

经验交流

塑料脱漆剂的设计

李佑斌¹, 邹洪庆²

(1. 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072; 2. 中国兵器工业第59研究所, 重庆 400039)

[摘要] 由于塑料具有许多优良的特点,在诸多领域获得了广泛的应用,塑料的涂装技术也因此获得了迅猛发展。塑料涂装要求严格,稍有不慎,涂层质量难以满足使用要求,必须退掉重涂,塑料退漆剂的研制引起了人们的重视。塑料退漆的难点在于漆层被退掉的同时,塑料底材不被溶解。以溶剂的相似相容性规律、溶解度参数相近规律和溶剂化规律为基础,探讨了塑料退漆剂的设计思路,介绍了设计经验,并简要叙述了助剂的选择原则。

[关键词] 塑料脱漆剂;经验总结;设计思路

[中图分类号] TQ314.269

[文献标识码] B

[文章编号] 1001-3660(2007)06-0087-04

The design of Plastic Paint Remover

LI You-bin¹, ZOU Hong-qing²

(1. Materials Science and Engineering College of Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. No. 59 Institute of China Ordnance Industry, Chongqing 400039, China)

[Abstract] The painting process of plastic get rapidly development because of excellent characteristics of plastic and its widely application in many fields. The painting process of plastic has strict requirement for coating quality. If coating quality can't achieve use requirement, the coating must be recoated. So the preparation of plastic paint remover is paid attention to. The difficulty of plastic paint removing is that the plastic base can't be dissolved when the coating is being removed. Based on the similar compatibility rule, similarity rule of solubility parameter and solvating rule of solvent, the design thinking of plastic paint remover was discussed, the design experience was introduced and the choice principle of auxiliary agent was resumed.

[Key words] Plastic paint remover; Experience summary; Design thinking

0 引言

电镀和涂装的质量与表面处理的过程控制密切相关,尤其在塑料表面涂覆要求更加严格,稍有不慎,就会造成废品,必须脱掉重新涂覆。但是设计塑料脱漆剂比金属脱漆剂困难得多,因为塑料底材主要考虑它的机械性能和加工性,一般较少考虑它的耐溶剂性,而在它的表面涂上1层涂料,不但使其美观,而且具有涂层一般均具有的较好的耐候性和耐溶剂性能。这就形成底材塑料往往不如涂层(涂料)耐溶剂溶解的现象。现在塑料涂覆迅猛发展,而市场上的脱漆剂都是一些金属脱漆剂,对塑料不适用,会造成塑料和涂料一起被溶解的现象。所以设计塑料脱漆剂成为当务之急。笔者设计的LUP-1型多功能塑料脱漆剂,解决了塑料脱漆难的问题,现将设计塑料脱漆剂的经验汇总此文。

设计塑料脱漆剂的关键是如何选择溶剂,要求只能溶解涂层(涂料),不能损伤底材塑料。解决这个问题关键是掌握并

应用好溶剂的溶解能力三规律,即:1)相似相溶规律;2)溶解度参数相近规律;3)溶剂化规律。笔者在设计塑料脱漆剂时,遵循此规律,取得了较好的成效。

1 溶剂的溶解能力及在脱漆剂设计中的应用

1.1 相似相溶规律

1) 结构相似规律:聚合物与溶剂的分子结构相似时,容易溶解,如天然橡胶可溶于烃类溶剂,聚乙烯醇可溶于水。

2) 极性相似规律:非极性溶质(涂料)能溶于非极性溶剂中。实践证明它只能是定性的,有时甚至是错误的,如硝基甲烷就不能溶解硝化纤维素。在设计塑料脱漆剂时,可用此作为初步判断。

1.2 溶解度参数相近规律及应用^[1]

溶剂的溶解度参数相近规律是指溶剂与聚合物的溶解度参数(δ)相等或相近时(其差值范围小于1.3~1.8)则可以溶解,否则不溶。在设计塑料脱漆剂时应用此规律时反其道而行之,即选择溶解涂层,不溶解底材塑料的溶剂。

根据Hildebrand的定义:溶解度参数是内聚能密度的平方

[收稿日期] 2007-06-01

[作者简介] 李佑斌(1934-),男,河北枣强人,讲师,本科,长期从事防腐及有机材料的教学和科研。

根,表达式:

$$\delta = (\Delta E/V)^{1/2}$$

式中, δ 为溶解度参数; ΔE 为每摩尔物质的内聚能; V 为摩尔体积。 δ 的单位(设计时要注意不同资料中单位不同,可换算): $(\text{卡}/\text{厘米}^3)^{1/2}$ 或 $(\text{焦耳}/\text{米}^3)^{1/2}$,常写为 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 或 $(\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$, $1(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2} = 2.046 \times 10^3 (\text{J}/\text{m}^3)^{1/2}$ 。

$$\text{溶解度参数可以通过热力学计算,也可以进行测量。在设计时常用的是直接从有关文献中查得。常用溶剂的溶解度参数列于表 1。}$$

表 1 溶剂的溶解度参数和依据氢键力分组表^[2]

Table 1 List of solubility parameter and hydrogen key

第 1 组			第 2 组			第 3 组		
溶剂名称	$\delta_p/[\times 10^3 (\text{J} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2}]$	氢键值	溶剂名称	$\delta_m/[\times 10^3 (\text{J} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2}]$	氢键值	溶剂名称	$\delta_s/[\times 10^3 (\text{J} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2}]$	氢键值
正戊烷	14.322	0.0	异佛尔酮	18.619	14.9	2-乙基己醇	19.437	18.7
正己烷	14.936	0.0	醋酸甲基戊酯	16.368	9.0	正辛醇	21.074	18.7
环己烷	16.777	0.0	醋酸丁酯	17.391	8.8	苯甲醇	24.757	18.7
二氯甲烷	20.051	1.5	丁基卡必醇	18.209	13.0	正丁醇	23.324	18.7
甲苯	18.209	4.5	甲基异丁基酮	17.186	7.7	正丙醇	24.347	18.7
苯	18.823	0.0	溶剂剂	20.255	13.0	乙醇	25.984	18.7
二甲苯	18.005	4.5	γ -丁内酯	31.713	9.7	甲醇	29.667	18.7
1-硝基丙烷	21.892	2.5	甲基溶剂剂	22.097	13.0	二丙酮醇	18.823	13.0
硝基乙烷	22.711	2.5	N,N-二甲基甲酰胺	21.483	11.7			
			碳酸丙烯酯	27.212	4.9			
			N-甲基吡咯烷酮	21.483				
			二甲亚砜	26.393	7.7			

注: δ_p 为弱氢键, δ_m 为中氢键, δ_s 为强氢键。

根据溶解度参数相近的规律,除知道溶剂的溶解度参数外,还要知道树脂的溶解度参数。它是通过化学结构计算求得的,也可从有关文献查得。部分树脂的溶解度参数列于表 2 和表 3。

有时 2 种溶剂不能单独溶解某聚合物,但按一定比例混合后,可以较好地溶解该聚合物^[3,4]。混合溶剂的配比,可按混合溶剂的溶解度参数计算公式计算,其公式为:

$$\delta_m = \varphi_1 \delta_1 + \varphi_2 \delta_2 + \cdots = \sum_{i=1}^m \varphi_i \delta_i \quad (2)$$

式中, φ_i 为各组分的体积分数, δ_i 为各组分的溶解度参数。

笔者在设计脱除丙烯酸共聚物涂层($\delta_m = 11.1$)的脱漆剂时,想利用高沸点、低挥发性的溶剂。知道二甲亚砜 $\delta_{\text{DMSO}} = 12.9$,乙酸戊酯 $\delta = 8.0$,从溶解度参数近似规律知道 2 种溶剂都不能单独溶解丙烯酸共聚物涂层,利用混合溶剂的协同效应,组成混合溶剂就可能设计出优良的脱漆剂。设乙酸戊酯所占体积分数为 x ,二甲亚砜体积分数为 $1-x$,要使该混合溶剂对丙烯酸共聚物有最大的溶解能力,根据溶解度参数相近的规律,代入式(2),即:

$$11.1 = 8x + 12.9(1-x)$$

则 $x = 0.36$,即该脱漆剂中,乙酸戊酯占 36%,而二甲亚砜占 64%。这 2 种溶剂按该比例混合,就能溶解丙烯酸共聚物涂层。

1.3 溶剂化规律^[3,5]

前面所述溶解度参数相近规律,并不能准确预测高聚物在某溶剂中是否溶解。这是因为没有考虑氢键力的作用,也只能适用于非极性基团(或碱性基团)与溶剂中的碱性基团(或酸性基团)起溶剂化作用而溶解。所指的酸、碱是广义的,酸是指电子接受体(亲电子体),碱是电子给予体(亲核体)。

常见亲电子体、亲核体的强弱次序排列如下^[6]:

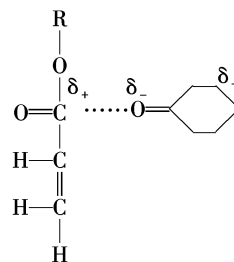
亲电基团: $-\text{SO}_2\text{OH} > -\text{COOH} > -\text{C}_6\text{H}_4\text{OH} > =\text{CHNO}_2$

$> -\text{CH}_2\text{Cl} > =\text{CH}_2\text{Cl}$

亲核基团: $-\text{CH}_2\text{NH}_2 > -\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 > -\text{CON}(\text{CH}_3)_2 > -\text{CONH}- > -\text{PO}_4 > -\text{CH}_2\text{COCH}_2- > -\text{CH}_2\text{OCOCH}_2- > -\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$

如硝基纤维素含有亲电子基团 $-\text{ONO}_2$,可溶于给电子基团的溶剂,如丙酮、醇醚混合溶剂。

笔者在设计时遇到 1 个难题,就是底材塑料是聚碳酸酯($\delta_m = 9.8$),涂料层是丙烯酸酯($\delta_m = 10.5$),两者溶解度参数很近似,又同属中氢键范围,根据溶解度参数近似规律选用溶剂结果是费力不讨好。后来,依据“溶剂化规律”解决了这一难题:聚碳酸酯是给电子性聚合物,而丙烯酸酯是亲电子聚合物(含有一 $-\text{COO}-$ 酯基,是强亲电子基团,使 β 碳原子显很强的正电性)^[7],问题就迎刃而解了。找 1 种给电子的溶剂环己酮($\delta = 9.9$),因环己酮是给电子的溶剂,不会溶解也是给电子的碳酸酯。环己酮只能与丙烯酸酯作用,如图 1 所示,这就确定主溶剂为环己酮,再加一些助剂,就成为 1 种优良的脱除碳酸酯底材上的丙烯酸酯涂层的脱漆剂。通过这个例证,充分说明了“溶剂化规律”的意义^[8]。



丙烯酸酯 (亲电子性) 环己酮 (给电子性)

图 1 丙烯酸酯与环己酮作用

Figure 1 Action of acrylate on cyclohexanone

表 2 一些常用塑料材料的溶解度参数 δ 值^[6]

Table 2 Solubility parameter of several common plastic materials

塑料材料	$\delta/[\times 10^3 (\text{J} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2}]$	塑料材料	$\delta/[\times 10^3 (\text{J} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2}]$
高压法聚乙烯	16.16	醋酸纤维树脂	22.30
聚丙烯	15.96 ~ 16.37	聚碳酸酯	20.05
聚苯乙烯	17.60 ~ 19.85	聚酰胺	25.98 ~ 27.83
丙烯酸树脂	18.41 ~ 19.44	聚氨酯	20.46
聚氯乙烯(硬质)	19.44 ~ 19.85	聚酯	21.89
AS 树脂	23.12 ~ 25.58	酚醛树脂	23.53
ABS 树脂	19.64 ~ 23.32	脲醛树脂	19.64 ~ 20.66
聚甲醛树脂	22.01	三聚氰胺树脂	19.64 ~ 20.66

表 3 涂料中常用树脂的溶解度参数^[2]

Table 3 Solubility parameter of common resins in coating

$\times 10^3 (\text{J} \cdot \text{m}^{-3})^{1/2}$

树脂名称	δ_p	δ_m	δ_s	树脂名称	δ_p	δ_m	δ_s
虫胶	0	20.46 ~ 22.71	19.44 ~ 28.64	聚酯树脂	16.37 ~ 22.51	14.32 ~ 24.55	18.41 ~ 22.51
天然橡胶	16.57 ~ 17.39	0	0	三聚氰胺甲醛树脂	17.39 ~ 22.71	15.14 ~ 22.71	19.44 ~ 24.35
氯化橡胶	17.39 ~ 21.69	15.96 ~ 22.10	0	环氧树脂(环氧当量 400 ~ 500)	20.46 ~ 22.51	16.37 ~ 26.60	0
硝基纤维	22.71 ~ 25.98	15.96 ~ 30.08	25.98 ~ 29.67	环氧树脂(环氧当量 800 ~ 900)	0	16.37 ~ 26.60	0
醋酸纤维	22.71 ~ 25.58	20.46 ~ 29.67	0	环氧树脂(环氧当量 1700 ~ 2000)	0	16.37 ~ 26.60	0
醋酸丁酸纤维(CAB1/2s)	22.71 ~ 25.98	17.39 ~ 30.08	25.98 ~ 29.67	环氧树脂(环氧当量 2000 ~ 4000)	0	16.37 ~ 20.46	0
聚乙烯醇缩丁醛	0	18.41 ~ 22.51	18.41 ~ 30.69	干性油环氧酯	16.37 ~ 22.51	14.32 ~ 20.46	0
聚氯乙烯	17.39 ~ 22.51	15.96 ~ 21.48	0	聚氨基甲酸酯	16.37 ~ 22.51	16.37 ~ 24.55	0
乙烯树脂 VYHH	19.03 ~ 22.71	15.96 ~ 26.60	0	不饱和聚酯	18.82 ~ 25.98	16.37 ~ 30.08	0
氯乙烯-醋酸乙烯树脂 VAGH	18.41 ~ 22.71	14.32 ~ 28.64	0	聚甲基丙烯酸甲酯	16.37 ~ 26.60	16.37 ~ 26.60	0
松香甘油酯胶树脂	14.32 ~ 21.69	15.14 ~ 22.10	19.44 ~ 22.30	丙烯酸酯共聚物(AcyloidB-72)	21.69 ~ 25.98	18.21 ~ 27.21	0
酚醛树脂	17.39 ~ 23.53	15.96 ~ 27.01	19.03 ~ 27.83	有机硅树脂	14.32 ~ 19.44	19.03 ~ 22.10	19.44 ~ 23.53
短油度醇酸树脂	16.37 ~ 22.51	14.32 ~ 24.55	18.41 ~ 22.51	聚苯乙烯	17.39 ~ 22.71	19.03 ~ 20.26	
中油度醇酸树脂	14.32 ~ 22.51	14.32 ~ 24.55	18.41 ~ 22.51	聚四氯乙烯	11.87 ~ 13.09		
长油度醇酸树脂	14.32 ~ 22.51	14.32 ~ 20.46	18.41 ~ 22.51	聚碳酸酯	19.44 ~ 21.69	19.44 ~ 20.46	

注:表中 δ_p 表示弱氢键溶解度参数, δ_m 表示中等氢键溶解度参数, δ_s 表示强氢键溶解度参数。

2 脱漆剂的助剂

设计 1 种比较理想的塑料脱漆剂并不是选好主溶剂就大功告成,还要选加一些助剂,因为助剂在脱漆剂组成中也占有很重要的位置。但是这往往被人忽视,使得脱漆剂不能令人满意。

1) 乳化剂 属于表面活性剂。它的分子结构中含有亲水和亲油两部分,少量加入可引起表面张力降低,具有渗透、乳化、增溶、洗净等多项表面活性功能。通常根据溶剂的酸、碱性选择乳化剂,如 OP-10、十二烷基苯硫酸钠等。

2) 活化剂 是一些亲核性溶剂,它的作用是加速破坏大分子链,加强对涂层的渗透和溶胀,加速脱漆速度。主要是胺类、有机酸、酚类。

3) 阻挥发剂 脱漆剂要求挥发性要慢,需要加一些阻止溶剂挥发的物质。目前流行的不燃脱漆剂采用二氯甲烷、四氯化碳这些易挥发的溶剂,就采取石蜡作为阻挥发剂,效果不错,但脱漆后要彻底清除残留石蜡。笔者建议加苯甲醇(苄醇)、乙二醇单烷基醚羧酸酯、二甘醇丁醚等,加入量为脱漆剂的 10% ~ 20%,还能起到助溶的作用。

4) 增稠剂 如果脱漆剂使用在大型构件表面,需要黏稠膏状脱漆剂能粘附在上面,这就需要添加增稠剂,如纤维素类、气相二氧化硅(白炭黑)、聚乙烯醇、钛酸酯偶联剂、低分子聚乙烯蜡等。

5) 助溶剂 可以协同主溶剂充分渗透涂膜,加速脱漆效果,还能起到潜溶剂的作用。助溶剂为醇类,一般采用乙醇。

3 结 语

塑料脱漆剂与金属脱漆剂有根本上的不同。目前市场上出售的脱漆剂是用在金属上脱漆的,用在塑料底材上脱涂层会造成两者都溶的现象,所以笔者建议把塑料脱漆剂单独列为 1 种脱漆剂。目前迫切需要设计出更多更好的塑料脱漆剂。相信在不久的将来,会出现塑料脱漆剂与金属脱漆剂并驾齐驱的局面。

[参 考 文 献]

[1] 曹京宜. 涂装表面预处理技术与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2004. 181-183

- [2] 梁增田. 塑料用涂料与涂装[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 2006. 44-52
- [3] Zemo W Wicks, Jr Trank N Johns, Peter Pappas S. Organic Coatings Science and Technology [M]. John Wiley and Sons. ,1999. 351-378
- [4] 姜英涛. 涂料基础[M]. 第二版. 北京: 化学工业出版社, 2004. 87-97
- [5] 西摩 R B(美). 塑料防腐蚀应用简明手册[M]. 叶斌译. 北京: 化学工业出版社, 1991. 42-46
- [6] 涂料工艺编委会. 涂料工艺(上册)[M]. 第三版. 北京: 化学工业出版社, 1997. 62-76
- [7] 汪玉和. 非金属材料化学[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1992. 304-305
- [8] 李佑斌. 脱漆剂的设计[J]. 上海涂料, 2007, 45(1): 26-30

(上接第 84 页)

表 2 喷涂工艺参数
Table 2 Spraying technological parameter

序号	项 目 名 称	喷 砂	喷 YF112 粉末 (250 ~ 320 目)	喷 Al ₂ O ₃ /40% TiO ₂ (250 ~ 320 目)	
				钢质工件	铝质工件
1	氧气流量/(m ³ · h ⁻¹)	1.8	1.2	1.3 ~ 1.4	1.1 ~ 1.2
	乙炔流量/(m ³ · h ⁻¹)	1.2	0.9 ~ 1.0	1.0 ~ 1.1	0.8 ~ 0.9
	氮气流量/(m ³ · h ⁻¹)	最大	0.8 ~ 0.9	0.3	0.3
2	氧气压力/MPa	0.4	0.4	0.4	0.4
	乙炔压力/MPa	0.12	0.12	0.12	0.12
	氮气压力/MPa	0.2	0.2	0.2	0.2
	空气压力/MPa	0.2	0.2	0.2	0.2
3	喷涂刀板类行车速度 800 ~ 850mm/min(1090 ~ 1150r/min)				
4	喷涂频率值为 23.75 ~ 24Hz				
5	喷枪口与工件需喷涂面相对位置为 170mm				
6	喷涂轴类工件	回转部分电机转速 $\eta_{电机} = 71.11 \times 800 / \text{工件直径}$			
		小车行走电机转速 $\eta_{电机} = 1.37 \times 800 / \text{工件直径}$			

3 实际效果和前景

3.1 实际效果

有了先进的进口设备以后,该企业为了确保产品的质量,先开始试生产,并对用户浙江富邦皮革有限公司、海宁上元皮革有限公司这 2 家企业进行跟踪,获得了一系列相关数据,得到了首肯,初战告捷。调整优化后,投入了批量生产。到目前为止,金利孚有限公司已生产了主机配套刀板约 100 副,分别销往广东、福建、温州、江苏、河南、河北、山东等地 60 多家制革企业,用户反映都比较好,刀板喷涂质量有了明显改观,使用寿命比原来未经喷涂的刀板提高了 3 倍以上,达到和超过了国外同类进口刀板的平均使用寿命(8 个月质量水平),皮革剖面层质量有了保障,大大延长了换刀、调刀的周期和刀板综合成本,使用户得到了实际的利益。而采用 Al₂O₃-40% TiO₂ 陶瓷粉末,喷涂喷水织机上的不锈钢测长鼓、铝制品测长鼓和漆包线生产线上铝导轮,也取得了显著成效。先后为龙巢集团喷水织机上加工 2000 余套测长鼓,为长城线贸集团漆包线生产线上加工 1000 多套铝导轮,经用户反映:涂层光滑平顺,滑动性好,无脱落现象。喷涂质量明显优于原来采用的等离子喷涂,使用寿命可达 2 年以上。

3.2 市场前景和意义

湖州金利孚刀具有限公司生产的喷涂刀板和测长鼓,由于适销对路,销售价位低,很快受到了皮革生产厂家和纺织企业的青睐,在短短的几年时间里,产品销量大幅上升,不仅在国内打开了销路,而且还引起了欧美等国的重视,订货商纷至沓来,呈

现出非常喜人的景象。据初步估计,该公司自用了新技术以来,已为企业新增产值 85 万元,新增税利 45 万元,这对于 1 家规模不大的企业来说,确实是 1 笔不小的收益。由于我国是 1 个皮革生产和纺织品生产大国,对皮革刀板和测长鼓的需求量自然较大,因而市场潜力非常之大。完全可以肯定,在未来的数年里,随着销售渠道的扩大,需求量还将会继续攀升;再加上新应用领域的开拓,国际市场的打开,市场空间就更大了。可以这样说,表面处理技术的应用方兴未艾,前景看好。

新技术的应用,提升了产品的质量,为企业带来了可观的经济效益是肯定的。但更重要的是,由此激发和熏陶了 1 支肯开动脑筋、真抓实干、注重技术革新的工程技术人员队伍和管理人员队伍,若还能开拓思路,并发扬光大,定将产生更大的实际收益,这非常有利于企业朝着可持续发展的方向前进,因而其意义非常之大。

[参 考 文 献]

- [1] 凌勇坚. 用可持续发展理念提高进口设备管理水平[J]. 中国设备工程, 2006, 21(11): 13
- [2] 成大先. 机械设计手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 1
- [3] 肖明颖, 王引真, 秦清彬, 等. 单枪共喷异种粒子涂层结构及结合强度分析[J]. 表面技术, 2007, 36(2): 9-11
- [4] 凌勇坚. 如何用三爪卡盘夹装矩形工件[J]. 工具技术, 2004, 38(4): 66
- [5] 王立军, 赵春英, 管秀荣, 等. 铝合金磷化与喷涂氟碳涂料配套性研究[J]. 表面技术, 2006, 35(5): 23-25