

粉 末 涂 料 助 剂

I 流平剂、脱气剂、纹理剂、消光剂

张华东

(Leegia Chemical CO., LTD, 安徽宣城, 242000)

摘 要 本文主要从粉末涂料助剂的特点, 介绍流平剂, 脱气剂, 纹理剂(包括砂纹、皱纹、皮纹、水纹等), 消光剂, 并且给了详细的解释。

关键词 粉末涂料; 助剂; 应用技术

1 前言

粉末涂料除基料和颜料外, 还有一些明显影响涂膜外观及固化程度的重要物质——助剂, 它是专门用于粉末涂料, 使聚合物基料顺利生产获得的应用性能而添加到粉末涂料基料中的化学品。助剂在粉末涂料的配方中起着非常重要的作用, 以致成为不可缺少的部分。

理想的助剂应该具有以下特点:

°固体, 最好是熔点或者玻璃化温度在 50 度以上的结晶性细粉末;

°良好的稳定性, 便于储存和使用;

°与树脂基料或固化剂不发生化学反应;

°应为无色或浅色, 不能使涂膜着色;

°具有特定的功能;

°100%活性;

°在可能的条件下低添加量就能够起到作用;

°基本无刺激性和毒性, 符合有关环保安全的标准。

但是在大多数情况下, 很多很有用的助剂都是液态的, 因此常常将它们加到树脂中或者吸附在载体上制成母料。

下面我们就其原理及应用进行探讨。

2 流平剂

流平剂的应用已有很多年了, 而且还在不断的

发展中。一般而言它们最主要的作用是用来防止涂膜缺陷的产生(如缩孔、鱼眼等)并减少桔皮。同时, 使用流平剂有助于改善颜料的分散性和固化过程中脱气效果, 增加流动性等效果。良好的分散效果促使了颜料在体系中的分散效应, 增强了色彩的均匀性及减少加工时间。

现在所使用的流平剂一般是通过消除(或补偿)表面张力之间的差别来改善界面性能的。通常当“额外”加入一种丙烯酸类聚合物添加剂时, 这种过量的流平剂就会迁移到熔融树脂的表面(这种迁移一般会因其与涂料体系的不相容性而得到加强), 从而补偿它在基料表面和主体中的化学势能。当这种丙烯酸聚合物到达表面时, 其极性主链留在熔融树脂(或基料)中, 而烷基的侧链则倾向于向外部逃逸, 并达到某种稳定的平衡状态。因此, 由于整个表面定向排列的分子结构浓度比较高, 使得整个表面张力趋向于平均。从而这种浓度效应便消除了原来表面张力的不均一性。

粉末涂料的成膜和流动是由表面张力和熔融黏度这两个主要的参数所控制的。表面张力(在给定温度下)是导致流动的主要驱动力, 而唯一的流动阻力来自于粉末在烘烤条件下的熔融黏度。因此流平剂可以被更确切的定义为表面张力改善剂。

从理论上讲, 要想控制粉末涂料的流动必须有两个先决条件:

(1)高的表面张力。但是为了保证能充分地润

收稿日期: 2008—07—18

作者简介: 张华东(1978—), 男, 安徽巢湖人, 大学本科学历, 工程师。从事粉末涂料的研究开发和客户技术服务、技术培训等, 已在国内外公开的涂料类期刊上发表论文 50 多篇。

©1994-2015 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

湿基材, 又不能高于基材的表面张力。

(2)在与空气的交界面上表面张力必须局部均一。根据现在的粉末生产工艺, 粉末一般表现为非均一性, 因此在不使用流平剂的条件下, 第二个条件几乎是不可能达到的。

不使用流平剂, 粉末涂料不仅流动性差, 有桔皮产生, 而且涂膜表面倾向于产生针孔。这都是由于粉末涂料熔融的表面张力之差造成的, 这种情况下熔膜倾向于向较高表面张力的方向流动, 从而导致涂膜表面非常粗糙。粉末涂料的成膜可以被划分为熔融阶段和紧跟其后的流动阶段。差的流动性主要起源于第二个阶段。这些问题通常在涂膜形成的第一个阶段(熔融阶段)就会产生并且在流动阶段得到加强。表面缺陷是与基材无关的, 因此不能被认为“基材润湿性”不好, 而是由“流动性极差”所致。

高表面张力促使流平, 但从另一方面而言, 低的表面张力也增加润湿性, 减少缺陷产生, 而低的熔融黏度也促使更好的流平。因此在实际操作中应结合起来考虑, 来平衡最终性能。加入适量流平剂是解决问题的最好办法。

流平剂由于聚合单体不同及聚合方式的差异, 因此不同的流平剂之间有产生不相容的可能性。为了保证良好的润湿性能, 流平剂应均匀地分散在粉末体系中, 生产过程中良好的分散是必要的。低表面张力的污染物会严重地影响涂料的表面性能。因此在生产或加工过程中尽量避免低表面张力物质导入涂料中, 如油污、水汽、硅油等。

不同的粉末体系有不同的表面张力, 相互之间也存在干扰的可能性。在实际生产安排中应用高表面张力的品种到低表面张力品种顺序生产以减少交叉污染现象的发生。

目前的流平剂多为丙烯酸酯的均聚或共聚物, 而有些丙烯酸—硅树脂和纯的硅树脂则被认为是“危险的”。在早期的试验中高活性的或是不相容的硅树脂(如聚硅烷)曾经导致了整个工厂的污染, 因此人们一直对使用硅树脂有一种抵触心理。但是还是有一些改性的聚硅氧烷(如聚醚和聚酯改性的聚硅氧烷)能够在无污染的情况下改善粉末涂料的流平性。

一般的流平剂都是黏稠的液体, 因此通常情况下他们被以 5% 到 15% 的浓度一次性加入到树脂中

或者以 60% 到 70% 的浓度被沉淀到气相二氧化硅上作成母料。这样就可以更容易地被计量, 并易于在粉末涂料的预混合阶段被均匀地分散。因为二氧化硅容易在透明粉上造成雾影, 因此当透明粉的透明度要求比较高时, 应首选树脂为载体。

一些高分子量的热塑性聚合物在预防粉末涂料产生缩孔时也是非常有效的。例如用作流平剂的聚乙烯醇缩丁醛, 由于他们具有较高的熔点, 因此很难在挤出时分散到树脂熔融体中, 因此不久就被液态的聚丙烯酸所取代。

3 脱气剂

最常用的脱气剂是安息香, 它作为一种固体溶剂使涂膜持续不断地展开, 有足够长的时间让空气从涂膜中逃逸出去。安息香的化学名又叫二苯乙醇酮, 是白色或浅黄色结晶性粉末。

在环氧体系涂膜中, 安息香可以降低熔融体的黏度和表面张力。但是在过烘烤时由于它可以转化成深色的联苯酮, 因此会导致白色或灰白色的涂膜发黄。对于一般颜色的涂料, 人们推荐安息香的最低加量为 0.2% (按配方总量计)。对于白色和灰白色涂料, 如果要牵涉到过烘烤, 则其加量不能超过 0.2%。而对于黑色或其他深色体系可以最高加到 0.8%。当使用一些辅助助剂(如一些不产生气体、不黄变的聚合物助剂)时, 安息香的脱气性能可以得到加强。

安息香的合适的替代物有: 硬脂酸, 它具有很有效的脱气效果和流平效果, 但是因为它会使体系的玻璃化温度大大下降, 因此其使用受到了储存稳定性的限制; 氢化蓖麻油的衍生物, 也会改善涂膜的流动性, 但降低玻璃化温度; 各种各样的聚乙烯和聚丙烯蜡(如果他们不具有消光功能); 单或者双酰胺蜡。

为了获得更好的脱气效果, 最好是根据不同体系的加工特性选择相适宜的脱气剂, 将安息香和其它脱气剂组合起来使用效果会更好。

4 纹理剂

这些产品可以为表面提供一种结构效果, 其特点是具有均一的表面纹理和均一的光泽及颜色。加入一些不溶的或不相容的添加剂来控制粉末的粒

径、熔融黏度、熔融表面的表面张力,从而能达到所需的纹理效果。

纹理型粉末涂料是一种统称,有着不同的品种。如砂纹型、皱纹型、水纹型等等,这一类添加剂比较特殊。

(1) 砂纹

早期制备砂纹型粉末涂料常用添加大量填料,或缩短粉末的胶化时间,或两者结合起来,其缺点是不言而喻的。既影响性能,又给粉末加工带来困难。膜厚的不同会影响最终的纹理效果。现在人们可以通过添加 PTFE 的聚合物或改性 PTFE 聚合物来获得不同的纹理效果而且非常稳定。

一般采用 PP 或费托 PE 蜡和 PTFE 混合来获得。采用改性的 PTFE 制备砂纹表面其添加量稍大,纯的 PTFE 添加量少,一般采用稀释办法以获得稳定的纹理效果。使用 PTFE 的过程当中添加量的大小、粉末粒径及颜填料都会对表面及光泽产生较大影响,一般而言,粉末粒径越细产生的纹理越细(粗糙度越小);粒径越粗纹理也越深。

添加量的影响是:随着添加量的增加,表面光泽逐渐降低,纹理效果也越来越明显,直至变成均匀一致的细砂纹,但在相同添加量时,粒径较细的粉末并不产生很深的纹理深度,其光泽也比采用相同组份但粒径粗的粉末要高。因此可以说调节光泽或纹理大小,还可以通过添加量来调节。

另外填料的类型及含量也会影响砂纹的表面效果。一般而言较高的颜填料应当会导致极为紧密的纹理形成。例如在一般的配方中,含 20%CaCO₃ 的粗粒径的粉末将比含有同样量的细粒径粉末具有更大的粗糙度,当然随着 PTFE 添加量的增加,其粗糙度也是增加的。不同的填料类型也会产生不同的粗糙度,因此可以将不同的填料进行组合以获得相应的纹理效果,因为有时 CaCO₃ 并不适合户外使用。SiO₂ 对调节纹理深度有一定效果,有时比轻钙更好。使用不同的填料时涂料的颜基比(PVC)效应也有所不同。一般而言在相同的填充料下,BaSO₄ 比 CaCO₃ 具有较深的粗糙度。较高的填料量产生较强的纹理效果,但过多的填料也会导致不充分润湿或流动,过于粗糙的涂膜也不一定具有应用价值,所以调节 PTFE 用量、粉末粒径及填颜料品种以取得综合的平衡效果。

(2) 皱纹

皱纹型粉末涂料中,粉末体系中局部表面张力的突然改变将会导致紊乱度增加从而产生凹陷,这是我们做皱纹粉的最基本原理之一。CAB(醋丁纤维素)即是其添加剂之一。CAB 会降低涂膜的表面张力产生可控制的“缺陷”,当粉末加热时 CAB 在熔融状态下产生极低的表面张力,和周围粉末形成表面张力差产生凹陷。CAB 的最大好处在于可以和粉末其它组份一起共挤而不易产生露底现象,其用量一般在 0.005%—0.5%之间,在凹点处的涂料没完全流走,使这些缩孔不会延伸到基材而露底。具体的加量依赖于所期望达到的效果和所使用的粉末的类型。当 CAB 加量比较高时,效果会不明显甚至使涂膜变得平滑。

随着添加量的增加皱纹逐渐变小,使用 CAB 时一定要注意挤出温度,过高的挤出温度容易导致纹理的变化或消失,因此调节挤出温度和降低挤出时的内摩擦相当重要。CAB 在做浅色粉时一定要注意填料的杂质,某些黑点杂质容易泛出涂层表面,所以建议使用超细填料。CAB 多少具有一定的污染性,因此使用时务必非常小心,必需彻底清洗所有的设备,如预混合机、挤出机、粉碎机和喷涂设备等。为了避免这些困难,可以使用不污染的原料来替代 CAB。

制备皱纹粉末涂料还可以通过干混法获得,这也是利用添加剂在局部产生表面张力差而导致凹陷的形成的主要原理。常用的有斑纹剂,生产时只需将粉末和添加剂按一定比例干混或共磨即可,当然粉末的粒径、填料量、添加剂的粒径及添加量都会对涂膜的表面状态产生影响,因此实际生产中应综合考虑。

也可以通过这种方法来生产皱纹粉:将液体流平剂用树脂或 SiO₂ 吸收制成母料或自由流动粉末,含量为 5%的细粉碎母料,其用量一般在粉末总量的 0.3%到 1.5%之间,具体用量应基于所期望达到的效果和所使用的粉末类型。

加入 0.5%的母料可以形成没有孔穴或缩孔的波浪型的有规则的花纹。加量为 0.3%时可得到更平的波浪纹理。纹理的外观不仅与母料的加量有关,受基体粉末流动性的影响也很大。流动性好的粉末一般容易形成宽大的纹理(如波浪型),而流动

性不好的粉末容易形成细而密的纹理。为了提供更丰富的纹理外观,也可以将纹理母料着色或者粉碎成不同粒径的颗粒。

“飞溅”的表面效果也可以通过干混两种具有不同粒径的粉未来得到。人们发现只有在其中一种粉末的颗粒很大(到 $500\mu\text{m}$ 或者更高)时才能得到比较好的飞溅效果。另一种粉末应该具有正常的粒径分布和好的涂膜流动性。为了维持好的施工性能(即颗粒能够在物体表面上正常分布,喷涂距离对纹理效果没有影响),粗糙的粉末与具有标准粒径的粉末相比应该具有更低的密度。

这可以作如下解释:通过提高粒径可以提高电荷接受能力,于是也改进了粉末颗粒在粉末云和电场中的分布。但是当粒径大于 $100\mu\text{m}$ 时,重力的影响会增加。为了尽可能的补偿这种负面影响,应该采取以下措施:将小颗粒的粉末做得非常重,而将粗糙的粉末做得非常轻。可以将这两种粉末以 1:1 或者其他的比例混和,但必需保证粉末中有 20%—40%重的颗粒粒径在 $400\mu\text{m}$ — $500\mu\text{m}$ 之间。

(3) 皮纹

可以使用能降低涂膜流动性或者在基料中不熔的聚合物添加剂制作花纹粉末涂料。比如:熔点范围在 55 到 150 度的苯乙烯—马来酸酐共聚物系列产品(SMA)可以在环氧和混合型粉末中产生细纹和粗纹的仿皮效果,同时不会影响机械性能。其推荐加量为基料总量的 2%—7%。

(4) 水纹

产生水纹或称为绵绵纹的添加剂可以由一种特殊的有机铝化合物来获得,它可用于环氧、混合型及 TGIC 体系中产生水波纹,其中有机铝化合物可以单独作为环氧粉末的固化剂,加量在 10%—15%,完全固化可得到机械性能良好的无光表面。当加量超过 10%时,可以得到非常漂亮的细小而均匀的皱纹涂层。调节填料量及添加剂量可获得不同表面光泽和纹理大小的水波纹。通过适当的配方调整还可获得特殊的表面纹理结构,具有很强的立体感。

四甲氧基甲甘脲(TMMGU)固化的羟基型聚酯,当用几种不同的胺封端的磺酸盐化合物来催化时,可以得到很细小的水纹涂膜。催化剂可选用二甲胺基甲基丙醇(DMAMP)封端的对苯甲基磺酸(商品名称 WL 催化剂“XL—320”)或者是三氟甲烷磺酸的二

乙基铵盐(商品名称“Fluorad FC—520”)。

这些水纹剂的用量应该在 0.3%—0.5%之间(按基料总量计)。因为他们是液体的,因此用前要做成羟基聚酯的母料。UCB 出售一种商品名称为“Crylcoat 120”的含皱纹剂 5%的母料。

具有不同粒径大小的聚四氟乙烯粉末(也属于聚合物添加剂类)也可以产生不同程度的纹理效果。它们一般被制作成粒径在 $10\mu\text{m}$ 到 $15\mu\text{m}$ 的粉末,有效添加量在 2%—3%之间。也可将聚四氟乙烯和分子中含有 52 到 56 个碳原子的“合成”蜡(费托)混和。与聚四氟乙烯和聚乙烯的混合物一样,有时被定义为改性聚四氟乙烯使用。

另外还可以使用一些不熔、不流动或者不相容的其它聚合物作纹理剂,其中包括一些级别的聚丙烯粗粉末、橡胶、乙烯—丙烯酸共聚物的金属盐类,最好是锌盐(含离子的聚合物或者离聚物)、尼龙和其他一些高熔点的聚合物。这些惰性的聚合物添加剂一般不会明显地影响涂膜的颜色和机械性能。与传统的仅使用大量填料生成纹理的方法相比,这些类型的添加剂能较好地控制纹理效果,因此所得花纹的效果重复性也比较好。

不相容的热固性丙烯酸树脂和硅树脂有时也用作粉末涂料的纹理剂。

很多上述的聚合物添加剂会导致光泽明显降低,但通常由于涂膜的表面呈纹理效果而检测不出来。

5 消光剂

消光剂定义为一种专门设计用来降低粉末涂料光泽的产品,同时它又不会影响树脂体系的化学定量关系。

和液体涂料相比,粉末涂料的消光更加困难,采用同样的方法往往难以奏效。在液体涂料中涂膜干燥时颜填料向表面迁移,由于颜填料聚集导致粗糙度增加而产生了既定的消光效果;然而粉末涂料由于不含溶剂在固化过程中黏度相当大,那种从低黏度向固态相的迁移并不容易发生,颜填料无法在涂膜表面的大量聚积,因此粉末涂料的消光具有一定的特殊性。

粉末涂料的光泽可以大致划分为 5 个等级:高光[high] > 85%,标准[standard] 70%—85%,半光

[semi-gloss or satin] 40%—70%、低光[low] 15%—40%和无光[matt] <15%。在整个粉末涂料系统中消光的品种占有相当大的比重。一般而言粉末涂料的消光可通过以下几种方法来实现。

(1) 填料添加法

在涂料组份中加入诸如 BaSO_4 、 CaCO_3 、高岭土、重晶石、气相二氧化硅、云母粉等填充料,在理论上可产生从高光到无光的表面消光效果,但是随着填充料增加涂膜的机械性能急剧下降,流平恶化,因此该方法只适合于制备 60° 以上光泽的涂膜,应用范围有限。

(2) 添加不相容的物质

将与树脂不相容的物质加入组份中,在高温烘烤阶段它们仍能自由流动但呈非均相状态,冷却后会从体系中析出排列在表面非均相分布,形成了粗糙表面,散射了光线而降光。如聚乙烯醋酸纤维衍生物、纤维素酯类等。添加不相容的物质进行消光有其局限性,首先是难以制备低于 30% 光泽的粉末,过量添加蜡基化合物也易造成其从表面渗出,给加工带来麻烦;其次组份的不均匀分布经常受到挤出条件的影响,从而导致光泽的波动。不过现在已有非蜡体系的非反应型消光添加剂诞生,不仅可以产生很好的消光效果,而且不黄变,适应于 hybrid 或 TGIC 体系,最低光泽可降至 20° 以下。

(3) 干混法

干混二种不同反应活性的粉末或两种不相容类型的粉末可以产生消光效应。为了改善混合效果通常将两种粉末一起粉碎而不是将两种粉末简单地干混,两种体系的粉末其凝胶时间是不相同的,反应较快的粉末部分先交联成网状结构,降低了体系的流动性。限制了随后反应的活性较低粉末的交联,两种不同反应的应力收缩形成微观粗糙表面,导致消光。

一个比较好的例子是混合两种不同反应活性的聚酯粉末,如基于聚酯/TGIC 的 90:10 和 96:4 的粉末,聚酯/羟烷基酰胺的 90:10 及 96:4(96.5:3.5)的粉末。一般而言反应活性的差异越大,获得的消光效果越佳。混和具有不同的化学反应机理、熔融黏度、表面张力的粉末也会导致涂膜表面的混乱度(有时也称作污染性)产生消光。简单的例子是将高光泽的混合型和 TGIC 聚酯,混合型/纯环氧,聚氨酯/

TGIC 等体系干混,这些组合可产生 30%—40% 不等的消光,其中不同的聚酯树脂对光泽的敏感性产生很大的影响。

干混法消光是一种非常耗时的方法。有时由于混合效果的差异会导致重现性不好的现象,有时还会产生不均匀的表面。

(4) 一次挤出法

一次挤出法克服了干混法的不稳定性,这种化学的不相容,在反应过程中包含成膜树脂发生的具有不同反应速度的至少两种化学反应。它是基于以下原理:由一种树脂和双官能团的固化剂或一种树脂和二种固化剂,或两种不同的树脂和一种固化剂,或不同的树脂和二种(三种)固化剂组成。一般而言,反应速度的差异越大,所获得的涂膜的光泽越低。

具有二个官能团最经典的固化剂是大家比较熟悉的多元羧酸和环脒类所生成的盐,通常被用来作为纯环氧和混合型的消光固化剂使用。其机理是:在固化剂中环脒的量是不足以完全固化环氧树脂的,只产生部分预交联,随着温度的继续上升,反应活性较低的羧酸和环氧发生反应,由于羧酸的多官能团,所以反应中必然伴随着分子的强烈收缩。但这一现象被先前预交联的树脂部分抵销而限制了它的进一步移动性。进一步的交联并不能完全被涂膜均匀收缩所补偿。因此这种最终的收缩阻滞现象将导致在涂膜表面产生不均匀的收缩点,从而引起消光。

在混合型体系中,除进行上述反应外,固化剂中胺结构还对环氧和聚酯起催化作用,但实际反应机理更加复杂,配方中必需有足够的反应物与固化剂反应,所以聚酯在这个复杂体系中也起着极其重要的作用,它的物理和化学性能对消光效果影响很大。换言之不同厂家的相类似的聚酯不一定产生同样的消光效果。因此选择适宜的聚酯非常关键,在混合型体系中消光剂用量应考虑到羧端聚酯反应所消耗环氧树脂的量,即一部分树脂和羧端聚酯发生了交联反应。

在使用该消光剂时,必须注意到加入过量的消光剂也是不适宜的。

含有环状脒的多元羧酸消光剂可以提供极佳的流平效果,并对热水和表面活性剂也有较好的阻滯

作用。但由于涂膜收缩的结果, 因此机械性能(如冲击性能)比较差。同时由于环状脬的存在, 涂膜在烘烤过程中的黄变倾向也是很严重的。另外烘烤温度也是影响该体系消光的一个重要因素。过低或过高的烘烤温度不利于获得较低的消光效果。一般建议在 170℃—220℃之间比较理想。由于消光固化剂结构中有活性较高的环脬, 因此在挤出加工时温度不

宜过高, 过高的挤出温度会导致粉末的部分预交联, 影响消光效果及流平性。
消光途径是多样的, 一般而言化学类的消光可提供稳定的重现性和好的消光效果。任何一种消光方法都有它的长处和局限性。
因此我们在选用消光剂时应综合平衡所有性能, 来获得理想的消光结果。

The Agent of Powder Coating Part I

Andy Zhang

(Leegia Chemical CO., LTD, Anhui Xuancheng, 242000)

Abstract This paper briefly introduced characteristics from the agent of powder coating, point introduction, Leveling agent, take off spirit, veins(include sand texture, crease, skin texture, water texture... etc.), matting agent, and give detailed of explanation with current circumstance.
Key words powder coatings; agent; applied technology

(上接 7 页)

The Applications of the Transparent and Heat—insulated Nano—dope on Energy—saving for Structures

Hong Xiao¹ Pan Xinhua²

(1 Development Center of Peijing Guobang Technology, Peijing, 100044 China;
2 Department of Physics, Temple University, Philadelphia, PA 19122 USA)

Abstract The transparent and heat—insulated nano—dope , which is selective to absorption of sunlight with different spectrum, can be developed and applied widely in structural glasses. It is not only economically affordable, but also power frugal and environment—friendly. It provides energy—saving for structures with a new train of thought.
Key words heat—insulated dope; structural glass; energy—saving for structures; application

目前涂料产品中的 16 个中国驰名商标

1. 深圳彩虹创业投资集团		9. 山东奔腾漆业有限公司	奔腾
深圳彩虹环保建材科技有限公司	7CF	10. 无锡市虎皇漆业有限公司	虎皇
2. 天津灯塔涂料有限公司	灯塔	11. 山西摩天涂料实业有限公司	摩天
3. 上海汇丽集团有限公司	汇丽	12. 江苏亚邦涂料股份有限公司	亚邦
4. 广东华润涂料有限公司	华润	13. 莆田市三江化学工业有限公司	三棵树
5. 广东嘉宝莉化工有限公司	嘉宝莉	14. 山东昌裕集团聊城齐鲁漆业有限公司	齐鲁
6. 浙江天女集团制漆有限公司	天女	15. 江苏兰陵化工集团有限公司	兰陵
7. 立邦涂料(中国)有限公司	立邦	16. 盘锦禹王防水材料集团公司	禹王
8. 湖南湘江涂料集团有限公司	湘江		

(据《中国涂料》信息)