

可剥离涂料研究进展及展望

张海龙¹ 王 虎¹ 王莹莹² 唐肇磊^{2*}

(1.西南石油大学材料科学与工程学院,成都 610500;2.西南石油大学化学化工学院,成都 610500)

摘 要 介绍了可剥离涂料的发展,综述了可剥离涂料在表面防护、防污去污和防腐蚀方面的研究及应用,总结了目前可剥离涂料存在的问题,并对其发展前景进行了展望。

关键词 可剥离,涂料,保护,去污,防腐蚀

Research advances and prospect of strippable coating

Zhang Hailong¹ Wang Hu¹ Wang Yingying² Tang Junlei²

(1.School of Material Science and Engineering,Southwest Petroleum University,
Chengdu 610500;2.School of Chemistry and Chemical Engineering,Southwest Petroleum
University,Chengdu 610500)

Abstract The development of strippable coating was introduced,and the research and application of strippable coating in surface protection,antifouling decontamination and anti-corrosion were introduced.The existing problem of strippable coating was summarized and suggestion for its future research was made.

Key words strip,coating,protection,decontamination,anti-corrosion

可剥离涂料是一种用于基体表面保护的功能性涂料,具有良好的施工性,耐蚀和防摩擦等性能。20 世纪 40 年代美国等西方国家开始研究可剥离涂料并逐渐应用于航空航天、武器装备、汽车和精密仪器等部件的临时保护^[1-3],以及核工业设施放射性污染物的去除^[4]。我国相关研究始于 20 世纪 60 年代,起步较晚而且发展较为缓慢^[5-7]。

可剥离涂料与普通涂料的组成相似,都是由成膜物质、溶剂、填料和助剂等组成。成膜物质通常为高分子材料,溶剂为有机溶剂或水;常用的填料有碳酸钙、二氧化钛、炭黑等,助剂有消泡剂、增韧剂、增塑剂、缓蚀剂和稳定剂等。可剥离涂料按功能可分为表面保护型、防污去污型和防锈防腐蚀型涂料。

1 表面保护型可剥离涂料的研究及应用

表面保护型可剥离涂料在不同的行业中均有广泛的应用。武器零部件、精密仪器和玻璃制品等在运输过程中常会受到擦伤、磨损、碰撞等损坏,在贮存过程中常受到潮气、油污、腐蚀等威胁;在电镀及化铣加工行业中,工作液会使金属基体发生腐蚀。保护型可剥离涂料作用机理在于涂覆基体表面后会

形成一层保护膜,保护膜具有一定的弹性、强度和耐蚀性,可以起到减振、避免磨损以及物理隔绝作用,且可以达到快速涂装与剥离的目的。

1.1 国防军工行业

由于军事需要,某些军用设备常年被置于战备前沿,然而这些地带环境通常较恶劣,维护成本较高。这类可剥离涂料常以橡胶或塑料为基体材料,辅助添加缓蚀类物质,可以达到长效防护的目的,而且涂料对被保护材料无损伤,在紧急情况时可快速剥离。钟栋梁等^[8]针对飞机等武器零部件在野外复杂的条件下防护及封存的问题,以特殊的橡胶-塑料为成膜物质,加入改性树脂、长效缓蚀剂等辅助物质研制出“931 可剥性橡塑防腐剂”。该涂料拉伸强度达 10~30MPa,延伸率大于 400%,使用温度范围广(-40~120℃),剥离强度适中,具有密封、防腐、电绝缘、紧固防松等功能。

李辰^[9]以乙烯类高聚物为成膜物质,醇类为溶剂,加入一定的润滑抗磨剂、助剂和稀释剂制得一种淡黄色半透明的可剥离涂料。因涂料以醇类为溶剂,因而无毒、无害、涂敷工艺简单,可采用喷涂、刷涂、浸渍等多种涂覆方法。涂膜对基体具有较强的

作者简介:张海龙(1990-),男,硕士研究生,研究方向为材料表面科学。

联系人:唐肇磊(1983-),男,博士,副教授,博士生导师,研究方向为材料环境劣化与防护,材料结构完整性监测,材料表面工程及电催化。

机械保护性能且具有防潮、防腐蚀等保护功能,在飞机机架和机柜的保护过程中取得了较满意的效果。

1.2 金属加工行业

在电镀及化铣过程中,工作液会对非工作区域产生损伤,因此对可剥离性保护涂料要求较高。具体要求如下:一是能良好隔绝工作液;二是对基体和工作液无污染;三是工序完成后有良好的剥离性。美国 Turco 和 Purex 公司已研制出性能较好的保护涂料,我国研究者在国外研究基础上进行了相应的研究,以苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)树脂为成膜物质,辅助添加酚醛树脂^[10-12]、聚苯乙烯^[13]、有机硅树脂^[14]等树脂进行物理改性,并适当添加纳米碳酸钙、氧化镁、白炭黑、滑石粉、消泡剂等助剂,采用溶胶法、热熔法或者研磨法制得可剥离涂层^[15]。制得的涂料与国外同类产品相比,具有低毒、耐酸碱、剥离强度适中和涂膜均匀等特性。

秦瑞等^[16]用氢化苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物(SEBS)树脂为主成膜物质,辅助加以酚醛树脂进行物理改性,添加液体石蜡、气相二氧化硅、滑石粉、消泡剂等辅料,加入溶剂后混合研磨制得一种可剥化铣保护涂料。与美国同类产品相比,该涂料具有浸蚀比小、刻线平直、表面硬度大、化铣后变色小、可重复利用性强等优点,满足化铣工艺要求。

刘伟振等^[17]以热塑性过氯乙烯树脂和酚醛树脂为主成膜物质,添加增韧剂、缓蚀剂、抗氧化剂等助剂,制备了一种溶剂型可剥离性涂料。通过均匀实验和正交试验获得最优配方:过氯乙烯树脂 26.0%(wt,质量分数,下同)、酚醛树脂 22.0%、邻苯二甲酸二丁酯 7.0%、羊毛脂 5.0%、石油磺酸钡 1.6%。对涂层耐盐雾性能、可剥性能和拉伸性能进行了研究,膜层抗拉强度高达 8.6MPa,180°剥离强度为 1390N/m,具有优良的可剥离性和耐腐蚀性能,满足使用要求。

1.3 包装行业

在一些易碎和易刮物品的加工和运输过程中,可剥离涂料可以起到良好的保护作用。这类涂料以水性为主,不会对环境造成危害,且成本较低,使用便捷。张强国等^[18]先合成苯乙烯-丙烯酸乳液,然后加入邻苯二甲酸二丁酯增韧剂和脱模剂等助剂对涂膜硬度、柔韧性和附着力进行调节,再使用其他助剂改善其表面性能,获得了一种具有成膜时间短、制作工艺简便、涂膜性能良好和可剥性强等优点的水性临时保护性涂料。当苯乙烯与丙烯酸丁酯质量比为 13:20,增韧剂质量分数为 4.5%,脱模剂质量分

数为 0.7%时,涂膜具有较好的附着力、柔韧性和伸长率,可应用于金属、漆面、玻璃或塑料等材料表面的临时保护。

吕维华等^[19]以乙醇为溶剂,双丙酮丙烯酰胺、丙烯酸及丙烯酸酯类单体自由基发生共聚,使用氨水调节溶液 pH 为 8~9,制得含酮羰基的水溶性聚丙烯酸树脂液,将液体与己二酰肼混合,得到室温交联固化的水性可剥离涂料。该涂料同时含有疏水性和亲水性基团,属于两亲聚合物。测试结果表明,涂料具有良好的成膜性和附着力,干膜吸水后会迅速发生膨胀脱落且不会损伤基体,可用于玻璃和陶瓷制品、金属构件、各种漆器、聚碳酸酯材料等物品表面的临时性保护。

胡乃昌等^[20]将一定配比的 SBS 树脂、滑石粉、酚醛树脂加入到砂磨釜中,加入一定量的溶剂后进行研磨,同时测定其细度。当细度小于 45 μm 时,加入颜料和白炭黑;细度小于 40 μm 时,加入消泡剂和助剂,研磨 1~2min 出料得到涂料。该涂料具有施工工艺简单、性能优异等特点,不仅可用于金属幕墙的保护,还可用于许多材料的临时保护。

Liu 等^[21]用聚氨酯乳液,添加纳米碳酸钙填料制备了一种水性可剥离保护涂料,探究了碳酸钙用量及涂膜厚度对涂层性能的影响。当碳酸钙质量分数为 2%,厚度为 0.13~0.14mm 时,涂膜具有最佳的剥离性能,其平均机械强度为 5.72MPa,断裂伸长率为 258.35%。

杨瑞等^[22]以丙烯酸乳液作为成膜物质,加入一定量的颜料和助剂,制备了一种水性可剥离涂料,研究了乳液配比、颜料和剥离剂用量对漆膜性能的影响。结果表明:当柔性丙烯酸乳液和硬质丙烯酸乳液配比为 2:1(质量比)、颜料用量为 0.6%(质量分数)、剥离剂用量为 1.0%(质量分数)时,所制涂膜综合性能较好。该涂膜剥离强度适中,在耐水、耐高低温、耐紫外老化、耐候性等方面表现出色,完全满足户外全天候的使用要求。

李婷婷^[23]通过实验制备了水性可剥离涂料。实验过程如下:将质量比为 1:3 的硬单体苯乙烯与软单体丙烯酸丁酯在 75℃反应,然后加入总单体用量 4%的复合乳化剂,0.5%的引发剂制得水性丙烯酸乳液。将 0.4%的分散剂、4%的成膜剂、0.4%的增稠剂和 0.6%的流平剂依次加入到水中,充分搅拌一段时间后加入乳液用量 6%的改性硅溶胶,充分混合后,降低转速,倒入丙烯酸乳液,并加入 0.8%的消泡剂消除搅拌过程中产生的泡沫,最后加

入多功能助剂稳定涂料储存过程中的 pH, 过滤得到水性可剥离涂料。该涂料黏度适中, 干膜硬度达到 3H, 浸泡 24h 无明显变化, 有良好的可剥离性, 表面无明显涂层残留, 还有一定的除污性能, 耐热性能优异。

2 防污去污型可剥离涂料的研究及应用

可剥离涂料涂覆于基体表面后, 膜对基体表面的物质有一定的吸附及粘附作用, 剥离时污垢随之去除, 还可通过调节各组分比例, 添加适当的助剂使污垢与膜之间发生化学键合从而达到高效去污的目的。目前, 防污去污型可剥离涂料常用于核工业设施放射源的隔离和污染物的去除, 检测行业微量物质取样等。

2.1 核工业

杨德等^[24]以含有少量活性基团和双键的含苯基聚丁二烯共聚物弹性体为基料, 添加自行研制的自催化室温固化复合型固化剂 N-13a 和耐酸性及耐辐射性能良好的填料, 制得具有优良室温固化性能、耐辐照、易清洗去污、可剥离的掩蔽涂料。涂料已作为秦山核电站掩蔽涂料, 也可用于其他辐射场所掩蔽涂料。

Yin 等^[25]将 $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ 掺杂到聚苯胺中制得一种可剥离的去除放射性污染物的涂料, 涂料具有良好的导电能力。与传统去污涂料相比, 该涂料成本更低, 操作简便, 去污效率可达 97%。

He 等^[26]以聚乙烯醇为主成膜物质, 以二氧化钛和滑石粉为填料, 添加乙醇、甘油、OP-10 等试剂制得可剥离防护去污涂料。采用 GDP-C 渗透率测试仪和紫外-可见近红外分光光度计进行测试。测试结果表明, 涂层拉伸强度为 27.31MPa, 断裂伸长率为 516%, 模拟核素 Cs^+ , Sr^{2+} 和 Cs^{++} Sr^{2+} 的吸附去污率均达到 85% 以上, 剥离强度适中, 在不同基材表面均形成连续膜, 固化时间较短, 可完全剥离, 涂层的耐化学性、耐热老化性能优异。

Liu 等^[27]通过可逆加成断链转移方法合成了聚甲基丙烯酸甲酯-聚甲基丙烯酸嵌段共聚物, 使用二嵌段共聚物制备了自脆化可剥离涂层。测试结果表明, 涂层在玻璃、大理石和不锈钢表面对放射性污染物的自脆化剥离去污率达 93% 以上。

2.2 检测行业

Kevin 等^[28]采用 3 种不同的可剥离涂料对玻璃表面的物质进行附着采集, 通过色谱/质谱法测量可剥离涂层取样和纱布取样收集率, 3 个涂层系统平

均覆盖回收率为 87%~95%, 相比纱布取样法的回收率(31%), 其具有高效便捷等优点。

Michael 等^[29]比较了可剥离涂层与普通纱布在玻璃、金属、漆面、塑料、木板和混凝土表面收集化学样品的效率, 结果表明可剥离涂层的收集效率远远超过纱布垫的收集率。从混凝土表面收集样品, 对于纱布类擦拭取样具有一定难度, 涂料可渗透到采样表面的裂纹和缝隙中, 且与棉纱布垫相比, 在涂层和表面之间提供大得多的相互作用面积, 可剥离涂层对 8 种不同化合物的平均回收率为 73%, 而纱布平均回收率为 10%。

3 防锈防腐型可剥离涂料的研究及应用

防锈防腐型可剥离涂料是由于涂料在涂敷于基体表面后形成一层致密的保护膜, 将二氧化碳、氧气和水等腐蚀性介质与金属基体相隔绝, 从而减缓了腐蚀介质的渗透作用, 防止金属基体发生腐蚀。这类可剥离涂料中也常加入缓蚀剂等辅助填料, 进一步提高涂层的防腐蚀能力。

夏成宝等^[30]选用氯代聚氯乙烯为主成膜物质, 添加增韧剂、抗氧化剂、光稳定剂、抗菌剂、有机溶剂等制得防腐蚀可剥离涂料。该涂料被用于军机中长期整体封存, 在紧急情况时涂层可在 1.5h 内大面积成片剥离, 启封后表面光洁如初, 各种部件无腐蚀现象。

李志广等^[31-32]以乙烯基高分子树脂为主成膜物质, 添加复合型油溶性气相缓蚀剂、环氧树脂、增韧剂、稳定剂、抗氧化剂、润滑油和混合溶剂制得了一种气相防锈涂料。该涂料在常温下可快速成膜, 涂膜具有优良的柔韧性、耐冲击性、耐高低温、耐盐雾和耐酸碱性能, 能大面积地剥离, 通过 4 种海洋环境测试, 喷涂涂料后的炮钢和 A3 钢暴露 7d 无锈蚀。

孙凤臻等^[33]以乙醇为溶剂, 用偶氮二异丁晴(AIBN)引发邻苯二甲酸二烯丙酯(DAP)聚合, 制得可溶性邻苯二甲酸二烯丙酯预聚体(P-DAP), 再以 P-DAP 预聚体为主要成膜物质, 二缩三丙二醇二丙烯酸酯(TPGDA)为活性稀释剂, 双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化磷(BAPO)为光引发剂, 制备出新型的紫外光固化可剥离涂料。该涂料能在紫外光下快速成膜, 具有良好的柔韧性和硬度, 有良好的剥离强度、耐水、耐酸碱、耐有机溶剂和防锈性能, 适用于各种金属表面防护。

Li 等^[34]设计出模块化可剥离涂层, 使用银镜膜和聚乳酸作为模块化工具。因银镜膜具有特殊的双

层结构,故所制备的膜具有明显的交替多孔/致密分层结构,且相邻层之间作用较弱,使得多层结构可以进行逐层剥离,膜上层对下层表面性质和结构具有有效的保护作用,如果上层表面破裂或者失效,剥离后下层新表面仍具有原始保护功能。

4 结语与展望

可剥离涂料可控的物理及化学性能使得其广泛应用于各种行业,目前应用的有溶剂型、水性和热熔型可剥离涂料。有机溶剂型可剥离涂料有着涂装简单、涂膜机械性能好、固化时间短等优势,目前占据很大的市场;水性可剥离涂料无挥发性有机溶剂,涂膜环保,但存在固化时间过长,综合力学性能较差,耐候性和耐蚀性较弱等问题;热熔型可剥离涂料综合了溶剂型和水性可剥离的优点,具有低挥发度、固化时间短、可剥离性好、耐蚀性较好等优点,但也存在涂装复杂等缺点。可剥离涂料未来发展方向应为:

(1)应用行业和范围将扩大化。从航空航天、武器装备、精密仪器以及核设施去污到化工、石油、生物、机电等行业。

(2)环保化。随着环境污染问题的加剧,溶剂型可剥离涂料必然逐渐退出市场,环保型无污染可剥离涂料将广泛应用。

(3)可循环化。目前可剥离涂料几乎都是一次性的,使用剥离后即报废,很难再回收利用,随着地球资源的减少,需要发展可回收可循环的可剥离涂料。

(4)多功能化。从单一功能向综合防护发展,可同时起到防损、防污、去污、防腐蚀和减振等作用。

参考文献

- [1] Robert W, Pittsburgh P. Process for varishing employing strippable protective coating; US,2476937[P].1949-07-19.
- [2] George E, Wilmington. Strippable coating emposition comprising a polychloroprene and aluminum powder; US, 2455854 [P].1948-11-07.
- [3] Robert E, Los A, Calif. Compositions of chlorinated terphenyl and cellulose acetatebutyrate for strippable coatings; US, 2486012[P].1949-10-25.
- [4] Thomas S, Oakmont P. Inorganic based strippable coatings for isolating hazardous materials and method for making and using the same; US, 5205864[P].1993-04-27.
- [5] 康厚端. 1181 溶剂型可剥性防锈涂料[J]. 材料保护, 1965, 4: 41-45.
- [6] 沈阳橡胶四厂. 可剥性模具防锈涂料[J]. 特种橡胶制品, 1970, 10: 30.
- [7] 冯明星. 过氯乙烯可剥性清漆及环氧 667# 抗腐漆涂层沾污后的湿法与剥除去污[J]. 核防护, 1979, 2: 79.
- [8] 钟栋梁, 应向荣, 刘伟, 等. 用可剥性涂料对武器装备实施野外防护及封存研究[J]. 表面工程, 1997, 1: 38-40.
- [9] 李辰. 可剥性漆面保护涂料的研制[J]. 航天工艺, 1997, 3: 10-12.
- [10] 王宇非. 化学镀镍用新型可剥保护涂料的研制[J]. 现代涂料与涂装, 2001, 3: 14-15.
- [11] 林翠, 王云英, 孟江燕, 等. 可剥性化铣保护涂料的研制[J]. 表面技术, 2006, 35(3): 61-63.
- [12] 王永军, 王迁. 高分子化铣可剥性涂料的研制[J]. 特种橡胶制品, 2012, 33(1): 47-49.
- [13] Meng Jiangyan, Wang Yunying, Liu Cui. Development of protective coating for chemical-milling of titanium alloy[J]. Materials Engineering, 2010, 12: 5-8.
- [14] 张震, 李丽, 王颖, 等. 环保型可剥性保护涂料的研制[J]. 电镀与涂饰, 2011, 30(4): 68-70.
- [15] Li Qingcai, Han Min, Yu Jianlong, et al. New chemical milling temporary protection strippable coating[J]. Experimental Research and Application, 2014, 17(9): 12-15.
- [16] 秦瑞, 李清材, 孙哲, 等. SEBS 新型可剥性化铣保护涂料的研制[J]. 材料保护, 2016, 49(3): 52-54.
- [17] 刘伟振, 赫放, 杨景伟, 等. 过氯乙烯基可剥涂料的制备与性能[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(10): 511-515.
- [18] 张强国, 朱婧, 刘娅莉, 等. 用苯-丙乳液制成的水性可剥涂料[J]. 电镀与涂饰, 2007, 26(12): 48-50.
- [19] 吕维华, 王荣民, 何玉凤. 新型室温固化水性可剥涂料的开发与应用[J]. 应用化工, 2008, 37(6): 701-704.
- [20] 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, 6: 57-58.
- [21] Liu Hongyu, Zhang Song. Preparation of a new water-based strippable protected coating [J]. Advanced Materials Research, 2011: 2646-2649.
- [22] 杨瑞, 原玲, 刘虎, 等. 水性可剥涂料的研制及性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(2): 53-57.
- [23] 李婷婷. 新型水性可剥涂料的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- [24] 杨德, 何敏婷, 郝智平. 核工业专用橡胶型可剥掩蔽涂料的研制和应用[J]. 现代涂料与涂装, 2004, 3: 14-15.
- [25] Yin Hongling, Tan Zhaoyi, Liao Yantai, et al. Application of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$ solid superacid in decontaminating radioactive pollutants[J]. Journal of Environmental Radioactivity, 2006, 87: 227-235.
- [26] He Zhiyu, Zhou Yuanlin, Xie Changqiong, et al. Preparation and performance of polyvinyl alcohol base strippable and protective decontaminable coating[J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44: 1177-1181.
- [27] Liu Renlong, Li Yintao, Zhou Yuanlin, et al. Fabrication of poly (methyl methacrylate)-block-poly (methacrylic acid) diblock copolymer as a self-embrittling strippable coating for radioactive decontamination[J]. The Chemical Society of Japan, 2016, 45: 793-794.