

溶剂型可剥性塑料的研制

张天震, 李淑英

(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

[摘要] 为了解决传统涂料去膜困难, 价格高, 对环境要求严格等缺点, 研制出了一种溶剂型可剥性塑料, 该产品不仅易剥离, 成本低, 对环境无特殊要求, 而且具有优良的机械性能和防腐性能。选用乙基纤维素为主要成膜材料, 加入辅助成膜材料、缓蚀剂、防水剂、溶剂等成分, 通过正交试验优化配方。分别采用拉伸性能试验、防锈试验对溶剂型可剥性塑料的性能进行研究。试验表明: 第一, 可剥性塑料具有优良的拉伸性能, 拉伸强度高达 16.3 MPa。第二, 可剥性塑料具有优良的防锈性能, 在盐雾试验中, 低碳钢片、纯铝片试样分别放置 472、528h 没有出现锈迹; 将样品分别浸泡在自来水中 480h, 5% H_2SO_4 溶液中 367h, 5% NaOH 溶液中 486h, 3% NaCl 溶液中 402h, 试片均没有出现腐蚀现象。

[关键词] 溶剂型; 可剥性; 耐蚀性; 塑料

[中图分类号] TG174.48

[文献标识码] A

[文章编号] 1001-3660(2008)04-0076-03

Research for Solvent Strippable Plastics

ZHANG Tian-zhen, LI Shu-ying

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

[Abstract] In order to solve the difficulty of cleaning membrane, high cost and strict requirement to environment for traditional coating, one kind of solvent strippable plastic was developed. This product not only is easy to strip, low-cost, without special requirement to the environment, but also has fine mechanical property and antiseptic property. Ethyl cellulose was used as the main film-forming material. Other ingredients, such as the auxiliary film-forming material, inhibitor, water-repellent, solvent and so on, were joined. The formulation was optimized through the orthogonal experiment. Tensile property experiment and rust preventing ability test were used separately to research the properties of solvent strippable plastic. The experiment indicates the following points Firstly, the strippable plastics have excellent tensile property, its tensile-strength reaches as high as 16.3 MPa; Secondly, the strippable plastics have the excellent rust resistance, the low-carbon steel and pure aluminum are separately placed for 472h, 528h and have not presented rust in the process of salt spray test; After being soaked separately in the running water for 480h, 5% H_2SO_4 for 367h, 5% NaOH for 486h and 3% NaCl for 402h, the test piece has not presented the corrosion phenomena.

[Key words] Solvent; Strippable; Corrosion resistance; Plastic

0 引言

可剥性塑料涂膜是在第 2 次世界大战中发展起来的一种以塑料为主体成膜材料, 以隔绝侵蚀性介质为防锈机理的暂时性防锈材料。由于膜层在去除时很容易剥下来, 对物体表面不会造成伤害, 且去除膜层后在物体表面不留任何残余物。因此可剥性塑料不仅在国防工业^[1-5]中占据了重要位置, 还在仪器、仪表、机械、电子、汽车等行业受到重视^[6-8], 在日本、美国及欧洲一些国家得到广泛的研究应用^[9]。在我国, 可剥性塑料的研究起步较晚, 相关文献较少^[10-11]。近年来, 我国涂料市场中低档产品过剩, 部分高档产品供应不足, 需求呈现多元化态势^[12-13]。因此, 研究和开发高性能可剥性塑料有广阔的市场前景。

1 主要成膜材料的选择

1.1 主要成膜剂

成膜剂是可剥性塑料的主体, 决定了塑料涂层的拉伸强度、延伸率大小、可剥性、密封性好坏、防锈的优良程度。在前人研究^[11,14]的基础上, 本试验选用乙基纤维素为主要成膜剂。乙基纤维素是白色细小颗粒, 无毒, 化学性质稳定, 具有较好的韧性、耐热性和可塑性, 能溶解在多种溶剂中, 是一种优良防锈材料。

1.2 辅助成膜剂

辅助成膜剂是一种附加成膜材料, 可提高膜层的机械强度, 改善柔韧性、混溶性、流平性。环氧树脂能与多数树脂共溶, 不仅具有抗氧化性, 热稳定性好^[15], 化学性质稳定, 而且能增加塑料的韧性。本试验选用环氧树脂为辅助成膜剂。

1.3 增塑剂

增塑剂能降低聚合物中分子间的作用力, 增加塑性及降低

[收稿日期] 2008-04-18

[HTH][作者简介] [HTSS] 张天震 (1980-), 男, 河南驻马店人, 硕士, 研究方向为溶剂型可剥性塑料的研制。

玻璃化温度,使成膜物质在一定的温度范围内具有优良的柔韧性^[16]。增塑剂要求与树脂混合良好,挥发少,耐油耐酸,无毒无臭,化学性质稳定。根据这些条件,本试验选用较常见的脂类增塑剂。

1.4 缓蚀剂

按美国材料与试验协会 ASTM-G15 的定义,缓蚀剂是一种以适当的浓度和形式存在于环境(介质)中,可以防止或减缓腐蚀的化学物质或复合物,加入缓蚀剂可提高薄膜的耐蚀性。本试验选用 2 种缓蚀剂,缓蚀剂 1 具有良好的抗湿热、抗盐雾和耐盐水浸渍性能,对汗液和水膜均有很好的置换能力。缓蚀剂 2 对金属有很强的吸附性,具有良好的抗湿热和抗盐雾性能,对黑色金属有良好的防锈效果。

1.5 防水剂

乙基纤维素有一定的吸水性,加入适量防水剂,不仅可以改善这种性能,而且可以提高膜层的防锈效果。但加入量过多,不仅影响其干燥时间,而且还影响膜层的韧性。康厚端^[17]曾经做过试验:当石蜡的熔点在 54℃ 以下,石蜡的质量占总组分质量的 3% 以上时,塑料以黏液形式存在,长时间不能成膜。本试验选择熔点在 80℃ 以上的石蜡为防水剂。

1.6 其它成分

由于其它组分所占的比例较少,不再详述。防霉剂选用硫柳汞,稳定剂选用二苯胺。

采用正交试验法进行试验,最终得到的优化配方见表 1。

表 1 优化设计结果

Table 1 Results of optimization design

组成	乙基纤维素	环氧树脂	增塑剂	缓蚀剂 1	缓蚀剂 2	石蜡	其它
质量/g	6.3	1.7	0.8	1.2	0.4	0.1	0.2

2 试验部分

2.1 薄膜载体材料处理方法

普通低碳钢片(50mm×120mm×0.5mm)样片的处理方法:用 1000#水磨砂纸彻底打磨钢片,再用 1500#水磨砂纸磨平,放入无水乙醇中浸泡 2h,然后用滤纸吸干,放入 200#汽油中洗涤,待其干燥后再试验。

99.99% 纯铝(50mm×120mm×0.5mm)样片的处理方法:将铝片放入丙酮中浸泡 30min 除去表面的油污,室温下在 6% 的 NaOH 溶液中浸泡 5min 除去表面的氧化物。用去离子水冲洗后进行化学抛光,消除表面的机械损伤和腐蚀斑点^[18]。再用去离子水冲洗表面的残物,然后用滤纸吸干表面的去离子水,放入干燥器 24h 后再进行试验。

2.2 薄膜制备方法

按优化配方配成溶液,根据 GB1763-79(89)标准《漆膜耐化学试剂性测定方法》,在 4 块载体材料上制备薄膜(载体材料处理如 2.1 所述)。每块载体材料上涂 2 层薄膜,涂第 1 层后,恒温恒湿条件下干燥 48h,再涂第 2 层。第 2 层薄膜恒温恒湿条件下干燥 7 天,用石蜡封边、编号,然后进行试验。封边、编号时应戴上干净的手套,以免污染样本。

按上述要求制备的样片,表面应平整、光滑、无孔和气泡,厚

度为(30±2)μm。每次试验应该制备 4 块样片,3 个投入试验,1 个作为标准样保存在干燥器中。

2.3 测定方法

2.3.1 拉伸性能测定

将产品涂在干燥的、表面处理干净的玻璃上,调整产品的黏度,使涂层的厚度为(30±2)μm。在恒温恒湿条件下干燥 7d 后,小心揭掉薄膜,取中间均匀部分,按照 GB/T1040.3-2006 标准,做成哑铃型形。夹具间的初始距离为 25mm,窄部分宽度为 6.5mm。

2.3.2 耐盐雾性能测定方法

本试验选用 2 种不同配方制备薄膜,进行对比试验,一种是优化配方,另一种是去掉优化配方中的缓蚀剂。调整产品的黏度,使涂层的厚度为(30±2)μm。选择具有代表性的普通低碳钢片(50mm×120mm×0.5mm)、99.99% 纯铝(50mm×120mm×0.5mm)为样片。低碳钢片、纯铝片的处理方法如 2.1 所述。盐雾箱加速防锈试验条件依据 GB/T10125-1997,试片的放置参照 GB/T1771-1991。

2.3.3 耐水性、耐酸性、耐碱性、耐盐水性测定

分别将带涂层试样三分之二的面积浸入到自来水和用去离子水配成的 3% NaCl、5% H₂SO₄、5% NaOH 溶液中,控制温度在(25±1)℃,浸泡 24h 为 1 个周期,每隔 1 周期取出样品,用自来水冲洗,并用滤纸吸干,对比样片,观察涂层表面现象,取腐蚀面积较小者(每次试验后要更换自来水、溶液)。

3 结果与讨论

3.1 物理性能测试

可剥性塑料的物理性能主要包括可剥性、拉伸强度、运动黏度等,试验结果见表 2。

表 2 物理性能检验结果

Table 2 Result of Physical property examination

项目	试验条件	GB/T4879 规定	试验结果	执行标准
运动黏度/(cm ² ·s ⁻¹)	25℃	2.8~8.3	6.2	GB/T4879-1999
拉伸强度/MPa		≥3.6	18.03	GB/T4879-1999
延伸率/%		≥200	302	GB/T4879-1999
低温可挠性	(-36±1)℃, 2h	折弯 180° 不断裂	无裂纹	GB/T4879-1999
水溶性(失重)/%	浸蒸馏水, 24h, (23±2)℃	<0.2	0.01	GB/T4879-1999
耐热性/%	(104±1)℃, 5h 失重	≤1.5	0.9	GB/T4879-1999
贮藏安定性		合格	合格	GB/T4879-1999
不燃性		合格	合格	GB/T4879-1999
可剥性	常温下	易成片,剥落 不留残留部分	易整片 剥离	GB/T4879-1999

从表 2 可以看出,本涂料涂层的可剥性、拉伸强度等都超过了国标的要求。

3.2 拉伸性能测定试验

按照 GB/T1040.3-2006 标准,采取样片的厚度为 30μm,夹具间的初始距离为 25mm,窄部分宽度 6.5mm,材料作成哑铃形。力与位移之间的关系如图 1 所示。

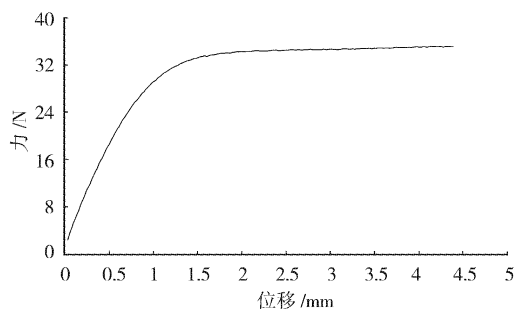


图1 拉伸性能测定试验

Figure 1 Testing of drawing properties

由图1可以清楚地看出,随着位移的增大,力也不断增加。当力的大小在35N时,样片受力不再随位移的改变而改变。这说明在该点,样片发生了断裂,该点纵坐标就是该产品的最大拉伸应力。经过计算,该产品的拉伸强度为18.03MPa,这远远超过了国标(3.6MPa)、日本材料协会标准(3.4MPa)和美国军方标准(3.6MPa),说明该产品具有较大的韧性。

3.3 防锈性能测定试验

3.3.1 盐雾性

盐雾试验结果见表3。

表3 盐雾试验结果

Table 3 Results of salt spray test

薄膜载体	条件	出现锈蚀时间/h
低碳钢片	裸片	0.3
低碳钢片	不含缓蚀剂配方	118
低碳钢片	含有缓蚀剂配方	472
99.99%纯铝片	裸片	21
99.99%纯铝片	不含缓蚀剂配方	153
99.99%纯铝片	含有缓蚀剂配方	528

由表3可看出,含有缓蚀剂涂层的普通低碳钢片和99.99%纯铝片的耐盐雾性分别达到472h、528h,表明缓蚀剂的加入提高了该可剥性薄膜对金属的防锈效果。

3.3.2 溶液浸泡性

为了验证可剥性塑料在中性溶液、酸、碱和盐水中的防锈性能,本试验分别选用自来水、5% H_2SO_4 溶液、5% NaOH 溶液、3% NaCl 溶液作为腐蚀介质,选用普通低碳钢片(50mm×120mm×0.5mm)为薄膜载体,塑料厚度为(30±2)μm,试验结果见表4。由表4可以看出:可剥性塑料在4种不同溶液中的耐腐蚀性能良好。

表4 浸泡试验结果

Table 4 Results of dipping test

腐蚀介质	腐蚀时间/h	涂层变化	试样锈蚀	执行标准
自来水	480	无	无锈迹,无点蚀	GB/T1763-1989
5% H_2SO_4	367	无	无锈迹,无点蚀	GB/T1763-1989
5% NaOH	486	无	无锈迹,无点蚀	GB/T1763-1989
3% NaCl	402	无	无锈迹,无点蚀	GB/T1763-1989

4 结 论

1) 本试验所研制的溶剂型可剥性塑料具有易剥离、易贮

藏、延伸率高等优点。

2) 膜层厚度为30μm时,拉伸强度为18.03MPa。

3) 本溶剂型可剥性塑料可以封存钢、铝材料。

4) 本试验所研制的溶剂型可剥性塑料具有优良的耐水、耐酸、耐碱、耐盐雾、耐盐水等性能,是一种优良的防锈材料。

[参 考 文 献]

- [1] 夏成宝,杨萃.飞机原位防腐处理涂料的研制及应用[J].表面技术,2002,31(4):55-56
- [2] 张玉峰,周仁斌,周厚强.可剥性防锈塑料在弹药封存中的应用[J].湖北工学院学报,1999,14(4):38-41
- [3] 蔡辉,荆宇,孙协胜.沿海地区军用车辆防腐蚀措施[J].汽车月刊,2003,130(8):45-45
- [4] 夏成宝.FB-01防腐封存涂料的研制[J].航空制造技术,2003,46(4):94-94
- [5] 宣兆龙,易建政,段志强,等.野战装备集合封存技术研究[J].包装工程,2003,24(2):53-55
- [6] 余汉斌.一种新型的汽车面漆保护方法[J].上海涂料,2003,45(5):22-24
- [7] 刘杏,徐文嘉,朱焱,等.汽车用暂时性防护的过渡材料[J].现代涂料与涂装,2000,6(7):17-23
- [8] 胡乃昌,苏桂明.可喷涂金属幕墙用可剥性涂料[J].涂料工业,2005,35(6):57-58
- [9] 梁逢,谭晶瑶,杨涓.钢表面可剥性涂塑的试验研究[J].四川工业学院学报,2001,20(2):31-33
- [10] 李志广,黄红军,张敏,等.一种可剥性气相防锈涂料的研制[J].材料保护,2006,39(2):42-44
- [11] 张玉峰.可剥性导电塑料在静电防护包装中的应用研究[J].包装工程,2001,22(1):28-30
- [12] 赵金榜.国内外涂料工业现状及发展趋势(一)[J].电镀与涂饰,2005,25(1):51-54
- [13] 赵金榜.国内外涂料工业现状及发展趋势(二)[J].电镀与涂饰,2005,25(2):41-45
- [14] 闫建中,梁成浩.乙基纤维素溶剂型可剥性塑料[J].材料保护,1998,31(4):29-31
- [15] 张康夫,萧怀斌,罗永秀,等.防锈材料应用手册[M].北京:化学工业出版社,2004.240-241
- [16] 乔东平,王卫华.可剥性塑料的研制[J].化学推进剂与高分子材料,1995,71(5):27-29
- [17] 康厚端.1181溶剂型可剥性防锈涂料[J].材料保护,1965,4(13):41-45
- [18] 常晓仆,李淑英.氧化工艺对纳米氧化铝阵列模板的影响[J].电镀与涂饰,2006,25(11):5-6

专利名称:金属被覆碳刷
 专利申请号:200410033445.6 公开号:CN1540810
 申请日:2004-04-09 公开日:2004-10-27
 申请人:日本东炭化工株式会社
 本发明提供表面所被覆的金属膜厚均匀化、抑制表面色斑的金属被覆碳刷。其方法是在由平均气孔半径0.1~2.0μm,累积气孔容积50~600mm³/g的碳质材料制成的基材表面被覆金属。