

不同包覆改性铝颜料对粉末涂料耐酸碱和绑定效果的影响研究

谷圣军^{1,2}, 赵楠楠¹, 董前年^{1,2*}, 赵双¹, 吴鸽¹, 罗祥涛¹, 张严^{1,2}, 方惠¹, 李国旺¹
(1.合肥旭阳铝颜料有限公司,合肥 231131; 2.内蒙古旭阳新材料股份有限公司,内蒙古 霍林郭勒 029299)

摘要: 采用多种表面改性方法对铝颜料进行包覆改性,研究了每一种包覆改性方法对铝颜料在粉末涂料中耐酸碱性能的影响和在低温条件下绑定效果的影响,并研究了每一种包覆改性方法的铝颜料绑定后在回收粉中的色相稳定性。研究表明:采用无机二氧化硅和有机高分子协同包覆改性的铝颜料耐酸碱性能大幅提升;采用最外层增加低 T_g (56℃)有机活性包覆层的铝颜料绑定效果最好,且回收粉色相稳定性好。

关键词: 铝颜料; 包覆改性; 粉末涂料; 耐酸碱; 绑定效果

中图分类号: TQ630.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-9548(2025)06-0005-03

Study on the Effect of Different Coated Modified Aluminum Pigments on the Acid and Alkali Resistance and Binding Effect of Powder Coatings

GU Sheng-jun^{1,2}, ZHAO Nan-nan¹, DONG Qian-nian^{1,2*}, ZHAO Shuang¹, WU Ge¹, LUO Xiang-tao¹,
ZHANG Yan^{1,2}, Fang Hui¹, LI Guo-wang¹

(1.Hefei Sunruns Aluminium Pigments Co., Ltd., Hefei 231131, China;

2.Inner Mongolia Xuyang New Material Co., Ltd., Huolingele 029299, Inner Mongolia, China)

Abstract: In this paper, the effects of different coating treatments on the acid-alkali resistance and low temperature binding effect of aluminum pigments in powder coatings were studied, and the color stability of aluminum pigments bound by different coating treatments in recycled powder were studied. The results show that the acid-alkali resistance of aluminum pigment coated with inorganic silica and organic polymer is greatly improved. The aluminum pigment with low T_g (56 °C) organic activity coating on the outermost layer has the best binding effect, and the recovered powder has good color stability.

Key words: aluminum pigments; coated modified; powder coatings; the acid-alkali resistance; binding effect

0 引言

铝颜料被广泛应用于粉末涂料中^[1]。由于铝颜料

导电性能好、带电性能差,粉末树脂导电性能差、带电性能好,两者混合后静电喷涂时存在带电性能不一致问题,容易引起涂层色差^[2];另外铝颜料在粉末涂料中应用存在腐蚀变色问题。对于金属粉末涂料来说,腐蚀变色主要影响因素有2个方面:1)塑粉本身的交联密度和涂层厚度;2)铝颜料的耐酸碱腐蚀能力。

除耐酸碱腐蚀性能外,涂层的色相同样重要。如果片状金属颜料在粉末树脂体系不能很好地分散、定向,很难有优异的金属光泽,尤其是随角异色效果^[3]。所以目前市场主要采用绑定工艺来实现片状金属颜料和粉末树脂黏连一起,使其喷涂后色相均匀,减少色差。但在绑定过程中如果温度控制不好,容易使粉末树脂

收稿日期: 2024-06-28

基金项目: 安徽省重大科技专项资助项目 202203c08020005; 内蒙古科技计划资助项目 2022YFDZ0003。

作者简介: 谷圣军(1988—),男,本科,工程师,主要从事金属粉体的表面改性及其在聚合物材料中的应用研究工作。E-mail: 3097565380@qq.com。

*通讯作者: 董前年(1972—),男,教授级高级工程师,主要从事粉体材料制备、改性及其在聚合物中的应用研究工作。E-mail: 1097340525@qq.com。

提前固化结团^[4-5]。

本文采用多种表面改性方法对铝颜料进行包覆改性,研究了每一种包覆改性方法对铝颜料在粉末涂料中耐酸碱性能的影响,重点研究了每一种包覆改性方法对粉末涂料绑定效果的影响。

1 试验部分

1.1 试验材料和仪器设备

1.1.1 试验材料

铝颜料:粒径(D_{50})40 μm ,微米级的片状铝粒子,质量分数 65%,合肥旭阳铝颜料有限公司;正硅酸乙酯-28(TEOS-28),南京经天纬化工有限公司;丙烯酸甲酯(MA)、苯乙烯(SM)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)、甲基丙烯酸(MAA),南京化学试剂有限公司;偶氮二异丁腈(AIBN),上海试四赫维化工有限公司;氨水:25%,分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司;粉末涂料(黑色), $T_g=67^\circ\text{C}$,阿克苏 D2015;异丙醇(IPA)、D70,工业级,市售;NaOH、36.5% HCl 溶液,化学纯,中国医药集团上海化学试剂公司。

1.1.2 仪器设备

色差仪:BYK7030,德国毕克;电动增力搅拌器,JB50-D,上海标本模型厂;恒温水浴锅,上海一恒科学仪器有限公司;静电喷枪,德国 Wagner;模拟回收粉循环测试设备,定制;绑定机,烟台欧冠粉末设备有限公司;示差扫描量热仪(DSC):Pyris-1 型,美国 Perkin-Elmer;透射电子显微镜(TEM):H-800-1 型,描电子显微镜(SEM):S-4800 型,日本日立公司。

1.2 性能测试和评价标准

1.2.1 耐酸碱性能测试

参照 HG/T 2006 标准制作样板,配置 5%、10% HCl 溶液和 5%、10% NaOH 溶液。将相应浓度的 HCl 溶液和 NaOH 溶液分别滴在涂层表面,分别记录 1 h、2 h、3 h 后目视观察涂层的变色情况,变色越小、耐腐蚀时间越长,说明片状铝粉颜料包覆处理越好。

1.2.2 绑定效果测试

参照 HG/T 2006 标准,按铝颜料:塑粉为 3:97 比例干混配制成金属粉末涂料,记为金属粉 1 号;将同比例的塑粉和铝颜料进行绑定处理,然后将绑定后的金属粉进行过筛去除掉大颗粒,记为金属粉 2 号。然后将上述金属粉分别在 40 kV、67 kV 的高低电压下静电喷涂制成样板,比较铝颜料在干混和绑定工艺条件下制成样板的色差,色差越小表示包覆改性的铝颜料处理效果越好。

1.2.3 模拟回收粉色相稳定性测试

将上述金属粉 1 号以及金属粉 2 号分别在循环测试设备中循环 1 遍和 3 遍,然后把循环测试后的金属

粉再静电喷涂制成样板,对比测试循环前后的色差,色差越小说明铝颜料样品包覆改性效果越好。

1.3 包覆处理片状铝粉颜料样品制备

1.3.1 样品 a 制备

分别称取 300 g IPA 和 100 g 铝颜料,放入 1 000 L 三口烧瓶中,室温下搅拌 2 h,清洗掉铝颜料表面的助剂,然后抽滤,得到质量分数为 65% 的铝颜料(编号为样品 a)。

1.3.2 样品 b 制备

分别称取 10 g TEOS 和 10 g IPA 混合均匀,得 A 溶液;分别称取 1 g 氨水和 10 g IPA 混合均匀,得 B 溶液。称取 100 g 样品 a、400 g IPA,将样品 a 和 IPA 投入三口烧瓶中,搅拌分散 0.5 h,混合均匀,水浴加热升温到 50°C ,再同时滴加 A 溶液和 B 溶液于三口烧瓶中,缓慢滴加,2 h 滴完,保温 6 h,抽滤,抽滤后的滤饼再减压烘干,制得二氧化硅包覆改性铝颜料(编号为样品 b)。

1.3.3 样品 c 制备

称取 100 g 上述样品 b 和 500 g D70 溶剂油,投入三口烧瓶中,搅拌分散 0.5 h,混合均匀,水浴升温到 80°C ,再滴加 MAA、MA、SM 和 AIBN,添加完毕,保温 6 h,抽滤,抽滤后的滤饼再减压烘干,制得二氧化硅和高分子聚合物协同包覆改性铝颜料(编号为样品 c)。

1.3.4 样品 d 制备

把上述样品 c 的聚合物包覆层厚度降低 50% 制得新样品,取新样品 100 g 和 D70 溶剂油 400 g 投入三口烧瓶中,搅拌分散 0.5 h,混合均匀,水浴升温到 80°C ,再分别添加 MAA、MA、HEMA 和 AIBN,添加完毕,保温 4 h,抽滤,抽滤后的滤饼再真空干燥,制得最外层低 T_g 有机活性包覆层的铝颜料(编号为样品 d)。

2 结果与讨论

2.1 TEM 测试分析

图 1 为样品 d 透射电子显微镜图,放大 40 000 倍。由图 1 可以看出,片状铝粉粒子表面经过 3 层包覆改性后,包覆层清晰可见,说明 3 层包覆均已包覆于片状铝粉粒子表面。

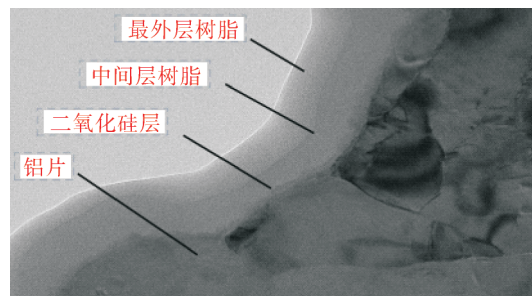


图 1 样品 d 的透射电子显微镜图

2.2 DSC 测试分析

图2为样品d的DSC曲线。从图2可以看出,有2个玻璃化转变温度,结合试验分析认为,在 T_g 约为56℃,是最外层包覆物的玻璃化转变温度,在 T_g 约为175℃,是中间层包覆物的玻璃化转变温度。

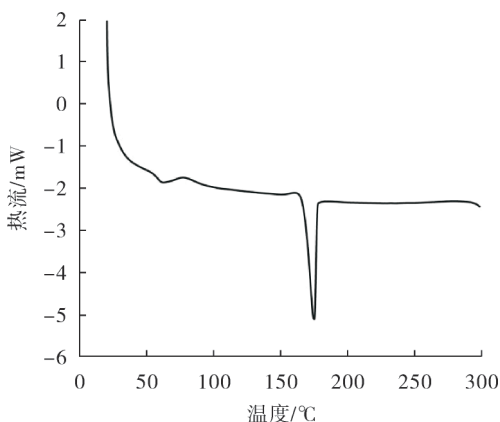


图2 样品d的DSC曲线

2.3 SEM 测试分析

图3是样品b、样品c和样品d的SEM。由图3可知,经过不同的包覆改性工艺后,样品b表面 SiO_2 颗粒均匀分布在铝颜料的铝片表面,样品c和样品d表面形成的无机-有机层表面更光滑。

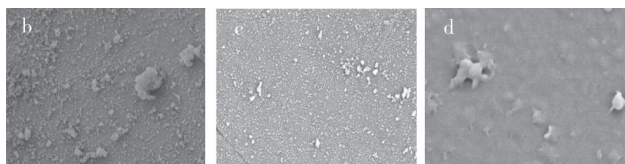


图3 样品b、c和d的SEM

2.4 耐酸碱性能测试分析

对各种包覆改性铝颜料进行耐酸碱测试,涂层表面滴加酸碱后涂层变化情况见表1。

表1 各种包覆改性铝颜料的涂层耐酸碱性能

项目	b	c	d
5%HCl	2 h 不变色		
5%NaOH	1 h 已变色严重		
10%HCl		3 h 不变色	3 h 不变色
10%NaOH		3 h 基本不变色	3 h 轻微变色

由表1可知,各种包覆改性铝颜料耐酸性能都很好,耐碱性能从好到差依次为 $c>d>b$ 。分析认为,在碱性条件下,TEOS水解形成的 SiO_2 薄膜层包覆于片状铝粒子表面,TEOS溶胶凝胶沉积于片状铝粒子表面

形成致密的 SiO_2 膜能够保护片状铝粒子阻挡外界腐蚀性物质,但是 SiO_2 本身耐酸性好,耐碱性差,与碱反应形成硅酸盐失去对片状铝粒子的保护作用,b中只有一层 SiO_2 包覆于片状铝粒子表面,即使5%NaOH溶液腐蚀也很严重;样品c在 SiO_2 包覆的基础上增加了一层丙烯酸树脂包覆,交联密度高, T_g 高,在塑粉树脂成膜过程中片状铝粒子外层的丙烯酸树脂不受破坏,包覆层依然能很好地保护铝粒子,所以涂层耐酸碱性能好。样品d在 SiO_2 层的最外层包覆了两层高分子树脂,第一层是高交联密度且高 T_g 的丙烯酸树脂,为了最大程度保持铝粒子的光泽,该丙烯酸树脂的厚度降低了;第二层是低交联密度且低 T_g 丙烯酸树脂,在塑粉树脂成膜过程中自身容易熔融且参与反应,降低对片状铝粒子的保护,所以样品d比样品c的耐腐蚀性能差。

2.4 绑定效果测试分析

在静电喷涂过程中,铝颜料和塑粉由于带电性及密度的差异,两者容易发生分离,使涂层颜色不均匀,回收粉中铝颜料和塑粉难分离,因此也不能再回收利用,所以在金属粉末涂料的生产中,使用绑定工艺也越来越重要。采用40 kV和67 kV两种电压对金属粉1号和金属粉2号进行喷板测试,样品b、样品c和样品d喷板后的色差数据见表2;金属粉1号和金属粉2号进行循环分离稳定性测试,样品b、样品c和样品d喷板后的色差数据见表3。

表2 铝颜料样品b、c和d绑定前后高低电压喷涂后样板色差

类别	b	c	d
金属粉1号	3.93	-1.13	0.76
金属粉2号	-1.96	1.21	-0.57

注:数据为高低电压喷涂后的 $45^\circ \Delta L$ 值(低电压L值-高电压L值)。

表3 铝颜料样品b、c和d绑定前后循环分离测试喷涂后样板色差

类别	b		c		d	
	分离1次	分离3次	分离1次	分离3次	分离1次	分离3次
金属粉1号	-3.98	-8.03	-1.68	-1.94	0.82	0.97
金属粉2号	-1.76	-1.81	-1.27	-1.64	-0.35	0.10

注:数据为分离测试喷涂后的 $45^\circ \Delta L$ 值(分离测试后L值-未分离L值)。

由表2可见,样品b在高低电压下整体色差变化最大,样品d变化最小;b和c样品绑定后的色差变化明显小于未绑定的样品;d绑定前后色差变化最小。由表3可见,样品b无论分离1次或3次测试后色差最大,样品c次之,样品d色差变化最小。(下转第30页)