进行。试验温度为(23±2)℃，放置商定的时间后，按 5.4.2 和 5.4.9 条的要求考察在容器中状态和涂膜外观。如果试验结果符合 5.4.2 和 5.4.9 条的要求，同时在制板过程中施涂无障碍，则认为能使用，评为“通过”。

5.4.7 干燥时间

按 GB/T 1728—1979 的规定，表干按乙法进行，实干按丙法进行。

5.4.8 石墨烯材料的定性

按附录 A、附录 B、附录 C 的规定进行。

5.4.9 涂膜外观

样板在散射日光下目视观察，如果涂膜均匀，无流挂、发花、针孔、开裂和剥落等涂膜病态，则评为“正常”。

5.4.10 耐弯曲性

按 HG/T 4337—2012 中附录 A 的规定进行。采用能使试板产生 1.5° 弯曲度的凹凸弯曲模进行测试。

5.4.11 耐冲击性

按 HG/T 4337—2012 中附录 B 的规定进行，冲击试验后用 4 倍放大镜对冲击点进行目视检查，不进行漏点检测。

5.4.12 附着力（拉开法）

按 GB/T 5210—2006 的规定，采用直径为 20 mm 的试柱，上下两个试柱与试板同轴心对接进行试验。

5.4.13 耐磨性

按 GB/T 1768—2006 的规定进行，砂轮型号为 CS-10。

5.4.14 表面电阻率

按 HG/T 4569—2013 中附录 A 的规定进行。

5.4.15 耐沸水性

按 GB/T 1733—1993 中乙法的规定进行。试验结束后取出样板观察。如出现起泡、生锈、开裂和剥落等涂膜病态现象，按 GB/T 1766—2008 进行描述。

5.4.16 耐酸性、耐碱性、耐盐水性

按 GB/T 9274—1988 中甲法的规定进行。试验结束后取出样板观察。如出现起泡、生锈、开裂和剥落等涂膜病态现象，按 GB/T 1766—2008 进行描述。

5.4.17 耐油性

按 GB/T 9274—1988 中甲法的规定进行。浸入符合 GB 252—2015 要求的 0 号柴油中，试验结束后取出样板观察。如出现起泡、起皱、开裂和剥落等涂膜病态现象，按 GB/T 1766—2008 进行描述。

5.4.18 耐盐雾性

按 GB/T 1771—2007 的规定进行。试验结束后取出样板观察，如出现起泡、生锈、开裂和剥落等涂膜病态现象，按 GB/T 1766—2008 进行描述，试板四周边缘、板孔周围 5 mm 以内及外来因素引起的破坏现象不作考查。

6 检验规则

6.1 检验分类

6.1.1 产品检验分为出厂检验和型式检验。

6.1.2 出厂检验项目包括在容器中状态、不挥发物含量、密度、流挂性、干燥时间和涂膜外观。

6.1.3 型式检验项目包括本标准所列的全部技术要求。在正常生产情况下，耐酸性、耐碱性、耐盐水性、耐油性每二年至少检验一次；石墨烯材料的定性、耐盐雾性，每三年至少检验一次；其余项目每年至少检验一次。

6.2 检验结果的判定

6.2.1 检验结果的判定按 GB/T 8170—2008 中修约值比较法的规定进行。

6.2.2 应检项目的检验结果均达到本标准的要求时，该试验样品为符合本标准的要求。

7 标志、包装和贮存

7.1 标志

按 GB/T 9750 的规定进行。在包装标志或说明书上注明产品类别。包装标志上应明确组分配比。

7.2 包装

按 GB/T 13491 中一级包装要求的规定进行。

7.3 贮存

产品贮存时应保证通风、干燥，防止日光直接照射，并应隔绝火源、远离热源。产品应根据类型定出贮存期，并在包装标志上明示。

附 录 A
(规范性附录)
石墨烯材料的定性 (扫描电镜能谱法)

A.1 范围

本方法适用于石墨烯材料含量不低于 1% 的石墨烯改性无溶剂导静电涂料中石墨烯材料的定性测定。其他类型涂料中石墨烯材料的定性测定也可参照本方法。

A.2 原理

选用合适的溶剂稀释试样, 经高速离心分离, 去除清液, 提取离心剩余物的黑色物质。在扫描电镜下观察该提取物中是否含有具备石墨烯材料典型二维形貌特征的物质, 并用能谱仪对该二维材料进行元素分析。经扫描电镜能谱仪分析, 具备石墨烯材料典型形貌特征的二维碳材料即认为是石墨烯材料。

注 1: 离心时, 由于涂料中颜、填料各组分的质量及所受到的离心力不同, 会使各组分分层, 石墨烯材料一般会在最上层, 此时可以直接提取最上层的黑色物质; 如果黑色物质的上层还有其他颜色的物质, 此时需要将这些物质剔除, 然后再提取黑色物质。

注 2: 建议对操作人员进行形貌特征识别的专业培训, 以得到可靠的结果。

A.3 试剂和材料

A.3.1 除非另有规定, 在试验中仅使用确认为分析纯及以上纯度的试剂。

A.3.2 离心分离用混合溶剂: 按二甲苯: 丙酮=1:1 的体积比混合, 或其他合适的溶剂。

A.3.3 离心管: 容量 7 mL, 或根据实际离心效果确定的容量。

A.4 仪器设备

A.4.1 离心机: 转速 2 000 r/min~15 000 r/min。

A.4.2 扫描电镜能谱仪: 扫描电镜分辨率 $\leq 1 \mu\text{m}$, 能谱仪至少能准确分辨碳元素。

A.5 实验步骤

A.5.1 平行试验

平行进行两次试验。

A.5.2 离心

A.5.2.1 取待试涂料产品的液态基料组分, 搅拌均匀后, 取适量样品放入离心管 (见 A.3.3) 至离心管容量的 1/4 处, 然后加入混合溶剂 (见 A.3.2) 至离心管容量的 2/3 处, 搅拌混合均匀。

A.5.2.2 将离心管放入离心机 (见 A.4.1) 中, 以 11 000 r/min 的转速高速离心 20 min, 离心完成后倒去上层清液, 保留离心剩余物。

A. 5. 2. 3 在离心剩余物中再次加入混合溶剂（见 A. 3. 2），按 A. 5. 2. 1、A. 5. 2. 2 条的规定再次进行离心分离，共离心 3 次。

注：离心转速、离心时间及离心次数可根据实际离心分离效果进行调整。

A. 5. 3 样品制备

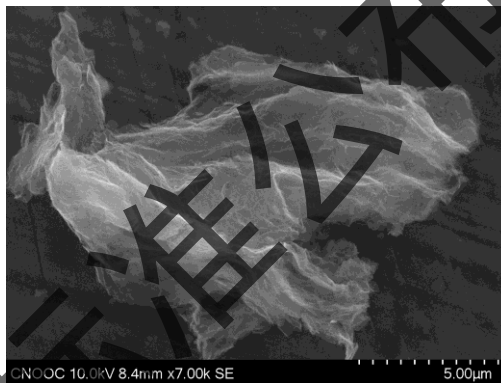
取 3 次离心之后的离心剩余物，取其中的黑色物质均匀分散在铜胶带上，放入扫描电镜能谱仪（见 A. 4. 2）中观察该提取物中各类材料的形貌，并用能谱仪对观察到的片状二维材料进行元素分析。

A. 6 结果判定

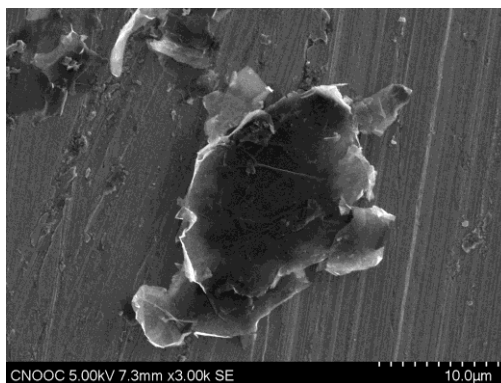
两次平行试验中，有一次试验发现扫描电镜视野中存在同时满足下列两个条件的物质，即认为“含有石墨烯材料”，否则认为“不含有石墨烯材料”：

- 存在符合图 A. 1 或图 A. 2 典型石墨烯材料二维形貌特征的物质；
- 该物质以碳元素为其主体元素。

注：氧化还原法制备的石墨烯材料以及对石墨烯材料进行修饰、改性或功能化等处理会使其含有少量的氮、氧等元素。



图A. 1 氧化还原法制备的石墨烯材料扫描电镜形貌图

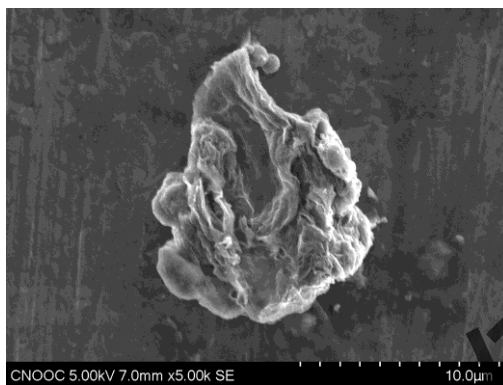


图A. 2 物理法制备的石墨烯材料扫描电镜形貌图

附录 B
(资料性附录)

石墨烯改性无溶剂导静电涂料中石墨烯材料的扫描电镜图例

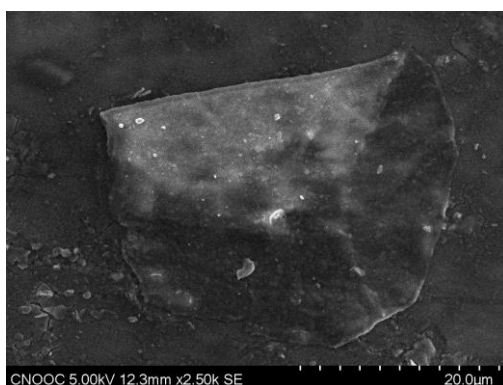
石墨烯改性无溶剂导静电涂料中石墨烯材料的扫描电镜图例见图 B. 1、图 B. 2、图 B. 3、图 B. 4。



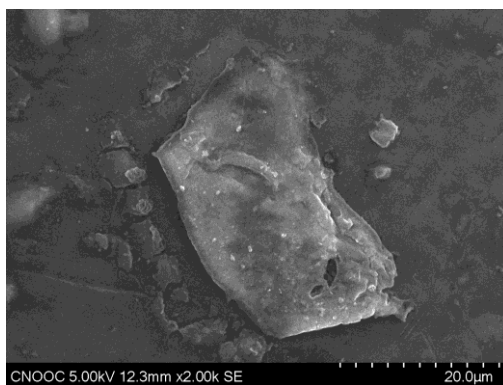
图A. 3 石墨烯改性无溶剂导静电涂料中石墨烯材料的扫描电镜形貌图（氧化还原法）



图A. 4 石墨烯改性无溶剂导静电涂料中石墨烯材料的扫描电镜形貌图（物理法）



图A. 5 石墨烯改性无溶剂导静电涂料中石墨烯材料的扫描电镜形貌图（改性石墨烯-1）



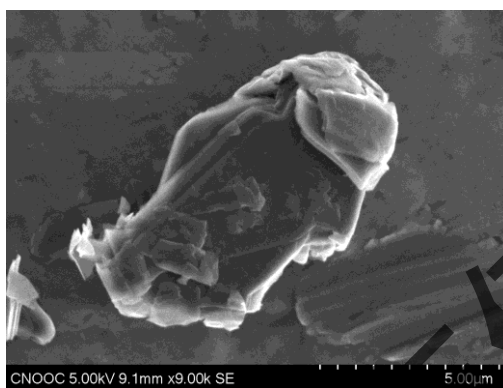
图A.6 石墨烯改性无溶剂导静电涂料中石墨烯材料的扫描电镜形貌图（改性石墨烯-2）

CSTM标准公布使用

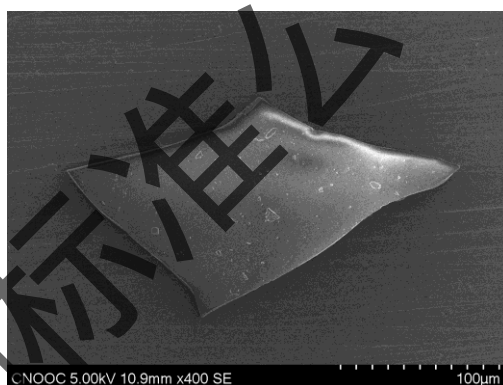
附录 C
(资料性附录)

易与石墨烯材料混淆的典型物质的扫描电镜图例

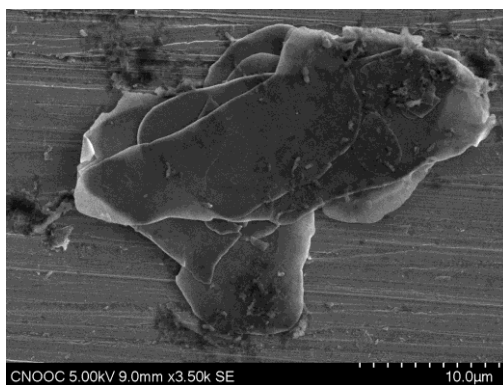
易与石墨烯材料混淆的典型物质的扫描电镜图例见图 C. 1、图 C. 2、图 C. 3、图 C. 4、图 C. 5、图 C. 6。



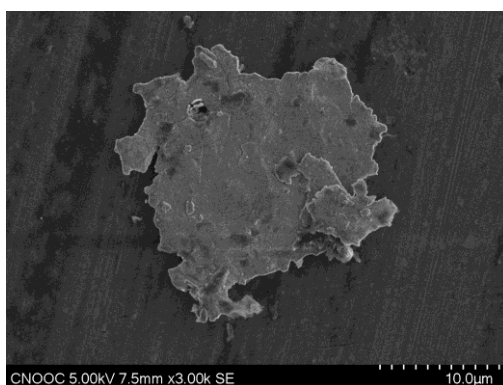
图A. 7 石墨的扫描电镜形貌图



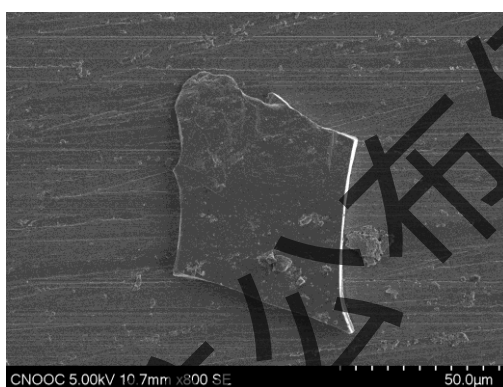
图A. 8 玻璃鳞片的扫描电镜形貌图



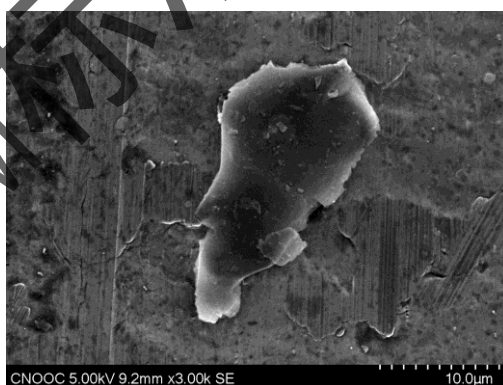
图A. 9 铝粉的扫描电镜形貌图



图A.10 片状锌粉的扫描电镜形貌图



图A.11 云母氧化铁的扫描电镜形貌图



图A.12 云母的扫描电镜形貌图

附 录 D
(资料性附录)

本标准负责起草单位：江苏金陵特种涂料有限公司。

本标准参加起草单位：中海油常州涂料化工研究院有限公司、信和新材料股份有限公司、北京碧海舟腐蚀防护工业股份有限公司、冶建新材料股份有限公司、安徽汇利涂料科技有限公司、中国石化扬子石油化工有限公司。

本标准主要起草人：林蛟、张雷、李跃武、季军宏、王玉鹏、陈刚、李依璇、史优良、王其超、章炳华、戴高群、孙小丽。

CSTM标准公布使用