

# 食品罐用镀锡钢板的溶剂型脱漆剂的研制

段宁,葛娣,黄铿杰,张惠灵,任大军

(武汉科技大学资源与环境工程学院,湖北武汉430081)

**摘要:**制备了一种针对食品罐用镀锡钢板的溶剂型脱漆剂。采用单因素实验法研究了主溶剂复配比例及含量、十六烷基三甲基溴化铵含量及乳酸含量对脱除效率的影响,同时探讨了脱漆剂的挥发速率和腐蚀性。结果表明,当苯乙醇、无水乙醇、十六烷基三甲基溴化铵、乳酸质量分数分别为21%、49%、2%、28%,温度为80~85℃时,3~5 min内可使漆膜软化、脱落,所得脱漆剂的脱漆效率最高,毒性、挥发性和腐蚀性低。

**关键词:**溶剂型脱漆剂;镀锡钢板;食品罐;苯乙醇;环保

中图分类号:TQ636.5

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)11-0044-04

## Study on solvent-based paint stripper for food-can tinplate

DUAN Ning, GE Di, HUANG Keng-jie, ZHANG Hui-ling, REN Da-jun

(College of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

**Abstract:** A solvent-based paint stripper for food-can tinplate is prepared. The effects of the ratio of the primary solvent mixture and its content, the content of hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTMAB) and the content of lactic acid on the removal efficiency are studied. The volatility and corrosion protection of paint stripper are also investigated. The results show that the paint film becomes soft and removes in 3~5 min using the paint stripper composed of 21 wt% of phenethyl alcohol, 49 wt% of ethanol, 2 wt% of CTMAB and 28 wt% of lactic acid, at 80~85℃. The paint stripper exhibits good stripping efficiency with low toxicity, low volatility and low corrosion.

**Key words:** solvent-based paint stripper; tinplate; food can; phenethyl alcohol; environmental protection

随着罐装食品越来越普及,镀锡钢板产量呈增长趋势。镀锡钢板的印刷工艺:铁皮清洗处理→内涂料→底油→底色(多为白涂料)→金属油墨→罩光清漆(外涂料)。由于生锈、色偏、套印不准及油墨性能不稳定等原因<sup>[1]</sup>,镀锡钢板印刷工艺中的废弃量是惊人的。废镀锡钢板作为冶炼环境友好的含锡易切削钢的原料<sup>[2-3]</sup>,其表面的保护和装饰涂层在冶炼前必须去除,否则高温冶炼过程中会分解生成芳烃、卤代烃等多种有害物质<sup>[4]</sup>,严重污染环境,危害人体健康。笔者制备了一种针对食品罐用镀锡钢板的溶剂型脱漆剂,考察了主溶剂复配比例及含量、十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)含量及乳酸含量对脱除效率的影响,同时探讨了脱漆剂的挥发速率和腐蚀性。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

样品取自上海乔良包装有限公司旺仔牛奶罐印废的镀锡钢板底油样板、底色样板、金属油膜样板和罩光清漆样板;苯乙醇、无水乙醇、CTMAB、乳酸,均为分析纯。荷兰 PHILIPS CZECH 公司 PHILIPS

XL30 TMP 扫描电镜(SEM)。

### 1.2 脱漆剂的制备

称取适当比例的试剂,放入恒温磁力搅拌器加热至80~85℃,搅拌反应10 min,然后恒温,停止搅拌备用。

### 1.3 脱漆剂脱漆效率的评价

实验时将镀锡钢板试样直接浸泡在脱漆剂中进行溶胀、剥离实验,通过镀锡钢板基体上漆膜开始溶胀和脱落下来的时间考察脱漆剂的脱漆效率<sup>[5]</sup>。

### 1.4 脱漆剂腐蚀性的评定

根据罐用镀锡钢板试样脱漆前后质量的变化,采用矢量法测定脱漆剂对底材的腐蚀速度。在室温下,用分析天平(精度0.0001 g)测试试样(2×2 cm<sup>2</sup>的原始镀锡钢板)在脱漆前后的质量变化,采用失重法测试脱漆剂对基材的腐蚀速率。将试样称量,为 $m_{初}$ ;试样浸入脱漆剂中浸泡72 h,取出后称重,为 $m_{末}$ ;则质量变化 $\Delta m = m_{初} - m_{末}$ ;腐蚀速率的计算公式如式(1)<sup>[6]</sup>:

$$\text{腐蚀速率} = \Delta m / (s \times t) \quad (1)$$

式(1)中 $\Delta m$ 为浸泡前后质量之差(g); $s$ 为腐蚀样板的总表面积(m<sup>2</sup>); $t$ 为浸泡时间(h)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同主溶剂对脱漆时间的影响

根据脱漆原理<sup>[7]</sup>,漆膜的脱除主要依赖于主溶剂分子的渗透、溶胀作用。主溶剂之所以能渗入大分子中,是因为主溶剂分子与高聚物大分子之间具有一定亲和力,这种亲和力是漆膜脱除的关键。所以主溶剂一般选用苯、烃、酮及醚类,并以烃类最好。不含二氯甲烷的低毒溶剂型脱漆剂,主要含有乙二醇醚、苯甲醛、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)、苯甲酸甲酯、苯乙醇、乙醇胺、乙酸乙酯等。

醇类、醚类和丙酮能增加其他成分的溶解性,提高脱漆剂的黏度和稳定性,协同主溶剂分子渗入漆

膜,解除漆膜与底材之间的附着力,使漆膜快速软化、起皱,加快脱漆速度<sup>[8]</sup>。此外,醇类和丙酮的价格较低,可相应减少主溶剂的用量,降低成本<sup>[9]</sup>,但丙酮的吸入可引起头痛、支气管炎等症状。

由表1可知,苯乙醇脱漆能力较大。这是因为苯乙醇渗透大分子及链段间隙的能力很强,与有机物的相容性好,可使漆膜溶胀或溶解,导致大分子体积增大,从而产生内应力,降低漆膜与底材的附着力而脱离。采用苯乙醇和无水乙醇复配是因为无水乙醇环保,价格便宜,市场易得,同时可相应减少苯乙醇的用量,降低成本。故实验采用苯乙醇和无水乙醇的复配作为最佳主溶剂。

表1 主溶剂渗透力比较实验

涂料种类	主溶剂	脱漆时间/min	脱漆情况	基本组分和操作条件
食品罐用镀锡钢板的各涂层样板	苯乙醇	10	漆膜软化,可脱除	表面活性剂为十二烷基苯磺酸钠10%、促进剂为柠檬酸30%、抑制挥发剂为石蜡5%(以上均为质量分数),复配主溶剂的质量比均为1:1;80℃恒温磁力搅拌10 min。
	乙醇胺	35	漆膜软化,可脱除(易蒸干)	
	乙酸乙酯	35	漆膜开始软化,不易脱除(易蒸干)	
	苯乙醇/乙酸乙酯	30	漆膜软化,可脱除	
	苯乙醇/无水乙醇	13	漆膜软化,可脱除	
	乙醇胺/无水乙醇	30	漆膜开始软化,不易脱除(易蒸干)	
	乙醇胺/乙酸乙酯	25	漆膜软化,可脱除(易蒸干)	
	苯乙醇/乙醇胺	9	漆膜软化,可脱除(易蒸干)	

### 2.2 主溶剂的复配比例对脱漆效率的影响

由表2可知,随着苯乙醇量的增加,脱漆时间快速缩短。当苯乙醇和无水乙醇质量比达到3:7时,脱漆剂的脱漆效率最佳,为5~10 min;此时,增加苯乙醇的用量,脱漆时间增加缓慢,因为大量的溶剂分子包围在漆膜分子的周围,增加溶剂的含量不能再进一步提高包围漆膜分子的溶剂分子数量。综合考虑脱漆效率、脱漆剂成本及使用寿命等各种因素,确定苯乙醇和无水乙醇的复配比例为3:7。

表2 苯乙醇和无水乙醇的不同质量比对脱漆效率的影响

苯乙醇和无水乙醇的质量比	1:9	2:8	3:7	4:6	5:5
脱除时间(底油样板)/min	25	15	10	10	10
脱除时间(底色样板)/min	20	11	6	7	8
脱除时间(金属油墨样板)/min	20	10	5	8	10
脱除时间(罩光清漆样板)/min	35	15	10	10	13

### 2.3 主溶剂的投加量对脱漆时间的影响

如表3所示,主溶剂含量与脱漆时间的关系并非非线性关系,当脱漆剂中不含主溶剂时,72 h后漆

膜仍完好无损。当主溶剂投加量为50%时,漆膜开始起皱软化,可被脱除,但此时的脱漆剂容易蒸干。当主溶剂投加量为55%左右时,随着主溶剂含量的增加,溶剂分子之间相互限制作用增强,对脱漆时间影响不大,故可确定主溶剂投加量为55%。

表3 主溶剂的投加量对脱漆速率的影响

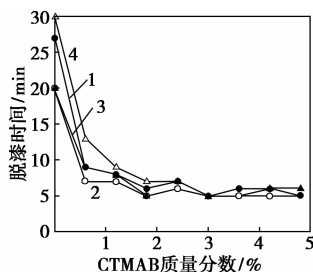
脱漆样板	主溶剂的投加量(质量分数)/%			
	50	55	60	65
<i>t</i> (底油样板)/min	8	10	10	20
<i>t</i> (底色样板)/min	6	6	5	15
<i>t</i> (金属油墨样板)/min	6	5	5	17
<i>t</i> (罩光清漆样板)/min	10	10	10	20

### 2.4 表面活性剂对脱漆效率的影响

当表面活性剂加入量很小时,就能使溶剂的表面张力或液-液界面张力大大降低,改变体系的界面状态;当表面活性剂达到一定浓度时,在溶液中缔合成胶团,因此产生润湿或反润湿、渗透、乳化或破乳、起泡或消泡、增溶及分散等作用<sup>[11]</sup>。常用的

表面活性剂有十二烷基苯磺酸钠、CTMAB、烷基酚聚氧乙烯醚等。

表面活性剂不仅有利于漆膜的溶胀和脱落,也有利于脱漆剂的稳定。增加表面活性剂对脱漆效率的影响很小,而较低的用量会使脱漆剂混合物不稳定,小分子溶剂会快速挥发,脱漆效率会降低。由图 1 可知,当表面活性剂的质量分数由 0% 上升至 1.8% 时,脱漆速度明显提高;当达到 2% 以上,脱漆时间趋于平缓,故 CTMAB 的最佳投加量为 2%。

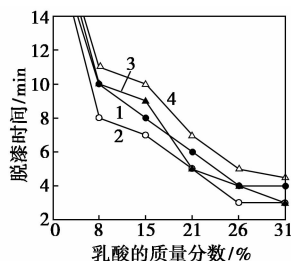


1—底油样板;2—底色样板;3—金属油墨样板;4—罩光清漆样板

图 1 CTMAB 对脱漆效率的影响

### 2.5 促进剂对脱漆效率的影响

促进剂一般是一些亲核试剂,它跟主溶剂结合能产生协同效应,加速和强化主溶剂的渗透与膨溶作用,从而提高脱漆速度和效率。酸性组分可以加速破坏大分子链段,加速溶剂的渗透、溶胀作用,使脱漆剂能脱除特别耐化学溶剂的涂层。考虑到酸可能对基底产生腐蚀,不采用无机强酸而选择了酸性相对较弱的有机酸。有机酸可以催化有机涂层分子链中酯键、醚键的水解反应,从而促使其断键、降解,加大漆膜的通透性,提高漆膜的脱除效率<sup>[12]</sup>。常用的促进剂有柠檬酸、乳酸、油酸、甲酸等。



1—底油样板;2—底色样板;3—金属油墨样板;4—罩光清漆样板

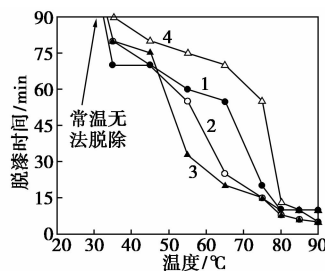
图 2 乳酸的投加量对脱漆效率的影响

由图 2 可知,不含促进剂乳酸时,漆膜难以起皱软化,当促进剂质量分数为 15% 时,脱漆速率明显提高,说明促进剂对加速破坏大分子链段、强化溶胀有着非常明显的效果。同时,考虑到时间延长,乳酸会与苯乙醇反应生成酯,使乳酸含量减少。故为了

保证有一定的促进剂存在,在配置脱漆剂时,乳酸质量分数取 28% 为宜。

### 2.6 温度对脱漆效率的影响

由图 3 可知,当温度较低时,脱漆效率低,即使延长脱漆时间也无法获得较高的脱漆效率,随着温度的增加,脱漆时间逐渐降低,当温度升至 80℃ 以上,曲线逐渐趋于平缓,脱漆时间并不随着温度的增加而快速增加。同时,温度过高,加速有机试剂的挥发,易破坏脱漆剂中溶剂的配比,降低脱漆剂的使用寿命。故最适温度为 80~85℃。



1—底油样板;2—底色样板;3—金属油墨样板;4—罩光清漆样板

图 3 温度对脱漆效率的影响

### 2.7 脱漆剂的腐蚀性

由表 4 可知,该溶剂型脱漆剂对基材的腐蚀速度小于 0.4 g/(m<sup>2</sup>·h),腐蚀速度随浸泡时间延长呈下降趋势,说明该脱漆剂对基材性能影响小。

表 4 腐蚀速度测试结果

质量变化	$m_{初}/g$	$m_{末}/g$	$\Delta m/g$	腐蚀速度/ $g \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$
溶剂型脱漆剂	0.5785	0.5688	0.0097	0.3368

### 2.8 脱漆剂挥发速率的测定

室温下,取制备好的脱漆剂 75 g 敞口放置在烧杯中,记录质量随时间的变化<sup>[13]</sup>,见图 4。实验结果表明,室温环境下,该脱漆剂 72 h 内挥发率仅为 6.4%,说明该脱漆剂的挥发速率小,对环境影响小。

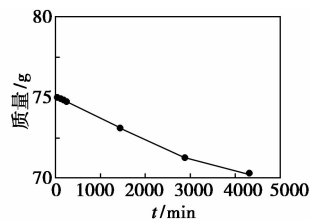


图 4 脱漆剂挥发速率的变化趋势

### 2.9 镀锡钢板脱漆后 SEM 测试表面形貌

采用 SEM 配合能谱仪观察镀锡钢板试样脱漆前后的表面形貌是否发生变化<sup>[14]</sup>及对镀锡钢板进行定性、定量分析(图 5)。由于镀锡钢板各涂层的

基团相同,脱漆后的 SEM 形貌表征类似,故选择原始镀锡钢板和罩光清漆样板的 SEM 图进行对照分析。

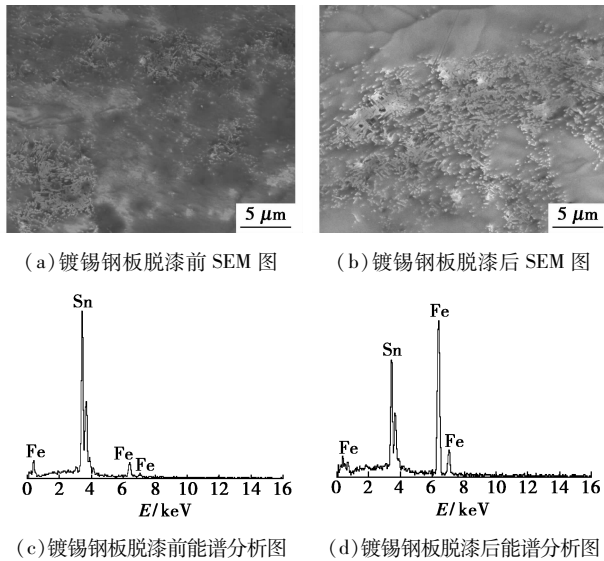


图5 镀锡钢板试样脱漆前后的 SEM 图及能谱分析图

由图5(a)和图5(b)可知,脱漆后漆膜全部脱落,可见镀锡钢板表面有连续磷化膜,说明该脱漆剂对金属基材影响小;由图5(c)和图5(d)可知,镀锡钢板脱漆过程中漆膜仅发生溶胀剥离反应,脱漆剂与镀锡钢板底材不发生化学反应。

### 3 结语

以苯乙醇和无水乙醇复配为主溶剂、CTMAB 为表面活性剂以及乳酸为促进剂,经过优化复配制备的脱漆剂适合食品罐用镀锡钢板的高效脱漆要求,研究表明,当苯乙醇、无水乙醇、CTMAB、乳酸质量

分数分别为 21%、49%、2%、28% 时,该脱漆剂在温度为 80~85℃ 时,可在 3~5 min 对镀锡钢板的环氧树脂漆膜达到 99%~100% 的脱除;本脱漆剂不含强酸强碱,腐蚀性和挥发性低,对基材和操作人员无伤害。

### 参考文献

- [1] 李俊. 生产镀锡原板的冶金工艺控制原理[J]. 宝钢技术, 1998(4): 40-44.
- [2] Li L S, Zhu R, Guo H J, et al. Development of non-leaded free-cutting steel by adding tin[J]. J Univ Sci Technol Beijing, 2003, 25(4): 312.
- [3] Somekawa M, Kaiso M, Matsushima Y, et al. Free cutting steels without lead addition[J]. Kobe Res Dev, 2001, 51(3): 13.
- [4] Cao L, Muhlberger F, Adam T, et al. Pyrolysis behavior of paint in car steel sheet recycling process[J]. J Iron Steel Res, 2006, 18(1): 54.
- [5] 周雅,熊小超. 铝蒙皮涂装施工用的水溶性脱漆剂[J]. 南昌航空工业学院学报, 2001, 15(1): 52-55.
- [6] 王善勤,孙兰新,宋文章. 涂料配方与工艺[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2000: 179-182.
- [7] 王云斐,刘云,张军. 关于脱漆剂发展的研究[J]. 中国洗涤用品工业, 2002, 4: 6-9.
- [8] 王春明. 脱漆剂[J]. 企业技术与开发, 2000, 20(11): 35-36.
- [9] 李伟溢. 脱漆剂的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(3): 37-40.
- [10] 杨万政,刘娟,张仲宇. 脱漆剂的研制[J]. 内蒙古石油化工, 1996, 22: 34-35.
- [11] 徐宝财,韩富,周雅文. 工业清洗剂配方与工艺[M]. 北京:化学工业出版社, 2008: 29-45.
- [12] 陈芳,郑耀臣,郁文鹏,等. 低挥发性脱漆剂的研究[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(3): 110-113.
- [13] Machac J R, Marquis E T, Woodrum S A, et al. Paint and coating remover; US, 6482270[P]. 2002-11-19.
- [14] 刘长虹,卓晶晶,吴树新. 手喷漆清洗剂的研制[J]. 城市环境与城市生态, 2009, 22(5): 38-41. ■

## 空气产品公司将建造全球首套现场大规模特种气体装置

空气化工产品公司(简称空气产品公司)日前宣布已与安徽三安光电有限公司(三安光电股份有限公司的一家子公司)签署一份合同,为其在中国安徽省芜湖经济技术开发区新建的高亮发光二极管(LED)制造工厂建造2套现场制氮装置。这些新建的装置将为三安供应超高纯氮气,并将成为首个全球最大的现场大规模特种气体装置。

空气产品公司正在建造的每套装置产能将达2000 t/a。在制造LED过程中使用的氮化镓层需要大量氮气为其提供氮源。空气产品公司目前正为三安光电在中国的另外2家LED工厂供应氮气。

“我们很高兴三安光电选择空气产品公司为其在安徽的工厂供应高纯氮。”空气产品公司电子部副总裁兼总

理 Corning Painter 表示,“鉴于三安光电如此巨大的用气量,空气产品公司是唯一一家可为其LED制造所需的氮源提供高纯度氮气的公司。”

空气产品公司在建造工业气体现场制气装置方面具有悠久的历史。事实上,空气产品公司早在20世纪40年代就在制气工艺方面位于领先地位。时至今日,他们已在全球建造了多套现场制气装置,服务于炼油、化工及钢铁和玻璃制造等行业。

LED广泛应用于汽车和交通指示牌,并因其功耗小、温度低和寿命长的优点正在代替传统照明设备。LED亦可作为背光源,被越来越多的应用于电视机和显示器市场。(于亚楠)