



高固体分硝基漆的制备

吕维华 王荣民 何玉凤 王博赞

(甘肃省高分子材料重点实验室 西北师范大学高分子研究所, 兰州 730070)

摘要: 该高固体分硝基漆由高固体醇酸树脂、硝化棉、颜料、增塑剂、有机溶剂及其它合成树脂调制而成, 不仅施工固体分高, 而且涂膜性能好。介绍了涂料的配方及制备方法, 并讨论了影响工艺、性能的各种因素。

关键词: 高固体分; 硝基漆; 制备

中图分类号: O 63; TQ 630.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-1696(2008)04-0001-04

0 前言

硝基漆是以硝酸纤维素(硝化棉)为主要成膜物, 并加入醇酸树脂、增塑剂、颜料、溶剂等混合而成的一种挥发性快干涂料。其应用始于1880年, 距今有一百多年历史。由于其干燥快、硬度大、较好的户外耐候性、可打磨、上蜡抛光等优点而广泛用于汽车车身、机械设备、木器家具等流水线涂装, 发展极为迅速。但硝基漆含大量有机溶剂, 产品固体分低(约40%左右), 施工固体分很低(约20%左右), 需多次反复喷涂才能得到满意涂层, 环境污染大, 总成本高。另外, 干燥速度太快, 从而影响漆膜流平性、外观、光泽、丰满度。进入20世纪80年代后, 随着环保压力与日俱增, 硝基漆也逐步处于萎缩状态。

本文使用自制的高固体醇酸树脂与硝化棉配合, 并选用各种助剂、溶剂等, 提高了硝基漆的固体分和综合性能, 减少环境污染, 使之重现生机。

1 实验部分

1.1 高固体醇酸树脂的制备

1.1.1 原料及配方

原料规格及配方见表1。

表1 原料规格及配方

| 原料名称 | 规格 | 质量分数/% |
|--------|-------------|--------|
| 蓖麻油 | 工业级 | 35~40 |
| 苯酚 | 工业级(含量≥99%) | 15~20 |
| 松香 | 工业级(I) | 10~15 |
| 甘油 | 工业级(含量≥95%) | 1~10 |
| 新戊二醇 | 工业级(含量≥95%) | 10~15 |
| 扩链剂 | 工业级 | 1~5 |
| 二甲苯 | 工业级 | 1~5 |
| 甲苯或丁酯* | 工业级 | 15~20 |
| 合计 | | 100 |

注: 若制轧浆液, 该项可换成: 蓖麻油及邻苯二甲酸二丁酯的混合物。

树脂主要参数: 油度: ~45%; 醇超量: 5%~10%; $K \approx 1$; 固体分: 80%~85%; 酸值(固体): ≤ 20 mgKOH/g; 粘度: 5~15 s(格式管)。

1.1.2 工艺流程

将各种反应物及二甲苯加入三颈烧瓶中, 升温, 开动搅拌, 通入二氧化碳气体。加热至140℃, 开始有回流。缓慢升温至170℃, 保持1 h。以后每隔10℃保持1 h, 最后在200℃保持到粘度、酸值合格。兑稀、过滤, 包装。

[收稿日期] 2008-02-18

[作者简介] 吕维华, 女, 高级工程师。1988年毕业于兰州大学化学系高分子化学专业。1988~2006年, 就职于西北永新化工股份有限公司, 主要从事聚酯、聚氨酯、丙烯酸、环氧、氨基、硝基、醇酸、过氯乙烯等系列涂料产品的研究与生产。2006年至今, 西北师范大学高分子化学与物理专业博士在读, 研究方向: 环境友好高分子材料。

若制轧浆液, 则用蓖麻油及邻苯二甲酸二丁酯的混合物兑稀, 包装。

1.2 硝基色漆的制备

1.2.1 基料的配制

硝基基料的配方见表 2。

表 2 基料配方

| 原料 | 规格 | 质量分数/% |
|---------------------|----------------|--------|
| 1/2 s 硝化棉 | 工业级(含量 70% 酒精) | 20~30 |
| 30 s 硝化棉 | 工业级(含量 70% 酒精) | 1~5 |
| 高固体醇酸树脂 | 自制(固体分 80%) | 30~40 |
| 浅色石油树脂(或顺酐改性甘油松香酯) | 工业级 | 1~10 |
| 混合溶剂(酮、酯、醇、低沸点石油溶剂) | 工业级 | 30~40 |
| 合计 | | 100 |

按配方量准确称取硝化棉、浅色石油树脂, 分别用混合溶剂溶化开, 然后再加入高固体醇酸树脂, 搅匀, 得清澈透明的液体。

1.2.2 漆浆的制备

按轧浆液: 金红石型钛白粉=1~2 : 1(质量比)配好, 再加入少量助剂, 搅匀, 用三辊研磨机研磨至细度 $\leq 20 \mu\text{m}$ 即可。若制备其它颜色, 根据颜料吸油量酌情调节配比。

若使用砂磨机进行研磨, 需将轧浆液换成高固体醇酸树脂溶液, 再添加适量蓖麻油和二丁酯。

1.2.3 色漆的制备

基料: 色浆=1~3 : 1(质量比), 再加入适量有机溶剂和助剂, 搅匀即可。

2 结果和讨论

2.1 检测结果

自制白色硝基漆的性能检测结果见表 3。

2.2 工艺条件控制

2.2.1 反应温度的影响

同一配方, 不同的反应温度对工艺稳定性和树脂性能影响很大: 低温长时间反应较高温短时间反应产物粘度低, 色浅, 更适宜制备高固低粘树脂。如本试验在高固体醇酸树脂的制备过程中, 若不保持低温期, 直接快速升温到 200℃, 反应 4 h 左右, 树脂酸价

还没合格, 粘度就已经合格了。这样制成的树脂工艺不稳定, 性能也欠佳。酸价高, 其游离酸的存在易引起硝化棉的水解反应, 同时释放 NO_2 , 使硝化棉分解, 影响贮存稳定性和漆膜耐老化性。

表 3 自制硝基漆的性能检测结果

| 检测项目 | Q04-2 各色硝基外用磁漆性能指标 | 检测结果 | 检测标准 |
|--|--|------|-----------|
| 漆膜颜色及外观 | 符合标准样板及色差范围, 平整光滑 | 合格 | GB/T 9761 |
| 粘度(涂-1粘度计)/s | 70~200 | 120 | GB/T 1723 |
| 遮盖力/($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$) | ≤ 60 (白) | 50 | GB/T 1726 |
| 干燥时间/min | | | |
| 表干 | ≤ 10 | 合格 | GB/T 1728 |
| 实干 | ≤ 50 | | |
| 光泽/% | ≥ 70 (浅中色), ≥ 80 (深色) | 85 | GB/T 9754 |
| 固体分/% | ≥ 34 (深蓝、红、黑) ≥ 38 (其它颜色) | 63 | GB/T 1725 |
| 硬度 | ≥ 0.5 | 0.55 | GB/T 1730 |
| 耐冲击性/cm | ≥ 30 | 50 | GB/T 1732 |
| 柔韧性/mm | ≤ 2 | 1 | GB/T 1731 |
| 附着力/级 | ≤ 2 | 1 | GB/T 1720 |
| 耐水性(浸水 24 h) | 允许漆膜轻微发白、失光、起泡, 在 2 h 内恢复 | 合格 | GB/T 1733 |

2.2.2 研磨方式的影响

在涂料中通常使用的研磨方式主要有: 三辊研磨机、砂磨机、双辊炼胶机、球磨机等, 在硝基漆的生产中常用前两种。三辊研磨机工作时为敞开体系, 研磨介质一般为高粘度非挥发性物质, 否则易流淌、挥发, 造成环境污染。砂磨机工作时为半封闭体系, 研磨介质粘度不宜过大, 否则易损坏设备, 同时注意溶剂挥发损失。在使用不同研磨体系时, 应注意配方转换。

2.3 原料选择对性能的影响

2.3.1 增塑剂的影响

由于硝化棉分子链段上含大量的极性基团, 分子间作用力很强, 从而降低了链的活动性, 使 T_g 增高, 所以漆膜硬脆, 附着力差。为克服这些缺点, 需加入适量的增塑剂, 以降低分子间作用力。在硝基漆中经常使用的增塑剂有油脂型、溶剂型和聚合物树脂型。

油脂型增塑剂(如蓖麻油)是靠机械外力与漆料混合在一起, 与体系相容性欠佳, 久置, 易与体系分离, 产生分层现象或在受热条件下, 与其它成膜物分

离,形成“出汗”现象。所以配漆时,一般不要采用直接冷拼方式,而是先将其加入到研磨介质中,通过研磨,确保其与颜填料充分混合均匀,提高增塑效果和体系稳定性。

溶剂型增塑剂(如邻苯二甲酸二丁酯、二辛酯)对硝化棉有一定溶解力,增塑效果大,会大幅度地降低漆膜抗张强度,过量会使漆膜发粘。该类增塑剂有一定的挥发性,增塑持久性欠佳,漆膜会随时间推移而逐渐变脆。

这两类增塑剂都属于“外增塑”,其增塑机理是一方面通过小分子物质充塞于相邻大分子链段之间,以增大其间距;另一方面是极性酯基与高聚物极性基团相互作用,减弱分子间作用力,从而降低脆裂或折断的趋势。这两类物质增塑持久性欠佳,并且都不能使用过量,否则会大幅度降低漆膜抗张强度、硬度、耐热性、耐候性等综合性能,使漆膜变得“软而无力”。

树脂型增塑剂是一种分子链长而柔的高分子聚合物,将这些含柔性分子链的聚合物加入到体系中,能推开相邻分子链的相互缠绕,使体系中各个分子链段更易于运动,故称之为“内增塑”。内增塑剂能参与体系成膜,增强漆膜耐候性、耐水性、柔韧性、光泽等综合性能。

本试验制备的高固体醇酸树脂大量使用了蓖麻油、新戊二醇,是一种柔而弹的高分子聚合物,同时兼有增塑剂和树脂的特性。用它与硝化棉拼用制备硝基漆,可减少油脂型或溶剂型增塑剂的用量,提高成品漆的固体分和稳定性。漆膜更加富有光泽,柔韧性、附着力等更佳,增塑效果好。

2.3.2 松香或改性松香酯的影响

单独使用硝化棉制成的漆固体分低、光泽低、硬度大、附着力很差,达不到技术要求,为此,在制漆时需加入一些混溶性好的树脂加以改性。

使用松香改性的高固体醇酸树脂,具有树脂粘度低、漆膜丰满度好、光泽高,易打磨等优点。也可用顺酐改性松香甘油硬树脂或浅色石油树脂,将其冷拼到硝基漆中,以提高固体分、光泽、丰满度。每种树脂的相对分子质量及结构不同,以松香改性高固体醇酸树脂综合性能最好,顺酐改性松香甘油酯次之,石油树脂性能最差,遇冷脆裂,遇热软化发粘。

2.3.3 多元醇的影响

在高固体醇酸树脂中常用的二元醇有乙二醇、一缩二乙二醇、新戊二醇等。乙二醇分子链太短,柔韧性欠佳;新戊二醇分子结构中有两个对称性的 $-CH_3$,漆膜更加柔韧,耐候性增强;一缩二乙二醇中含 $-C-O-C-$,使聚合物主链上含醚键,漆膜更易失光、发雾,耐水及耐候性降低。

2.3.4 有机溶剂的影响

各种树脂及溶剂都有其分子构型,因极性基团的种类、数量、分子链长短等不同而具有不同的性质。根据“相似相容”原理,硝化棉的分子具有较强的极性,所以能溶于酮、酯等强极性溶剂,而不溶于烃类等非极性溶剂。高固体分醇酸树脂含大量酯基、羧基和羟基,分子链较长,能溶于多种有机溶剂。溶剂溶解力强,树脂表观粘度就低,固体分就高。在硝基漆中,常用溶剂的溶解力强弱为:丙酮>环己酮>乙二醇乙醚乙酸酯>醋酸丁酯>醋酸乙酯>丁醇>乙醇>甲苯>二甲苯>石油溶剂或芳烃溶剂油。另外,溶剂挥发速率太快,桔皮严重,从而影响漆膜性能。为保证涂料高固体低粘度及综合性能,并考虑到经济效益,最好使用混合溶剂,应尽量做到溶解力强而挥发稍慢,以使之在整个干燥过程中,始终有真溶剂存在,从而保证漆膜的光泽及流平性,防止发白现象。

3 结语

用高固体低粘度柔性醇酸树脂作为硝基漆的内增塑剂,有效地提高了涂料固体分,使成品漆固体分达到60%以上,施工时固体分在40%以上。这样在施工时,一次成膜较厚(相当于传统硝基漆2~3道的厚度),从而减少施工道数,减少有机溶剂的挥发,降低环境污染,提高工作效率和经济效益。

其实,提高固体分的方法还有许多,可总结如下:

(1) 选用较低粘度的硝化棉或木片状硝酸纤维素,在同等条件下,其粘度较低,适于生产低粘度高固体分硝基漆。

(2) 选用低粘度高固体分的醇酸树脂或其它树脂,使树脂的固体分达到80%以上。

(3) 调整硝化棉和软性树脂的比例。

双组分聚氨酯弹性漆的开发

李凤芹 曹景思 (威海市油漆厂 264200)

孙兆祥 (威海市通顺监理公司 264205)

摘要: 以羟基聚酯多元醇树脂作为基料, 制备了手感好、高抗划伤、耐磨消光弹性漆。讨论了基体树脂、固化剂、—NCO/—OH 物质的量比、助剂等对产品性能的影响。

关键词: 弹性漆; 高抗划伤; 耐磨性

中图分类号: TQ 630.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-1696(2008)04-0004-02

0 前言

弹性漆是近几年来继消光漆之后逐渐发展起来的。弹性漆具有柔和的视觉效果、较强的抗划伤能力和良好的手感, 广泛应用于渔具行业, 如: 渔竿、渔线轮等; 电子行业, 如: 手机、电脑、MP3 等; 体育器材: 高尔夫球杆、滑雪板等; 汽车行业: 汽车配件等。

1 实验部分

1.1 原料

(1) 甲组分: 聚酯多元醇(进口)、二甲苯、丙二醇甲醚醋酸酯、醋酸丁酯(均为氨基级, 国产), 流平剂(进口), 消光剂(进口), 弹性粉(进口), 催干剂(国产, 工业级)。

(2) 乙组分: HDI 三聚体(进口, 固体分: 90%, NCO%: 18.5%~19.5%)

[收稿日期] 2008-01-16

[作者简介] 李凤芹, 女, 1999 年毕业于烟台大学化学生物理工学院, 现任威海市油漆厂技术科长, 工程师, 主要从事渔具涂料及工业漆的研究与开发。

(4) 选择强溶解力的溶剂, 降低产品粘度。选择无苯类溶剂, 减少环境污染。

(5) 选择适当助剂, 降低粘度。

(6) 对硝化棉进行接枝共聚, 减少极性基团数, 降低分子间作用力, 同时, 接枝上的长链能推开分子间相互缠绕, 使其自身成为具有内增塑作用的改性硝

1.2 配方

经过多次实验, 双组分 PU 弹性漆配方如表 1 所示。

表 1 双组分 PU 弹性漆配方

| 原料名称 | 添加量/% | 产地 |
|----------|-----------|----|
| 甲组分: | | |
| 聚酯多元醇 | 25~30 | 韩国 |
| 弹性粉 | 3~8 | 日本 |
| 消光粉 | 3~8 | 德国 |
| 二甲苯 | 10~15 | 国产 |
| 醋酸丁酯 | 25~30 | 国产 |
| 丙二醇甲醚醋酸酯 | 10~20 | 国产 |
| 催干剂* | 0.5~1 | 国产 |
| 流平剂 | 0.03~0.08 | 德国 |
| 乙组分: | | |
| HDI 三聚体 | 70 | 韩国 |
| 醋酸丁酯 | 30 | 国产 |

注: 二月桂酸二丁基锡 10% 的醋酸丁酯溶液。

1.3 生产工艺

甲组分: 聚酯多元醇、弹性粉、消光粉、适量溶剂高速分散, 分散均匀后加入剩余的溶剂, 搅拌状态下, 逐步加入催干剂、流平剂, 分散均匀后检验、过滤、包装。

乙组分: 搅拌状态下按配方量将醋酸丁酯慢慢加入到 HDI 三聚体中, 搅拌均匀即可。

化棉, 降低粘度, 提高综合性能。

(7) 超支化聚合物用于制备高性能的高固体分涂料。由于其分子链高度支化, 呈树枝状, 分子链内无缠绕, 所以表现出很低的粘度。

通过对老产品的改进, 我们相信硝基漆会跟上时代步伐, 重新焕发出新的活力。

CONTENTS

Preparation of High Solid Lacquer Enamel.....LV Wei-hua, WANG Rong-ming, HE Yu-feng, et al(1)

Abstract: High solid lacquer enamel has been prepared with high solid alkyd resin, nitrocellulose, pigment, plasticizer, organic solvent etc., which could provide higher application solids and excellent film performance. The formulation and manufacturing process of the high solid alkyd resin and lacquer enamel were given. Various factors influencing the results were discussed.

Keywords: high solid; lacquer enamel; preparation

Development of 2-components Polyurethane Elastic Coatings.....LI Feng-qin, CAO Jing-si, SUN Zhao-xiang(4)

Abstract: Elastic Coatings with good hand feeling, high scratch and abrasion resistance was prepared by hydroxy polyester polyol. The effects of basic resin, curing agent and the mole ratio of —NCO/—OH etc. on the performances of product were discussed.

Keywords: elastic coatings; high scratch resistance; abrasion resistance

Study on Fire Prevention of Steel Structures and Novel Water-borne Thick Steel Structures Fire Proofing Coatings

.....WANG Xin-gang, MAO Zhao-jun(6)

Abstract: The paper studies a kind of novel waterborne thick steel structures fire proofing coatings which won't release toxic gas when fire happens. The coatings' performance index was given and formulation, production and application technique were introduced.

Keywords: steel structure; water-borne coatings; fire proofing coatings

Discussion on Control and Application of Metallic Coatings' Color Difference

.....PEI He-de, ZHANG Shi-fu(12)

Abstract: The paper sketched out the principle of color difference in terms of film forming property of metallic coatings. The control countermeasures and application for the color difference were introduced.

Keywords: metallic coatings; color difference; colour-flop

Development of Light Color Epoxy-urethane Anti-static Coatings for Interior of Product Oil Tank

.....LIU Lian-di, YAO Tie-quan(16)

Abstract: Anti-static coatings for interior of product oil tank has been prepared with bisphenyl A epoxy resin and TDI-TMP curing agent, conductive mica etc.. The product has excellent acid and alkali, salt water and salt fog resistance, especially solvent resistance. It can be applied under low temperature and humidity condition.

Keywords: conductive mica; epoxy-urethane coatings; oil tank

New Development of Color Matching System.....Jan Lindeboom, LIN Bing(19)

Abstract: The paper introduced pigments stabilization mechanism in color matching system and put forward developing direction of color matching system.

Keywords: color matching system; pigment; dispersion; stabilizing

Application of Nano-technology in Coatings.....LI Zong-ren, CHEN Xiao-quan, LIU Huan-bin, et al(23)

Abstract: Physical properties of nano-materials, function mechanism of nano-TiO₂ and its application in coatings were introduced. The development status of nano-coatings at home and abroad and application prospect of nano-technology in coatings were reviewed.

Keywords: nano-technology; nano-coatings; application

Development of Waterborne Environment-friendly Putty.....SHI Xin-li, WANG De-hua(27)

Abstract: Waterborne environment-friendly putty with excellent filling property and adhesion designed for solvent coating system has been prepared with modified water soluble cotton seed oil alkyd resin, flake silica and functional powder.

Keywords: waterborne putty; high filling property; high adhesion; environment-friendly; adjusting colour

Application of Nano-materials In Transparent Heat Insulating Coatings.....HONG Xiao(30)

Abstract: Application of doped SnO₂ nano-conductive oxide TCO in transparent heat insulating coatings was introduced and application status of nano-materials in the coatings field was analyzed.

Keywords: doped SnO₂; nano-material; heat insulating coatings; application

Application of UV Curing Technique in Exterior Wall Engineering.....WANG Jun(33)

Abstract: The paper discussed application of UV curing technique in exterior wall engineering and its developing progress.

Keywords: UV coatings; exterior wall coatings; heat preservation

Application of Functional Additives in Water-borne Industrial Coatings.....ZHAO Hui-bin(40)

Abstract: The paper introduced up-to-date trend of functional additives for waterborne industrial coatings.

Keywords: additive; function; waterborne coatings; industrial coatings

Editor: YU Jian-feng

Publisher: Shanghai Coatings Co.Ltd., Shanghai Research Institute of Paint and Coatings

Add:No.345 Yunling Road, East Shanghai

Zipcode:200062

Http://www.shcoatings.com

Tel: (021) 52820086 52802348 × 16 52808959

Fax: (021) 52808959

E-mail:shli@shcoating.com