

过氯乙烯清漆超临界二氧化碳喷涂的研究

李冬旭, 银建中*

(大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024)

摘要:采用超临界二氧化碳替代涂料中的挥发性有机化合物达到保护环境的目的。以过氯乙烯清漆为原料,探究温度、压力、清漆质量分数(清漆质量占清漆与超临界二氧化碳混合物的质量比)和喷涂距离(基板和喷枪之间距离)对喷涂效果的影响。结果表明,清漆质量分数是高度显著性因素,随清漆质量分数的减少,喷涂液滴尺寸减小;压力是具有一定影响的因素,随着压力的升高,喷涂液滴尺寸减小;温度和喷涂距离对喷涂无显著影响。通过喷涂获得的涂膜可以通过国标实验。通过测量黏均分子量与红外光谱分析表明,超临界二氧化碳不影响涂料中的成膜物质性质。

关键词:超临界二氧化碳;过氯乙烯清漆;喷涂;挥发性有机化合物;黏均分子量

中图分类号:TQ630.7

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)04-0129-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.04.028

Supercritical carbon dioxide spraying with vinyl perchloride varnish

LI Dong-xu, YIN Jian-zhong*

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

Abstract: Supercritical carbon dioxide (scCO₂) can be used to replace volatile organic compounds (VOCs) in coatings field to achieve environmental protection. Using vinyl perchloride varnish as raw materials, the influences of temperature, pressure, varnish content (the mass ratio of varnish to mixture of varnish and supercritical carbon dioxide) and spraying distance (between substrate and spraying gun) on spraying efficiency are studied. It is found from the orthogonal experimental design that the influence of varnish content is a highly significant factor. As it decreases, the size of coating droplet decreases. Pressure has a certain impact. As the pressure increases, the size of coating droplet decreases. Temperature and spraying distance have less influence on the size of coating droplet. The coating film obtained by spraying can meet the national standard. Finally, through measuring the molecular weight and infrared spectrum of vinyl perchloride varnish, it can be concluded that scCO₂ has no effect on the properties of film forming substances.

Key words: supercritical carbon dioxide; vinyl perchloride varnish; spraying; volatile organic compounds; viscous average molecular weight

涂料行业使用的大量有机挥发物(VOC)会对人体及环境造成严重危害^[1]。因此需要发展低VOC排放的喷涂方法。而超临界流体由于其优良的性质,广泛地应用于食品^[2-3]、医药^[4-5]、材料^[6]等领域。在涂料领域常用的超临界流体为scCO₂可替代油漆涂料中的VOC。目前国外关于scCO₂喷涂的研究有Union Carbide^[7]、Nordson公司^[8]开发的scCO₂油漆喷涂装置。相平衡测定涉及的聚合物有醇酸树脂^[9-10]、丙烯酸树脂^[11]、聚甲基丙烯酸甲酯^[12]等。喷涂工艺研究主要采用丙烯酸清漆^[13-14]、醇酸清漆^[15]、全氟聚醚涂料^[16]等。Fluent模拟温度、压力等因素对油漆液滴尺寸的影响^[17-18]。然而Union Carbide公司与Nordson公司设计的装置复杂、投入资金大。而目前scCO₂实验

所用的油漆种类有限,部分油漆没有获得最佳喷涂工艺条件。因此笔者设计搭建了1套scCO₂喷涂装置,并以scCO₂替代过氯乙烯清漆中需要添加的质量分数17%的有机稀释剂,探究过氯乙烯清漆掺混scCO₂喷涂工艺的最佳参数。

1 材料、试剂与仪器

1.1 材料与试剂

过氯乙烯清漆,固堡工业防腐漆厂生产;固体过氯乙烯树脂,吉田化工有限公司生产;CO₂,大连浚枫气体化学品有限公司生产;丙酮,大连浚枫气体化学品有限公司生产。

1.2 仪器

显微镜,XS-2100型,丹东市百特仪器有限公司生产;红外光谱仪,NEXUS EURO型,美国热电尼

收稿日期:2019-05-29;修回日期:2020-02-07

基金项目:国家自然科学基金(U1662130)

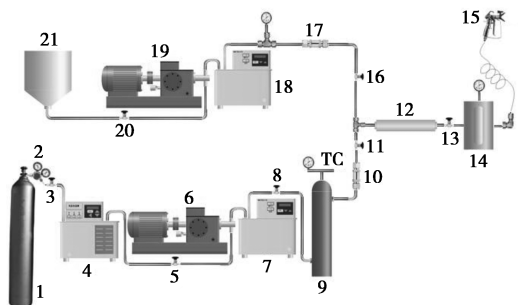
作者简介:李冬旭(1993-),男,硕士研究生,研究方向为超临界流体,1520066901@qq.com;银建中(1964-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为超临界流体科学技术,通讯联系人,jzyin@dlut.edu.cn。

高力公司生产。

2 实验方法

2.1 喷涂实验

scCO₂ 喷涂装置流程图如图 1 所示,各管路均缠有加热带,起保温作用。



1—CO₂ 气瓶;2—减压阀;3—阀门;4—低温恒温槽;5—阀门;
6—柱塞泵;7—超级恒温水浴;8—阀门;9—缓冲罐;10—单向阀;
11—阀门;12—静态混合器;13—阀门;14—高压视窗;15—喷枪;
16—阀门;17—单向阀;18—超级恒温水浴;19—柱塞泵;
20—阀门;21—涂料罐

图 1 scCO₂ 喷涂装置流程图

CO₂ 通过柱塞泵 6 加压,通过水浴加热,在缓冲罐 9 中的 CO₂ 达到超临界状态。当过氯乙烯清漆在柱塞泵 19 的作用下进入高压视窗 14 时,阀 11 打开,scCO₂ 进入静态混合器 12、高压视窗 14 与过氯乙烯清漆混合。scCO₂ 与过氯乙烯清漆比例通过调节柱塞泵行程进行控制。scCO₂ 与过氯乙烯清漆的混合物最终通过喷枪 15 进行喷涂。雾化的液滴喷涂至载玻片上,用 XS-2100 显微镜测量液滴直径。

2.2 scCO₂ 对清漆成膜组分的影响

把 10 g 固体过氯乙烯树脂放入 100 mL 容积的高压容器中,通入 CO₂,并置于烘箱中,使其内部温度压力分别达到 55℃、10 MPa,放置 5 h 后泄压,得到 scCO₂ 处理后的固体过氯乙烯树脂。

2.2.1 过氯乙烯树脂黏均分子质量的测定

采用乌氏黏度计测量过氯乙烯树脂黏均分子质量,其计算式分别为:

$$\eta_r = t/t_0 \quad (1)$$

$$\ln \eta_r/c = -\beta[\eta]^2c + [\eta] \quad (2)$$

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (3)$$

式中: η_r 为相对黏度; t 为乌氏黏度计溶液流出时间; t_0 为乌氏黏度计纯溶剂流出时间; c 为溶液质量浓度; $[\eta]$ 为特性黏度; K 、 α 为特性黏度参数; M 为黏均分子质量。

取未被 scCO₂ 处理和被 scCO₂ 处理的过氯乙烯

树脂,以丙酮为溶剂配置成质量浓度分别为 0.01、0.006 7、0.005、0.004、0.003 3 g/mL 的溶液以及丙酮纯溶剂,在 25℃ 恒温下测量溶液及溶剂流出时间,得到相对黏度,以 $\ln \eta_r/c$ 为纵坐标, c 为横坐标作图,拟合直线的截距即为过氯乙烯树脂的特性黏度 $[\eta]$ 。因为计算黏均分子质量式中的 K 、 α 在 25℃ 条件下为常数。因此只要观察 $[\eta]$ 是否相同,就可得到 scCO₂ 是否引起过氯乙烯树脂黏均分子质量的变化。

2.2.2 过氯乙烯树脂的红外光谱分析

取未被 scCO₂ 处理过氯乙烯树脂和被 scCO₂ 处理过氯乙烯树脂,利用 NEXUS EURO 型红外光谱仪测定树脂红外光谱。

3 结果与分析

3.1 喷涂实验

雾化液滴尺寸越小,雾化效果越好,得到的涂膜质量越好^[19],选用 L₂₇(3¹³) 正交表进行正交实验,结果如表 1 所示,其中雾化液滴尺寸取载玻片上 90 个液滴平均直径。

表 1 过氯乙烯清漆实验结果

试验号	因素				液滴直径/ μm
	温度/ ℃	压力/ MPa	清漆质量 分数/%	喷涂距离/ cm	
1	45	8	45	50	119.27
2	45	8	37	40	106.07
3	45	8	29	60	77.44
4	45	10	45	40	103.08
5	45	10	37	60	95.70
6	45	10	29	50	65.74
7	45	9	45	60	108.22
8	45	9	37	50	91.23
9	45	9	29	40	62.94
10	35	8	45	60	126.84
11	35	8	37	50	94.88
12	35	8	29	40	67.36
13	35	10	45	50	119.45
14	35	10	37	40	85.89
15	35	10	29	60	66.34
16	35	9	45	40	115.95
17	35	9	37	60	89.75
18	35	9	29	50	68.50
19	55	8	45	40	105.32
20	55	8	37	60	98.91
21	55	8	29	50	70.88
22	55	10	45	60	91.97

续表

试验号	因素				液滴直径/ μm
	温度/ ℃	压力/ MPa	清漆质量 分数/%	喷涂距离/ cm	
23	55	10	37	50	80.85
24	55	10	29	40	81.73
25	55	9	45	50	103.25
26	55	9	37	40	97.30
27	55	9	29	60	79.95

各因素方差分析结果如表2所示。

表2 过氯乙烯清漆方差分析结果

方差来源	偏差平方和S	自由度f	方差	F值	显著性
温度(A)	37.93	2	18.965	—	—
压力(B)	333.01	2	166.505	2.58	(*)
清漆质量分数(C)	6942.74	2	3471.370	53.81	**
喷涂距离(D)	24.75	2	12.375	—	—
误差e	1356.68	18	75.371	—	—
e'(ADe)	1419.36	22	64.516	—	—

注:e'(ADe)一行误差方差e大于因素方差时,A、D两因素归到误差,并重新计算得到的偏差平方和、自由度及方差。

由表1可以看出,随着清漆质量分数减少、压力升高、温度升高、喷涂距离增加,雾化液滴尺寸减小。过氯乙烯清漆掺混scCO₂喷涂实验所得最小液滴尺寸为62.94 μm,如图2所示。由表2可以看出,各因素对液滴大小影响程度为:清漆质量分数>压力>温度>喷涂距离,其中清漆质量分数为高度显著因素,压力为具有一定影响因素,温度、喷涂距离对喷涂液滴尺寸无显著影响。

scCO₂的作用主要体现在两方面:首先scCO₂从超临界状态转变为气态时,体积会迅速膨胀,产生的膨胀效应会促进过氯乙烯清漆雾化;另一方面部分scCO₂会溶解进过氯乙烯清漆使其黏度下降,有利于过氯乙烯清漆雾化。压力的作用是当压力升高,喷涂时液体速度加快,加强了与空气的相互碰撞,促使过氯乙烯清漆雾化液滴尺寸减小。温度主要是起到降低黏度的作用,升高温度降低过氯乙烯清漆黏度有利于雾化,但使用的清漆黏度较小,所以温度作用有限。40~60 cm喷涂距离范围内,喷涂至基板的液滴内不存在气泡,表明此时不存在CO₂,scCO₂对液滴的破碎作用已结束,增大喷涂距离对提高雾化效果作用不显著。

45℃、9 MPa、清漆质量分数为29%、喷涂距离为40 cm漆膜的实验照片如图2所示。

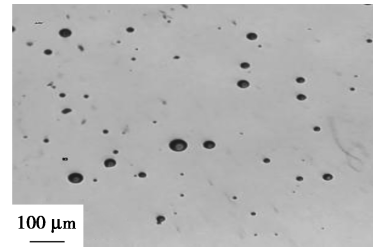


图2 漆膜的实验照片

在55℃、10 MPa、清漆质量分数为29%、喷涂距离为60 cm的条件下,按照GB 1727—1992采用马口铁板制备漆膜。按照GB/T 9286—1998、GB/T 6739—2006所述方法测定漆膜的附着力及硬度。结果表明,附着力为2级,硬度为6 B,达到使用要求。

3.2 scCO₂对清漆成膜组分的影响

3.2.1 过氯乙烯树脂黏均分子质量的测定

未被scCO₂处理过的氯乙烯树脂与被scCO₂处理过氯乙烯树脂的数据参数如表3、表4所示,ln η_r/c-c图如图3所示。由图3拟合直线所得截距

表3 未被scCO₂处理过氯乙烯树脂数据

c/(g·mL ⁻¹)	t/s	η _r	ln η _r /c
0.0100	133.22	1.299	26.16
0.0067	125.46	1.224	30.17
0.0050	119.85	1.169	31.23
0.0040	116.41	1.135	31.66
0.0033	114.46	1.116	33.26

表4 被scCO₂处理过氯乙烯树脂数据

c/(g·mL ⁻¹)	t/s	η _r	ln η _r /c
0.0100	131.59	1.283	24.92
0.0067	124.10	1.210	28.45
0.0050	119.44	1.165	30.54
0.0040	115.80	1.129	30.33
0.0033	114.01	1.095	32.17

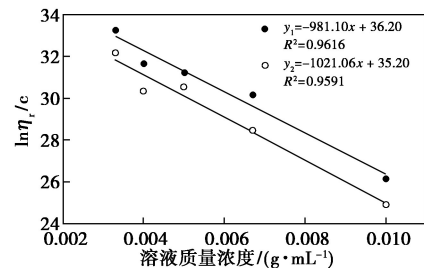
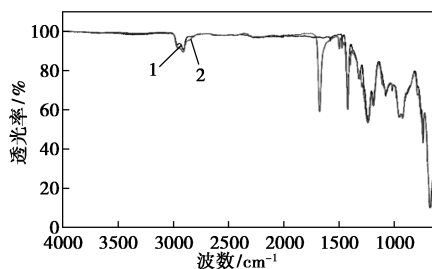


图3 scCO₂处理前后氯乙烯树脂ln η_r/c-溶液质量浓度图

可知特性黏度为 36.20(未处理)与 35.20(scCO₂ 处理),二者相差不大,因而黏均分子质量近似相等,scCO₂ 作用不会改变过氯乙烯树脂黏均分子质量。

3.2.2 过氯乙烯树脂的红外光谱分析

未被 scCO₂ 处理过氯乙烯树脂与被 scCO₂ 处理过氯乙烯树脂的红外光谱图如图 4 所示。



1—未被 scCO₂ 处理的树脂;2—被 scCO₂ 处理的树脂

图 4 过氯乙烯树脂红外光谱图

参照高分子聚合物红外光谱系统图进行分析^[20],由图 4 可以看出,scCO₂ 处理前后的树脂在 1740 cm⁻¹未出现峰,表明聚合物中不存在羰基,未出现 1493、1587、1600 cm⁻¹峰,表明聚合物中不存在苯环基团,在 3333 cm⁻¹未出现峰,表明分子中不存在酚羟基,在 1449~1429 cm⁻¹处存在峰表明基团中有亚甲基,在 2353 cm⁻¹处不存在峰表明没有腈基,在 1650 cm⁻¹处不存在峰表明没有碳碳双键,在 690 cm⁻¹存在峰表明基团中存在碳氯单键,所以归类到聚氯乙烯与氯化聚氯乙烯(过氯乙烯)类,又由于购买的过氯乙烯树脂氯的质量分数在 61.0%~65.0%,比聚氯乙烯高,所以为氯化聚氯乙烯(过氯乙烯)类,即 scCO₂ 处理前后树脂官能团未发生改变。又由于喷涂可以成膜,所以 scCO₂ 作用前后不改变树脂性质。

4 结论

通过实验获得了过氯乙烯清漆掺混 scCO₂ 喷涂工艺的最佳喷涂参数(55℃、10 MPa、清漆质量分数为 29%、喷涂距离为 60 cm)。喷涂得到的涂膜附着力可以通过划格实验测试。通过测定黏均分子质量以及红外光谱分析表明,scCO₂ 作用不会改变过氯乙烯清漆中成膜物质性质。传统过氯乙烯清漆喷涂需要添加的 17%有机稀释剂被 scCO₂ 替代,减少了 VOC 的排放,保护了环境。scCO₂ 喷涂是一种绿色环保的油漆喷涂方式,具有很大使用价值。

参考文献

[1] 朱迪,颜敏,郑卓云,等.生活生产类产品 VOCs 含量限值法规与

标准研究[J].中国环境管理,2017,9(5):69-76.

- [2] 邱采奕.超临界流体萃取技术及其在食品中的应用[J].科技经济导刊,2019,27(2):151,149.
- [3] 马雪梅,刘敦华.超临界流体萃取技术在食品工业中的应用[J].现代食品,2018,(17):161-163.
- [4] 张元,闫加庆,刘敏,等.超临界流体色谱技术在药物分析领域的应用研究进展[J].中国药房,2018,29(2):283-288.
- [5] 陈琪,陈鹏丽,谭柳杨,等.超临界 CO₂ 抗溶剂法制备苯扎贝特药物微粒[J].中国医药工业杂志,2018,49(6):789-795.
- [6] 甄梦媛,李卓剑,徐琴琴,等.超临界流体吸附法制备负载化离子液体[Bmim][BF₄]@SBA-15[J].应用科技,2019,46(2):98-103.
- [7] Kuo A C, Nielsen K A, Condon J A, *et al.* Method and apparatus for metering and mixing non-compressible and compressible fluids; US, 5403089 [P]. 1995-04-04.
- [8] Saldman L B, Smith J C, Messerly J W, *et al.* Method and application spraying viscous adhesives; US, 5407132 [P]. 1995-04-18.
- [9] 曹维良,刘鑫,张敬畅.超临界二氧化碳对聚合物-溶剂体系相行为的影响[J].北京化工大学学报:自然科学版,2001,28(4):48-50.
- [10] 曹维良,刘鑫,张敬畅.聚合物-溶剂-超临界 CO₂ 三元体系的相行为[J].物理化学学报,2001,(8):757-760.
- [11] 曹维良,徐金龙,王德忠,等.涂料基体-溶剂-超(亚)临界 CO₂ 的相行为[J].北京化工大学学报:自然科学版,2002,29(4):50-53.
- [12] Kiamos A A, Donohue M D. The effect of supercritical carbon dioxide on polymer-solvent mixtures [J]. *Macromolecules*, 1994, 27(2):357-364.
- [13] 李喜载,李娟,黄丽红.超临界 CO₂ 为快挥发溶剂丙烯酸清漆喷涂研究 I—超临界 CO₂ 对成膜物质性质影响、涂料配方选择[J].中国农学通报,2010,(23):336-340.
- [14] 李喜载,李娟,黄丽红.超临界 CO₂ 为快挥发溶剂丙烯酸清漆喷涂研究 II—丙烯酸清漆喷涂工艺条件的选择[J].中国农学通报,2010,26(24):343-347.
- [15] 陈书芳,张于弛,李喜载,等.醇酸清漆超临界 CO₂ 喷涂工艺的研究[J].中国涂料,2006,(3):20-23,50.
- [16] Chernyak Y, Henon F, Harris R B, *et al.* Formation of perfluoropolyether coatings by the rapid expansion of supercritical solutions (RESS) process. Part 1: Experimental results [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(26):6118-6126.
- [17] Franklin R K, Edwards J R, Chernyak Y, *et al.* Formation of perfluoropolyether coatings by the rapid expansion of supercritical solutions (RESS) process. Part 2: Numerical modeling [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(26):6127-6139.
- [18] 吴允苗.超临界 CO₂ 喷涂的流动特性研究[D].福州:福州大学化学化工学院,2010.
- [19] 宋维.涂料雾化状况对静电喷涂效果的影响[J].表面技术,2000,(1):47-48.
- [20] 陈允魁.仪器分析[M].上海:上海交通大学出版社,1992:81. ■