

水性透明可剥离防护涂料制备及性能

于雪艳 陈正涛 王 科 张华庆 丛巍巍 吕 钊 桂泰江

(海洋化工研究院海洋涂料国家重点实验室, 青岛 266071)

摘 要 以脂肪族聚氨酯水性乳液为基体, 制备了一种水性透明可剥离防护涂料。研究了该可剥离涂料在不同基材表面的成膜性能及可剥离性, 漆膜厚度对剥离强度的影响以及紫外光吸收剂对漆膜耐老化性能影响。结果表明, 可剥离涂料在不同基材表面均可连续成膜且可连续完整从基材表面剥离, 剥离强度保持在 $0.35 \sim 0.75 \text{ N}/25 \text{ mm}$ 之间; 当漆膜达到一定厚度后, 剥离强度不会再变化, 加入紫外线吸收剂后漆膜耐候性明显提高。

关键词 脂肪族聚氨酯, 可剥离, 涂料, 剥离强度, 耐候性

Preparation and property of water-borne transparent peeling protective coating

Yu Xueyan Chen Zhengtao Wang Ke Zhang Huaqing Cong Weiwei Lv Zhao Gui Taijiang

(Marine Chemical Research Institute, State Key Laboratory of Marine Coatings, Qingdao 266071)

Abstract A kind of waterborne transparent and stripping protective coating was prepared by using aliphatic polyurethane water-based emulsion. The film forming properties and stripping properties of the coatings on different substrate surfaces, effect of film thickness on peel strength, and the effect of ultraviolet absorbent on the aging resistance of paint film were studied. The results showed that the coating can be continuously formed on the surface of different substrates and continuously and completely stripped from the substrates surface. The stripping strength remained between $0.35 \sim 0.75 \text{ N}/25 \text{ mm}$. When the film reached a certain thickness, the peel strength will not change again. The weather resistance of the film was improved obviously after ultraviolet absorbent was added.

Key words aliphatic polyurethane, stripping, coating, peel strength, weather resistance

在产品储运过程中, 由于外部环境的影响, 会造成表面损伤, 影响产品美观, 导致性能下降、甚至报废^[1-3]。可剥离涂料作为一种特殊的功能型涂料, 刷涂到材料工件表面, 干燥后可形成封闭的保护膜, 起到临时保护作用^[4-5]。完成保护任务后, 涂膜即可手工完全剥离, 工件表面依旧保持原有的外观和性能^[6-7]。可剥离涂料主要有两类: 溶剂型和水性。其中溶剂型可剥离涂料应用普遍, 但缺点是含有大量挥发生有机物 (VOC), 安全性差, 对环境有污染^[8-10]; 水性可剥离涂料具有低 VOC、绿色环保、便于施工等优点, 成为可剥涂料重要发展方向^[11-12]。

本研究制备的环保型水性可剥离涂料采用水性脂肪族聚氨酯丙丙烯酸共聚物为成膜树脂, 产品除了具有极佳的可剥离性能外, 还具有极强的耐化学性和物理机械性能, 如弹性、防水和耐化学品性能, 可适应生产过程中复杂的加工工艺要求。因此可广泛用于 ABS、PC、PMMA、HIPS, 以及铝合金、不锈钢、

镁合金及冷轧钢板等金属和玻璃部件的临时保护。由于该可剥离涂料的固含量低、比重小, 所以只需加入少量的色浆就可以达到调色要求, 而且不会影响涂料的其他性能, 满足美观的视觉需求。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

脂肪族聚氨酯水性乳液, 帝斯曼公司; 消泡剂 BYK024、BYK028, BYK 公司, 润湿剂 BYK346, BYK 公司, 增稠剂 BYK425、BYK420, BYK 公司; 成膜助剂二丙二醇单甲醚 (试剂级), 天津市大茂化学试剂厂; 乙二醇丁醚 (试剂级), 天津市大茂化学试剂厂。

电子天平 (BS2000S 型), 北京赛多利斯仪器公司; 高速搅拌分散多用机 (JDF-400 型), 上海现代环境工程技术研究所; 漆膜冲击器 (QCJ 型), 上海现代环境工程技术研究所; 漆膜柔韧性测定仪 (QTB

型),天津市材料试验机厂

1.2 水性可剥离涂料制备

在塑料敞口容器中加入一定量的脂肪族聚氨酯水性乳液,开启搅拌,在 600~800r/min 下加入适量消泡剂、润湿剂;继续搅拌 10min 后,加入适量的增稠剂和成膜助剂;再搅拌 10min 后,加入各种功能助剂;继续搅拌 10min 后,静置 12h,得到水性可剥离涂料。

1.3 各项性能测试

按照以下各项国家标准,对涂料及涂膜的各项性能进行测试:GB/T 1721—2008 清漆、清油及稀释剂外观和透明度测定法;GB/T 1728—79(89),漆膜、腻子膜干燥时间测定法;GB/T 6742—2007,色漆和清漆弯曲实验(圆柱轴);GB/T 1732—1993,漆膜耐冲击测定法;GB/T 1733—1993,漆膜耐水性测定法;GB/T 2792—2014,胶粘带剥离强度的实验方法;GB/T 528—2009,硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定;GB/T 529—2008,硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定;GB/T 9274—1988,色漆和清漆耐液体介质的测定。

2 结果与讨论

2.1 水性乳液的筛选

可剥离涂料保护原理如下:将涂料用刷涂、喷涂、滚涂等方法涂于需进行表面保护的物体表面,经自然干燥后,会在被保护表面形成一层高分子材料薄膜,可以有效保护表面不受划伤、擦伤、碰伤和因阳光照射、风、霜、雨、雪等自然环境条件而产生变色、粉化、老化等缺陷。在不需要保护时可以手工剥离,使用方便,效果较好。因此,可剥离防护涂料必须满足的基本技术要求为良好的耐水性、耐候性、耐高低温变化,以及气候反复变化时仍保持优异的可剥离性。

本研究制备的环保型水性可剥离涂料采用水性脂肪族聚氨酯丙烯酸共聚物为成膜树脂,既克服了单一的水性聚氨酯硬度不够、耐候性和耐水性差的缺点,又克服了单一的水性丙烯酸聚合物柔韧性和耐刮擦性不够的缺点;涂膜具有优异的可剥离性、柔韧性、拉伸强度、断裂伸长率、耐候性及耐溶剂性能,易从已涂覆漆膜的金属、塑料、橡胶、玻璃等多种基材表面一次连续剥离。此外,该水性可剥离涂料还有极强的耐化学性和物理机械性能,如弹性、防水和耐化学品,适应生产过程中复杂的加工工艺要求。

2.2 可剥离涂料基本性能

可剥离涂料基本性能测试结果见表 1。

表 1 可剥离涂料基本性能

测试项目	测试结果
涂料颜色及外观	乳白色
粘度(涂 4 杯)	40s
干燥时间	25℃ 表干 < 1.5h, 实干 < 10h; 50℃ 表干 < 15min, 实干 < 1h
柔韧性	1 级
冲击强度/cm	50
180℃ 剥离强度/mm(N/25)	0.30
扯断伸长率/%	210
扯断强度/MPa	16
耐水性	10d(涂膜基本无变化)
耐无水乙醇性	30min(漆膜稍变软)
耐酸性(pH=1 的 HCl 溶液)	漆膜浸泡 10min, 边缘无渗透, 不影响漆膜剥离性能
耐碱性(pH=10 的 NaOH 溶液)	漆膜浸泡 10min, 边缘无渗透, 不影响漆膜剥离性能
耐 70℃ 高温	2h(涂膜无变化, 具有可剥保护性)
耐 -45℃ 低温	1h(涂膜无变化, 具有可剥保护性)

2.2.1 耐酸性实验

配制 pH=1 的 HCl 溶液,进行浸泡实验,实验过程如图 1 所示。由图可见,漆膜浸泡于 pH=1 的

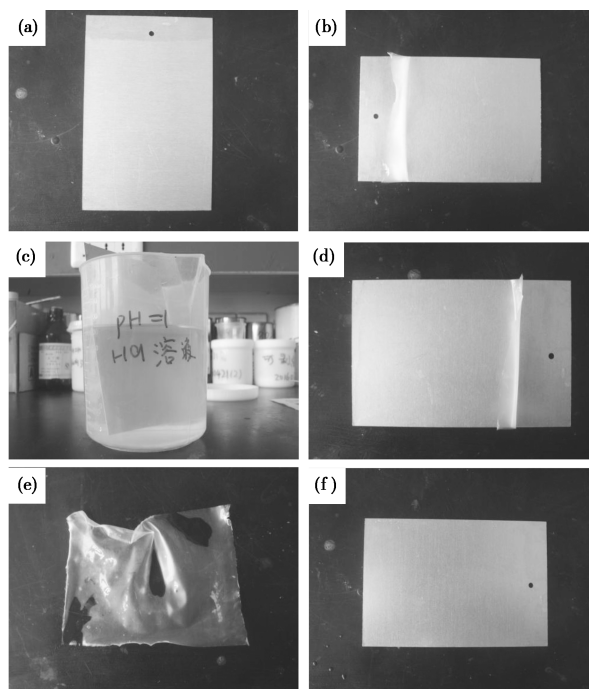


图 1 漆膜耐酸性实验

[(a) 浸泡前; (b) 浸泡前漆膜剥开一点; (c) 浸泡中;
(d) 浸泡 10min 后; (e) 剥离的漆膜; (f) 漆膜剥离后的铝板]

盐酸溶液中 10min 后,边缘无渗透,不影响漆膜的剥离性能。

2.2.2 耐碱性实验

配制 pH=10 的 NaOH 溶液,进行浸泡实验,实验过程如图 2 所示。由图可见,漆膜浸泡在 pH=10 的 NaOH 溶液中 10min 后,边缘无渗透,不影响漆膜的剥离性能。

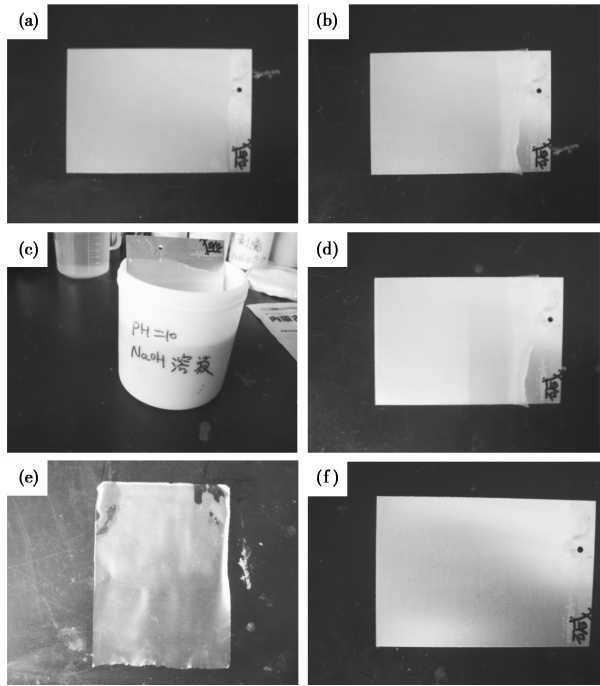


图 2 漆膜耐碱性实验

[(a) 浸泡前; (b) 浸泡前漆膜剥开一点; (c) 浸泡中; (d) 浸泡 10min 后; (e) 剥离的漆膜; (f) 漆膜剥离后的铝板]

2.3 不同基材可剥离涂料的成膜及可剥离性研究

可剥离涂料在不同基材上的成膜性能及可剥离性是可剥离涂料的应用基础。为了研究可剥离涂料的成膜性能及可剥离性能,分别在不同纯基材表面及涂有不同漆膜表面涂装可剥离涂料,待涂膜干燥成膜后考察其成膜性能及可剥离性能,实验结果见表 2 和表 3。

表 2 可剥离涂料在不同纯基材表面成膜性能及可剥离性

基材	成膜性能	可剥离性	180°剥离 强度/[N· (25mm) ⁻¹]	扯断 伸长 率/%	扯断 强度/ MPa
玻璃	连续成膜	100%连续剥离	0.25	210	16
有机玻璃	连续成膜	100%连续剥离	0.42	210	16
钢板	连续成膜	100%连续剥离	0.30	210	16
铝板	连续成膜	100%连续剥离	0.30	210	16
木材	连续成膜	100%连续剥离	0.34	210	16

表 3 可剥离涂料在不同漆膜表面成膜性能及可剥离性

基材	成膜性能	可剥离性	180°剥离 强度/[N· (25mm) ⁻¹]	扯断 伸长 率/%	扯断 强度/ MPa
环氧漆膜	连续成膜	100%连续剥离	0.65	210	16
聚氨酯漆膜	连续成膜	100%连续剥离	0.28	210	16
氟碳漆膜	连续成膜	100%连续剥离	0.28	210	16
聚酯漆膜	连续成膜	100%连续剥离	0.25	210	16
水性漆膜	连续成膜	100%连续剥离	0.32	210	16

由表 2 和表 3 可见,可剥离涂料在不同基材表面均可连续成膜,且可连续完整从基材表面剥离,剥离强度保持在 0.35~0.75N/25mm 之间,表明该可剥离涂料具有良好的成膜性能及优异的可剥离性。

2.4 漆膜厚度对剥离强度的影响研究

以铝板为基材,分别刷涂不同厚度基板;待漆膜完全干燥后,测试漆膜的剥离强度,结果如图 3 所示。

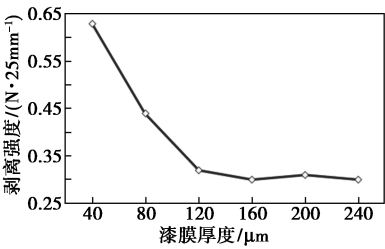


图 3 涂层厚度对剥离强度的影响

由图 3 可见,漆膜剥离强度随漆膜厚度的增加而降低,当漆膜厚度达到 120μm 时,剥离强度为 0.32N;随后随着漆膜厚度继续增加,剥离强度基本不再变化。表明制备的环保型水性可剥离涂料具有较好的耐强酸、强碱腐蚀性能。

2.5 紫外光吸收剂对漆膜耐老化性能影响研究

实验发现,未加入紫外光吸收剂时,老化 300h 后,漆膜粉化,无法从基材连续剥离。而分别向体系中加入 0.8%、1.0%、1.2% 的紫外光吸收剂后,老化时间分别为 380h、500h、590h,且漆膜未起泡、未粉化,可从基材连续整张剥离。紫外光吸收剂加入量为 1.2% 时,耐老化性能并没有显著提高,因此选定紫外光吸收剂的加入量为 1.0%。

3 结论

(1)本研究制备的环保型水性可剥离涂料采用水性脂肪族聚氨酯丙烯酸共聚物为成膜树脂,涂膜具有优异的可剥离性、柔韧性、拉伸强度、断裂伸长

率、耐候性和耐溶剂性能,易从已涂覆漆膜的表面、金属、塑料、橡胶、玻璃等多种基材表面顺利的一次连续剥离。

(2)加入紫外光吸收剂后,漆膜的耐老化性能明显提高,当加入量为 1.0%时,耐老化性能可提高到 500h。

(3)除了极佳的可剥离性能,制备的水性可剥离涂料还有极强的耐化学性和物理机械性能,适应生产过程中复杂的加工工艺要求。因此可广泛用于 ABS、PC、PMMA、HIPS,以及铝合金、不锈钢、镁合金及冷轧钢板等金属和玻璃部件的临时保护。

(4)本研究制备的可剥离涂料固含量低、比重小,所以只需加入少量的色浆就可以达到调需要的颜色,而且不会影响涂料的其他性能,可达到美观的视觉需求。

参考文献

- [1] 钟燕妮,薛超霞,程江,等.环保型水性可剥离防护涂料的研制[J].电镀与涂饰,2013,32(12):59-63.
- [2] 张国强,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.

- [3] 程小波,魏巍,陈红婷,等.环保高耐候水性可剥离涂料的研制[J].涂料技术与文摘,2017,38(3):11-14.
- [4] 张兴虎,刘宏宇,张松.聚氨酯可剥离涂料的制备和性能研究[J].化工新型材料,2012,40(7):48-49.
- [5] 孙幼红,马美华,薛蒙伟.一种有机硅可剥离涂料的研制[J].材料保护,2006,39(3):49-51.
- [6] 郭军红,张鹏飞,杨保平,等.水性聚氨酯/苯丙复合可剥保护涂料的研制[J].中国建材科技,2011(4):33-37.
- [7] 刘宏宇,张松.水性可剥离防护涂料的制备和性能研究[J].化工新型材料,2011,39(9):138-139.
- [8] 武德涛,师华.一种水性含氟可剥离涂料的研制[J].现代涂料与涂装,2012,15(8):23-26.
- [9] 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.
- [10] 何智宇,周元林,谢长琼,等.水性可剥离去污涂料的制备及其性能研究[J].化工新型材料,2016,44(2):58-60.
- [11] 卢勇宏,朱子金,张晓鸿,等.环保化可剥离涂料的研究进展[J].广东化工,2012,39(4):15-16.
- [12] 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(2):53-57.

收稿日期:2018-06-14

修稿日期:2018-07-31

新疆理化所在构建大规模异构生物分子关联网络研究中取得进展

中国科学院新疆理化技术研究所多语种信息技术研究室研究生郭镇豪、易海成在研究员尤著宏的指导下,开展的关于大规模异构生物分子关联网络的研究《构建及综合分析基于长非编码 RNA-微小 RNA-环状 RNA-信使 RNA-微生物-疾病-药物-蛋白质的生物分子关联网络》于近日发表在 Cells 杂志上。

该工作在国际学术界首次提出了生物分子关联网络(Molecular Association Network, MAN)的定义,MAN 网络系统地集成了 8 种不同类型的生物分子,并在此基础上建立了一个预测、发现生物分子间潜在关联关系的计算模型。多年来,不同生物分子之间如何相互作用以产生适当的细胞行为一直是系统生物学和基因组学界密切关注的科学问题。该研究一方面为整合大规模生物数据以构建快速、高效的计算模型提供了新思路,另一方面对促进理解基因的调控,揭示疾病的分子机理、加速药物靶标的发现以及药物重新利用具有重大意义。

后基因组时代的一个关键问题是如何系统地建模及表征细胞内转录物或翻译物之间的关联关系。高通量“组学”技术的快速发展为此任务奠定了数据基础,然而很多手工

方法鉴定的相互作用的假阳性比较高并且耗时耗力,因此迫切需要开发计算机计算预测工具来为湿实验提供筛选和指引。

针对这一科学问题,该工作依托于目前已有的多种孤立的生物分子关联关系,整合构建了一个涵盖长非编码 RNA、微小 RNA、环状 RNA、信使 RNA、微生物、疾病、药物及蛋白质的异构生物分子关联网络。在系统论和整体论的视角上,提出了一个基于节点属性和节点行为特征进行生物分子间潜在关联关系预测的计算框架。具体来说,节点的属性如蛋白质、RNA 的序列通过 k-mer 特征来描述,疾病由其表征的语义相似性来表征,而药物由其化学结构的分子指纹来建模,节点的行为特征则通过图/网络嵌入学习模型 LINE 进行表示学习。每个节点通过结合上述属性和行为信息,进而被表征成一个低维、稠密的向量。最后通过机器学习模型随机森林来执行潜在关联关系预测任务。

研究表明,此方法能够提供精确、稳定、覆盖率高

的分子间关联关系预测结果。该工作为理解生物分子之间的协同关联关系提供了系统性的视角,将有助于启发和推动后续系统生物学及生物医学研究。

(新型)