

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.10.007

环保型脱漆剂研究进展

郝利峰^{1*}, 蒋泽文¹, 张哲洋², 何家伟¹, 任蕙岚¹, 何德伟², 金建忠³

(1. 湖州师范学院求真学院 理工分院, 浙江 湖州, 313000; 2. 湖州航天精细化工有限责任公司, 浙江 湖州, 313000; 3. 湖州金业电镀有限责任公司, 浙江 湖州, 313000)

摘要: 针对目前脱漆剂存在的毒性大、污染严重等问题, 环境友好且绿色环保型脱漆剂的研发工作受到关注。各类脱漆剂在解决环境问题方面已初见成效, 并得到了良好的社会效益。本文综述了环保脱漆剂的主要分类和脱漆效果, 介绍了脱漆剂的研究进展和研究手段, 从宏观和微观上解释了脱漆机理, 并对脱漆剂未来的发展趋势进行了展望。

关键词: 环保; 脱漆剂; 脱漆机理; 脱漆效果; 进展

中图分类号: TQ636.5

文献标识码: A

Progress in Environmental Protection Paint Remover

HAO Lifeng^{1*}, JIANG Zewen¹, ZHANG Zheyang², HE Jiawei¹, REN Huilan¹, HE Dewei², JIN Jianzhong³

(1. Department of Engineering, Qiuzhen College, Huzhou University, Huzhou 313000, China; 2. Huzhou Aerospace Fine Chemical Co. Ltd., Huzhou 313000, China; 3. Huzhou JinYE Electroplating Co. Ltd., Huzhou 313000, China)

Abstract: In view of the problems existing in domestic paint remover, such as high toxicity and serious pollution, the research and development of environmentally friendly and green paint remover has attracted much attention. All kinds of paint remover have achieved initial results in solving environmental problems, and good social benefits have been obtained. In this paper, the main classification and effect of environmental protection paint remover are reviewed. The research progress and research methods are introduced. The mechanisms of paint removal are explained macroscopically and microscopically, and the development trend of paint remover in the future is prospected.

Keywords: environmental protection; paint remover; depainting mechanism; paint removal effect; progress

为了满足各类产品安全以及防护的需求, 需使用涂料对产品表面进行涂装以达到美化产品和减

缓产品损耗的目的, 涂料在客运、家居、航天等领域有着极其广泛的应用。但是这些涂装产品在使用

收稿日期: 2019-12-31

修回日期: 2020-03-13

通信作者: 郝利峰, email: 02578@zjhu.edu.cn

基金项目: 湖州市科技特派员项目(2019KT26); 湖州市公益性应用研究项目(2020GZ04); 浙江省教育厅一般科研项目(Y201941352); 湖州师范学院校级科研项目(2018XJKJ59); 湖州师范学院求真学院大学生创新创业训练科研项目(201902047)

的过程中,不可避免地会受到环境的物理化学作用导致漆膜老化、起皮、龟裂以及剥落等现象,使漆膜失去保护产品的作用。一旦漆膜剥落面积较大需要重新进行涂装,则需要除去附着在产品上原有的漆膜。

传统脱漆方法有化学脱漆法、激光脱漆法、机械去除法。机械去除法由于难以完全脱漆,现在很少使用;激光脱漆法因为成本较高,限制了其中低端产品的使用;化学脱漆法具有成本相对低廉、脱漆效果好、对产品基材腐蚀小等优点,在相当长的一段时间内依然是脱漆技术的主流。脱漆剂一般由溶剂、促进剂和阻挥发剂组成,辅之以需要的其他特殊助剂^[1-2]。工业上所用的脱漆剂通常含有苯酚、二氯甲烷、芳香族化合物等,这些物质的挥发性、腐蚀性和毒性都较大,造成脱漆剂也具有较大的毒性和挥发性^[3-10]。有机溶剂会危害工人身体健康,使工人染色体发生不稳定的现象,如果吸入过多甚至会在数小时内直接造成工人死亡^[11-12]。脱漆剂中最具代表性的二氯甲烷等氯代烷烃易燃且对地球臭氧层造成威胁,逐渐被许多国家禁止使用。近年来用苯甲醇/苯乙醇等代替二氯甲烷开发了许多环保脱漆剂和专用脱漆剂^[13-16]。为了全面地了解环保脱漆剂的发展,尤其是脱漆剂的脱漆机理和机理研究方法,本文对环保脱漆剂的分类、脱漆效果,脱漆机理和机理研究手段等进行了综述,期望对脱漆剂的开发、应用有一定指导意义。

1 国内环保脱漆剂研究进展

国内对于脱漆剂的环保性研究的主要方向是从工业应用角度出发,开发新型环保脱漆剂,直接从配方体系研究脱漆剂的环保性,综合考虑脱漆剂内部主要组分的影响,忽略部分影响较小的因素,研究结果和实际应用匹配度较高。但是优化脱漆剂一般采用实验方法,工作量十分巨大,对于脱漆剂各个组分脱漆的机理研究较少。

1.1 酸性环保脱漆剂

因为浓硝酸和浓盐酸易挥发易对工人身体造成危害,所以酸性脱漆剂一般以浓硫酸为主。利用浓硫酸对有机物强烈的脱水炭化、磺化等作用使漆膜溶解。酸性脱漆剂脱漆速率较快,但是易对除铁、铝能钝化金属之外的基材产生较大腐蚀,操作

不当易引发事故。于国胜等^[17]在常温常压下将重铬酸钾、浓硫酸、N,N-二甲基甲酰胺、二氯甲烷等进行物理混合,制备出一种酸性脱漆剂,优势在于低毒易制备,而且对漆包线漆膜的脱漆效果优良。但是依旧存在浓硫酸随着使用时间变长而逐渐稀释的问题,所以无机酸一般很少用于脱漆剂。张翼等^[18]发明了一种漆包线专用脱漆剂,其成分是二氯甲烷20~30份、乙二醇单甲醚13~16份、乙醇10~15份、乙二醇8~12份、二甲基亚砷0.3~0.8份,十二烷基苯磺酸钠4~6份,98 wt.%的浓硫酸0.02~0.10份,余量为水。

1.2 碱性环保脱漆剂

碱性脱漆剂以氢氧化钠为主,辅之以助溶剂、表面活性剂和缓蚀剂,通过皂化反应破坏漆膜的完整性,通过乳化作用使漆膜溶解,缓蚀剂防止基材被腐蚀。其优点是挥发性较低、多次使用后脱漆能力波动较小,缺点是易对基材造成腐蚀。王成林等^[19]以 KMnO_4 为氧化剂、 Na_2CO_3 和 NaOH 为主要碱性物质、偏硅酸钠和磷酸三钠为脱漆助剂制备了一种碱性水基脱漆剂,该强力碱性水基脱漆剂中当 KMnO_4 含量在6 wt.%,碱含量为10 wt.%,脱漆助剂含量为1.2 wt.%时,漆膜的脱除和清洗效果最佳。何静^[20]利用差量法和凝胶渗透色谱仪研究了碱性脱漆剂对聚己二酸丁二醇酯的降解,发现碱对漆膜中用来连接高聚物小分子的酯基有降解作用,从而使漆膜溶解在脱漆剂里,碱浓度的提高有利于降解率的提高,两者呈线性关系。以此类比,其他聚酯类物质在相同条件下也具有类似的性质。

1.3 溶液型环保脱漆剂

溶液型脱漆剂分为溶剂型和水性脱漆剂。随着脱漆剂的发展和溶剂挥发等问题,开始区分了主溶剂和助溶剂。黄学卫等^[21]提到了主溶剂复合化,通过主溶剂的溶胀、溶解作用,助溶剂和促进剂促进溶剂分子与漆膜达到溶胀极限,同时助溶剂减少了主溶剂的用量,多种成分促使漆膜溶解在脱漆剂中。孙杰等^[22]研制了一种低毒、低挥发的溶剂型环保脱漆剂。通过单因素试验,确定了甲基丙烯酸甲酯为主溶剂、苯甲醛为助溶剂,促进剂是有机酸,烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10),缓蚀剂以硫脲为主要成分,液体石蜡作为阻挥发剂的主体配方。在脱漆剂组分与脱漆效果的规律研究中,发现主溶剂和助溶

剂质量比为3:1、表面活性剂为2 wt.%以及促进剂(有机酸)为2 wt.%时,脱漆剂的脱漆性能最佳。黄学卫等^[23]发明了一种船舶专用脱漆剂,其成分是(均为质量分数):主溶质90~150份,促进剂15~30份,表面活性剂5~18份,缓蚀剂22~35份,渗透剂8~15份,助溶质35~60份,成膜剂10~15份,石蜡1~10份,去味剂0~8份,丙酮0~5份,去离子水65~90份,其中主溶质和助溶质中均使用了二氯甲烷,同时在助溶质中,按照质量分数引入了1/3异己二醇和1/3苯甲醇替代部分二氯甲烷,提高了该脱漆剂的环保性。虽然提高了该脱漆剂的环保性,但是该脱漆剂的组成成分过多,导致制作起来步骤十分繁琐,且一旦脱漆剂组成成分过多,无效物质就会大大增加,同时还增加了成本。

水性脱漆剂与溶剂型脱漆剂在组成上大致相似,只是含水量不同,徐鹏等^[24]研制了一种环保水性脱漆剂,苯甲醛和乙二醇丁醚作主溶剂,乳酸作助溶剂,丙二醇作促进剂,表面活性剂为OP-10,其中水含量占脱漆剂的48.4 wt.%。Duan N等^[25]开发了一款马口铁专用脱漆剂,其组成为(均为质量分数):35%的苜醇,6%的丙二醇碳酸盐,10%的甲酸,2%的十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)和47%的水。文献[24]和文献[25]显然与文献[22]中所制得的脱漆剂不同,文献[22]中所制得的乳液型脱漆剂中表面活性剂的作用是使两相达到一个稳定的相溶的状态,而文献[24]和文献[25]所开发的水性脱漆剂,表面活性剂使用的目的是为了增加其脱漆效果。相比较之下,Duan N等^[25]开发的脱漆剂组成更加简单,少量的表面活性剂可以乳化脱漆剂中的水,提高脱漆剂体系的分散性,增强其稳定性,并有助于刺激溶剂分子进入固相,从而提高剥离效率。区燕婷等^[26]发明了一种环保脱漆剂,其成分是(均为体积分数):苯甲酸甲酯15%、甲基丙烯酸甲酯20%、苯甲醇、5.1%环己醇10%和水48.9%。另外还添加了0.01 mL/mL的OP-10与吐温-20按照体积比1:0.5复配而成的复合表面活性剂以及0.002 g/mL羧甲基纤维素。在这个配方中没有使用二氯乙烷,而且水的比例达到了48.9%,是明显的水性脱漆剂的标志,就环保性来说是同类脱漆剂中最好的,而且不含酸碱,适用范围广,可用于铁基、木材等多种情况脱漆而不会对基底有腐蚀。

1.4 乳液型环保脱漆剂

乳液型脱漆剂的特点是将脱漆剂内部所有物质都乳化,因为有些物质难以溶解于水中,所以一般需要加入乳化剂促使两相融合,所得的是乳状液的脱漆剂。王欢等^[27]利用六水平五因素正交试验制备了一种乳液金属脱漆剂,其组成为(均为体积分数):二氯甲烷51.5%、苯甲醇18.5%、乙醇胺5.4%、乙酸乙酯7.6%、烷基苯磺酸钠4%、乙酰乙酸乙酯3%和蒸馏水10%,根据方差分析发现影响脱漆剂最主要的因素是表面活性剂的用量。由于脱漆剂的主要有效成分应该是主溶剂,所以由其实验结果推断乳液型脱漆剂中表面活性剂的乳化效果与主溶剂可能具有较强的协同效应。

可以明显地看出,上述各类环保脱漆剂中都出现了用苯甲醇、二乙二醇单丁醚等低挥发性物质部分替代二氯甲烷的现象,说明苯甲醇和二乙二醇单丁醚能够提高环保性,原因有以下几点:(1)从挥发性看,二氯乙烷在20℃的饱和蒸气压为46.5 kPa,而二乙二醇单丁醚在20℃条件下的饱和蒸气压0.097 kPa,苯甲醇的饱和蒸气压在58℃的条件下仅为0.13 kPa,都比二氯甲烷低许多;(2)从毒性看,LD50指的是半数致死量,数值越低毒性越大,二氯甲烷的大鼠经口LD50为1.600 g/kg,苯甲醇的大鼠经口LD50虽然为1.230 g/kg,但是因为低挥发性,安全系数反而要比二氯乙烷高很多,而二乙二醇单丁醚的大鼠经口LD50达到了6.560 g/kg,仅为微毒性;(3)从沸点上看,脱漆过程大多会在加热条件下进行,并且温度较高,可达80℃,甚至超过90℃,二氯甲烷的正常沸点为83.7℃,极易沸腾造成大量挥发,而苯甲醇和二乙二醇单丁醚的沸点分别是205.7℃和230.4℃,均远高于工作温度。

2 国外环保脱漆剂研究进展

国外环保脱漆剂研究主要方向是脱漆剂单组分如二氯甲烷、苯酚等对漆膜的作用机理,同时也引入其他领域的研究成果对脱漆剂组分与漆膜相互作用建立模型,其优势在于可以明确了解单个物质对特定漆膜的作用,依据研究成果可以快速寻找脱漆效果优异、环保性能更佳的材料提供理论支撑,另外,也有一些学者致力于脱漆剂配方的研制开发和实际应用。

Young C N 等^[28]研究了二氯甲烷对漆膜的作用,通过拉曼光谱,核磁共振氢谱等手段,他们发现二氯甲烷与漆膜接触之后,会和漆膜之间的羰基以弱结合的形式进行(也就是氢键打开部分交联键,同时使漆膜可以进行二次溶胀),这种结合会导致漆膜的玻璃化转变温度下降但这种下降是可逆的,原因是结合之后,漆膜中链段的运动更加接近玻璃化转变时链段的运动,氢键断裂使得这种过程可逆,与此同时二氯甲烷因为被氢键束缚,其运动能力下降,也就是说氢键阻碍了其往漆膜内部的渗透过程。

之后,Young C N 等^[29]又研究了苯酚对漆膜的作用,他们首先观察到苯酚也会使漆膜的玻璃化转变温度下降,但与二氯甲烷不同的是,这种改变是不可逆的,这一变化就有可能说明苯酚与漆膜之间发生了化学反应,而不仅仅只是氢键的形成。事实上在脱漆剂中漆膜产生了大量的质量损失,这个损失仅仅依靠存于漆膜之间的苯酚的挥发是不可能达到的,这再一次证明了苯酚与漆膜之间发生了化学反应,他们在傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)的结果下发现了羰基/胺涂层的氢键,以及一个新的芳香醚的峰,如图1所示,他们提出了一个基于亲核攻击的降解聚氨酯的弱酸性苯酚分子。

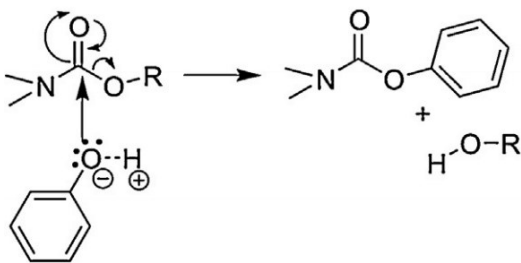


图1 苯酚对聚氨酯的亲核攻击

Fig.1 Proposed nucleophilic attack of phenol on polyurethane

Huang Z D 等^[30]利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)对甲酸和漆膜之间相互作用机理做了研究。结果表明,甲酸会加速主溶剂的渗透速率,同时主溶剂的溶胀作用能够强化甲酸对聚氨酯面漆(POL)的降解。甲酸会将聚氨酯面漆降解为脂肪族醇,氨基甲酸酯迅速降解为二氧化碳和伯胺,同

时将环氧底漆降解为酚类物质和醛类物质。扫描电子显微镜(SEM)证实了这种降解结果,而X射线光电子能谱(XPS)结果证实了聚合物涂层中的化学变化机理。

综上所述,氯代烷烃和酚类物质都有降低漆膜玻璃化转变温度的作用,氯代烷烃是通过氢键的形成改变链段的运动状态,酚类物质是通过酚羟基亲核进攻酯基造成化学键的断裂和生成,从而发生化学变化导致漆膜发生不可逆的改变,甲酸作为一种小分子物质,能够对漆膜产生分解作用,其原因可能是甲酸将聚氨酯面漆降解为脂肪族醇,甲酸本身提供了氢,氢对聚氨酯进行了亲电进攻。

3 脱漆机理

3.1 相似相溶规律和溶解度参数相近规律

相似相溶,即非极性物质易溶于非极性物质,极性物质易溶于极性物质,这是人们在长期实验中总结出来的一个经验定律。

内聚能密度的平方根称为溶解度参数,溶解度参数相近的物质能够相溶。这个规律存在两个缺陷:其一,此规律只适用于非极性体系;其二,未涉及到时间参量。这两个缺陷决定了溶解度参数相近规律对实际生产的启示作用并不大。而且极性大的物质溶解度参数也大,暂时只能说溶解度参数相近规律只是相似相容规律的延伸。一些常用的有机溶剂溶解度参数可以查阅^[31]。杨高产等^[32]按照溶解度参数相近原则,计算出涂料工业环氧聚氨酯涂料常用树脂的溶解度参数平均值是10.5。根据溶解度参数相近原则和其他两个原则,其先后选用了苯甲醇(BA)、二丙二醇丁醚(DPNB)和二甲基亚砷(DMSO)作为该脱漆剂配方的溶剂成分。

3.2 氢键

氢键的形成,是溶剂化规律的本质,即漆膜上的基团和溶剂基团能够相互吸引形成氢键,从而促使漆膜溶解。在涂料行业有一个“高分子-溶剂相互作用参数小于1/2规律”,与溶剂化作用有一些类似^[33]。其将溶剂分成了第一类溶剂、第二类溶剂、第三类溶剂,将聚合物分为了第一类聚合物、第二类聚合物、第三类聚合物,对具体溶解规则也有较为详细的描述。满足溶解度参数相近规则时,第一类溶剂不易溶解第一类聚合物,第二类溶剂易溶解

一三两类聚合物不易溶解第二类聚合物,第三类溶剂可以溶解第二类聚合物^[34]。熊金平等^[35]研制了一款以氯代烷为溶剂的脱漆剂。氯代烷含有碳氢键而不含有具有孤对电子的氧元素以及氢氧根,故属于第一类溶剂,漆膜主要成分是酚醛和环氧树脂等,属于第二类聚合物,符合溶剂化规律,如图2所示,随着氯代烷百分含量的增加,其脱漆时间越来越短,大致呈线性关系,很有可能是参与溶剂化的氯代烷分子越来越多的原因。文献[28]中研究了二氯甲烷对聚氨酯类漆膜的脱漆机理,发现二氯甲烷在漆膜表面确实能够形成氢键,而且形成氢键的官能团是羰基,但是随着氢键形成得越来越多,也对二氯甲烷向漆膜内部扩散造成了一定的阻碍,也就是对溶胀作用造成了阻碍。

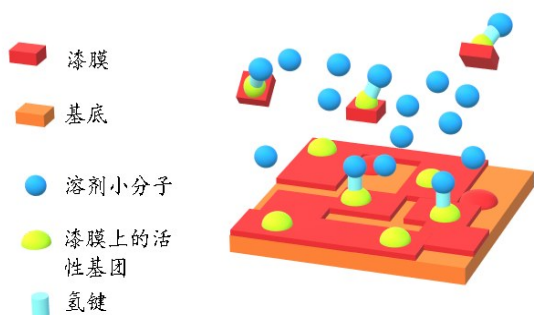


图2 溶剂小分子与漆膜之间形成氢键

Fig.2 Hydrogen bond between small solvent molecules and paint film

3.3 溶胀作用

溶胀作用是使溶剂小分子渗透进入漆膜分子之间,使其体积膨胀。本质有两个:一是可以使漆膜的结晶区无规化,即使部分交叠的无规线团增多,使穿过结晶区的链段增多;二是使链段之间的空隙增大。结晶度的减小有利于溶剂的快速渗透和漆膜溶解。如图3所示,溶胀过程表现为溶剂向漆膜内部逐步渗透,然后削弱高分子链段之间的范德华力,致使高分子链段之间的距离增大。渗透作用先从大分子链相互作用比较弱的部分开始,即非晶区和交联键较少的区域,继而深入至大分子链相互作用较强的部分,聚合物体积不断膨胀^[36]。由于漆膜都是交联起来的高分子,彼此之间存在交联键,所以只能有限溶胀。故想要通过溶胀作用增强脱漆效果,途径有两条:一是缩短从未溶胀至溶胀

极限的时间;二是扩大溶胀极限,使其往无限溶胀方向接近。

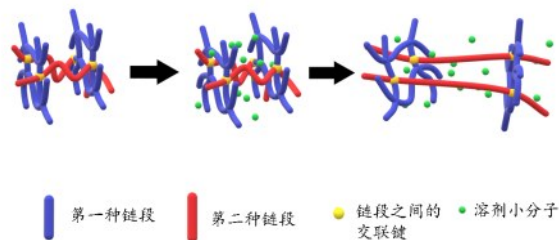


图3 溶胀过程示意图

Fig.3 Schematic diagram of swelling process

4 脱漆剂研究方法

4.1 起皱面积法

HG/T 2881-1997《脱漆剂效率测定法》的起皱面积法是依靠观察试片表面漆膜的起皱面积来表征脱漆效率的一种方法,这种方法优点是操作简便,适用于工业生产也适用于实验室,缺点是误差较大,是现在测试脱漆效果最常用的方法。脱漆效率公式如式(1)所示。

$$\text{脱漆效率} = \frac{\text{漆膜起皱松软面积}}{\text{脱漆前漆膜总面积}} \times 100\% \quad (1)$$

王金梅等^[37]利用起皱面积法测定了不同的主溶剂的脱漆效果,发现在苯甲醛、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、甲基丙烯酸甲酯、环己酮中脱漆效果最好的是苯甲醛,其次是二甲基亚砜,考虑到环境和脱漆效果的因素,选择了苯甲醛作为主溶剂。还考察了以苯甲醛为主溶剂条件下的助溶剂和促进剂的脱漆效果,设计了四因素四水平正交试验表,以起皱面积法测定的脱漆效果为依据得出了最佳配方。

4.2 SEM

测试脱漆剂性能的另一项重要指标是对基底的腐蚀。可以利用SEM观察脱漆前和脱漆后试片表面的微观结构,从微观测定脱漆剂对基底的腐蚀情况。段宁等^[38]利用SEM以钢板表面的磷化膜为观察腐蚀情况的依据,对镀锡钢板脱漆前后的表面形貌进行了分析。如图4所示,与原镀锡样板相比,经过脱漆处理的白涂样板和金属油墨样板表面磷化膜依旧完整,

脱漆处理后的罩光清漆样板虽然磷化膜损失较大,但依旧可以连续成片,不影响再涂装。

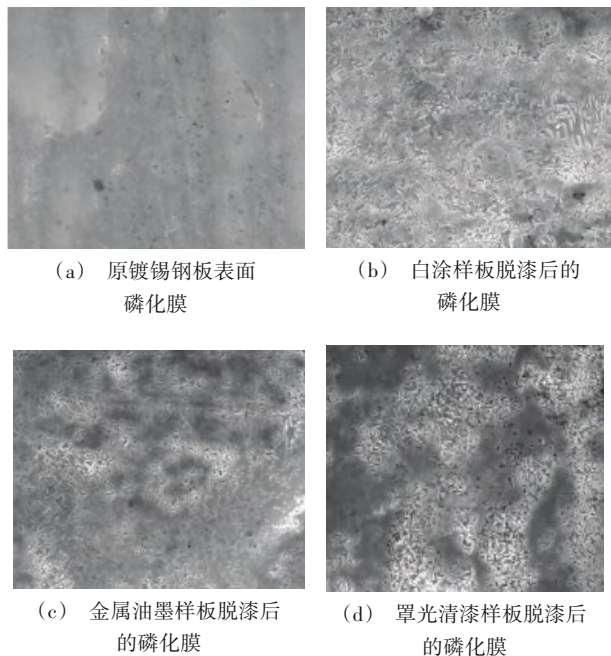


图4 样板脱漆前后的表面形貌^[38]

Fig.4 SEM image of tinplate before or after stripping^[38]

4.3 红外光谱分析

红外光谱分析(IR)是针对物质组成成分进行分析的一种检测方法,用红外光谱分析仪对脱漆前后漆膜或者脱漆剂成分进行测试分析。通过观察漆膜或脱漆剂在脱漆前后的红外光谱图变化方式,判断脱漆剂与漆膜之间的作用机理。葛娣^[39]利用红外光谱仪对其开发的一款环保脱漆剂进行了测试,如图5所示。其中,2928.66 cm^{-1} 处是-OH的伸缩振动;3437.89 cm^{-1} 处是仲酰胺的游离-NH-伸缩振动;还有C=O伸缩振动、甲氧基对称伸缩振动等。图5中没有发现芳环的特征吸收谱带,说明该脱漆剂中不存在苯类物质。可以看出脱漆剂在脱漆过程中没有发生化学反应。脱漆过程在微观角度上是高分子链段网状结构扩大的过程,在宏观上表现为溶胀作用,作用机理可以描述为:溶剂小分子物质从漆膜的高分子链段之间的空隙部分进入漆膜内部,削弱漆膜与基底之间的相互作用力。董颖女^[40]利用红外光谱对漆膜成分进行了分析,如图6所示,上方曲线是脱漆前,下方曲线是脱漆后。可

以看出漆膜的物质组成没有发生较大变化,因为漆膜在脱漆前后谱图中的峰的位置基本没有变,只是峰的高度发生了变化。说明了脱漆剂在脱漆时漆膜大分子链段发生的主要是物理变化,只是通过溶解、渗透和溶胀的作用来达到脱漆的目的。两者利用红外光谱,分别从两个不同的角度对脱漆机理进行了研究,得出了相同的结论。

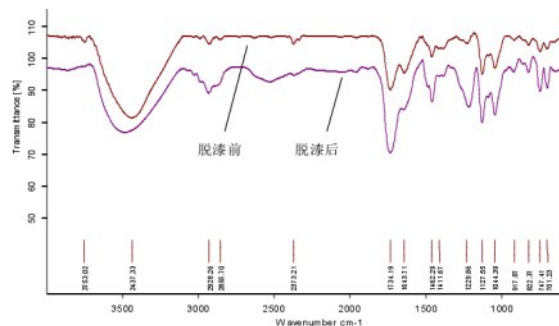


图5 脱漆剂脱漆前后红外图谱^[39]

Fig.5 Infrared spectra before and after depainting of paint remover^[39]

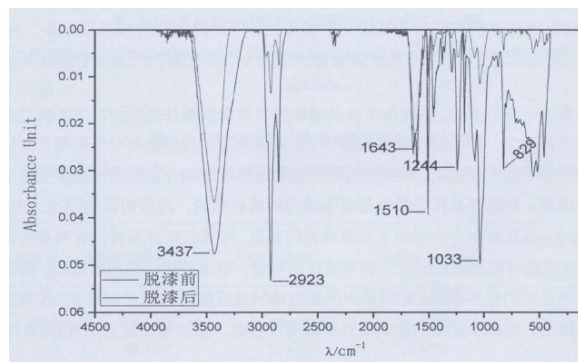


图6 环氧富锌涂层脱漆前后红外对比^[40]

Fig.6 Infrared contrast of epoxy zinc-rich coating before and after paint removal^[40]

4.4 气相色谱-质谱联用

气相色谱-质谱联用是有效分析混合物组成成分的一种检测方法。气相色谱-质谱联用(GC-MS)可以针对脱漆剂脱漆前后成分的变化进行检测,以此来观察脱漆剂的变化。许海东^[41]利用GC-MS对一种进口脱漆剂进行了检测,其中色谱部分选用弹性毛细管柱和程序升温,温度范围为50~350 $^{\circ}\text{C}$,升温速度是20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,直到350 $^{\circ}\text{C}$,然后在350 $^{\circ}\text{C}$ 稳定10 min;进样口温度为280 $^{\circ}\text{C}$,使用氦气为载流气体,进样方式是分流进样,进样量24.0 mL,柱流量

19.8 mL/min, 分流比为20:1。质谱部分参数: 扫描方式为Scan, 扫描范围为35~550 amu, 辅助接口温度280 ℃, 电离方式EI, 电子能量70 eV。参照分析结果和其他文献分析得出, 该进口脱漆剂主要由二氯甲烷(CH_2Cl_2)、苯酚和水组成, 其中含有: 49.9 wt.%的 CH_2Cl_2 , 17.7 wt.%的苯酚, 20.2 wt.%的水, 以及少量石蜡。

4.5 反相色谱法

反相色谱技术是用来测量扩散系数, 用于研究脱漆剂的微观传质过程。与色谱技术相反, 反相色谱法将被测样品涂布于载体表面或直接填充于分离柱内作为固定相, 将稳定不易反应的气体作为流动相, 将汽化的已知小分子带入色谱柱, 使其在气固两相中进行分配。有些类似于色层分析。由于聚合物的组成和结构不同, 与已知小分子的相互作用也就有差异, 小分子在色谱柱中的时间以及其他参数就会不同, 通过测定已知小分子的保留情况从而推测已知小分子化合物与被测样品之间的相互作用规律。刘意^[42]利用反相色谱法测定计算了氯代烷在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)中的理论塔板高度, 如图7所示。其将实验结果与利用Vrentas-Duda自由体积模型计算的扩散系数预测值进行了对比, 发现实验值远大于理论值。依据聚丙烯酸酯—氯仿体系中存在氢键的研究结果, 提出了对分子间作用力较强的聚合物-溶剂体系的改进预测模型, 改进后的结果与实验值具有高符合度。

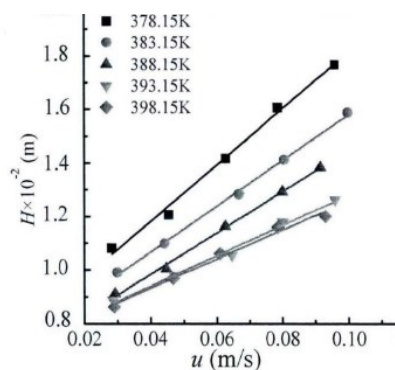


图7 不同温度下二氯甲烷在PET中扩散的理论塔板高度与载气流速关系图(直线为拟合曲线)^[42]

Fig.7 Relationships between the plate height and the flow rate of dichloromethane in column at different temperature (lines represent the corresponding fitting lines)^[42]

5 总结与展望

长期以来由于脱漆剂使用了较多的有毒、有害材料, 导致对工人的健康安全以及环境都产生了很大的影响。为了更好的发展, 需要我们对脱漆剂的脱漆机理做深入了解, 找到性能相当的环保材料来替代有毒、有害溶剂的材料。

近年来脱漆剂的溶剂部分虽然使用苯甲醇来部分代替二氯甲烷, 但是依旧没有脱离二氯甲烷, 所以需要寻找或开发一种无毒不易挥发且具有较优扩散系数的溶剂来完全代替二氯甲烷。只有真正解决了脱漆剂易挥发和毒性的问题, 脱漆剂才能真正走上环保可循环的道路。

参考文献

- [1] 董颖女, 王毛毛, 熊青昀, 等. 环境友好型脱漆剂的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2014, 36(10): 22-24.
Dong Y N, Wang M M, Xiong Q Y, et al. Research progress in environmental-friendly paint stripper[J]. Plating & Finishing, 2014, 36(10): 22-24 (in Chinese).
- [2] 李伟溢. 脱漆剂的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2004, 23(2): 37-40.
Li W Y. Progress of study on paint strippers[J]. Electroplating & Finishing, 2004, 23(2): 37-40 (in Chinese).
- [3] 杨军, 尹文华, 杨小利. 飞机脱漆剂的组成分析[J]. 合成材料老化与应用, 2019, 48(4): 30-33.
Yang J, Yi W H, Yang X L. Compositions analysis of an aircraft paint stripper[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2019, 48(4): 30-33 (in Chinese).
- [4] Hans H B. Paint stripping with nontoxic chemicals[J]. Metal Finishing. 1995, 93(4): 34-35, 37.
- [5] 张金娜, 李江波, 蒋桂高, 等. 苯甲醇水基中性脱漆剂的研究及应用[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(7): 64-67.
Zhang J N, Li J B, Jiang G G, et al. Research and application of benzyl alcohol water based neutral paint stripper[J]. Electroplating & Finishing, 2012, 31(7): 64-67 (in Chinese).
- [6] 侯伟, 何宗文, 何宗俊. 水性脱漆剂的制备及性能[J]. 材料保护, 2017, 50(8): 60-62.

- Hou W, He Z W, He Z J. Synthesis of water-based paint stripper and property analysis [J]. Material Protection, 2017, 50(8): 60-62 (in Chinese).
- [7] 李咏. 一种无水脱漆剂的研制[J]. 航空维修与工程, 2017, (2): 39-40.
- Li Y. Study on an anhydrous paint remover[J]. Aviation Maintenance and Engineering, 2017, (2): 39-40 (in Chinese).
- [8] 李莹, 仇新功, 李伟鹏, 等. 圆柱型电泳挂具挂点自动脱漆装置和低腐蚀快速脱漆剂的研究[J]. 电镀与精饰, 2017, 39(3): 25-28.
- Li Y, Zhang X G, Li W P, et al. Study on automatic paint stripping device used for hanging point of cylindrical rack in electrophoresis painting and low corrosive fast paint remover[J]. Plating & Finishing, 2017, 39(3): 25-28 (in Chinese).
- [9] 武志富, 梁柳青, 陈振兴. 不同类型及配方脱漆剂脱漆效果的比较[J]. 吉首大学学报(自然科学版), 2017, 38(2): 63-65.
- Wu Z F, Liang L Q, Chen Z X. Comparison of the de-painting effects of different paint removers [J]. Journal of Jishou University (Natural Science Edition), 2017, 38(2): 63-65 (in Chinese).
- [10] 董颖女, 王毛毛, 熊青昀, 等. 一种新型乳液型脱漆剂[J]. 电镀与精饰, 2015, 37(6): 23-27.
- Dong Y N, Wang M M, Xiong Q Y, et al. A new type of emulsion paint stripper[J]. Plating & Finishing, 2015, 37(6): 23-27 (in Chinese).
- [11] Mónica V C, Lilian C N, Magda Carolina S C, et al. High chromosomal instability in workers occupationally exposed to solvents and paint removers[J]. Molecular Cytogenetics, 2016, 9: 46.
- [12] Macisaac J, Harrison R, Krishnaswami J, et al. Fatalities due to dichloromethane in paint strippers: a continuing problem [J]. American Journal of Industrial Medicine, 2013, 56(8): 907-910.
- [13] 水立军. 镁合金脱漆剂的研制[J]. 上海涂料, 2010, 48(12): 10-12.
- Shui L J. Preparation of magnesium alloy paint removers[J]. Shanghai Coatings, 2010, 48(12): 10-12 (in Chinese).
- [14] 周雅, 许海东, 刘佳慧, 等. 脱漆剂脱漆速度的主要影响因素分析[J]. 材料保护, 2010, 43(11): 40-42, 49.
- Zhou Y, Xu H D, Liu J H, et al. Analysis of main influencing factors of paint removal rate[J]. Material Protection, 2010, 43(11): 40-42, 49 (in Chinese).
- [15] 黄娇, 闫俊廷, 赵春英, 等. 一种新型镁合金脱漆剂的研制[J]. 电镀与精饰, 2011, 33(10): 43-46.
- Huang J, Yan J T, Zhao C Y, et al. Preparation of a new paint stripper for magnesium alloy[J]. Plating & Finishing, 2011, 33(10): 43-46 (in Chinese).
- [16] 周雅. 苯甲醇(醛)型脱漆剂使用性能研究[J]. 材料保护, 2002, (5): 50-51.
- Zhou Y. Application properties of benzyl alcohol/ benzaldehyde water-solubility paint stripper[J]. Material Protection, 2002, (5): 50-51 (in Chinese).
- [17] 于国胜, 马延泉. 新型低毒脱漆剂的制法[P]. CN88105200, 1989-09-13.
- [18] 张翼, 傅杰, 邵德忠, 等. 一种漆包线脱漆剂及其制备方法和使用方法[P]. CN105566995B, 2019-04-26.
- [19] 王成林, 孙岚. 适用于难脱除漆膜的强力水基脱漆剂[J]. 现代涂料与涂装, 2016, 19(10): 11-13.
- Wang C L, Sun L. High-efficiency and water-based paint remover for difficult to remove paint film [J]. Modern Paint and Finishing. 2016, 19(10): 11-13 (in Chinese).
- [20] 何静. 碱溶液法脱除聚酯漆包线漆膜及其工程应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2016.
- [21] 黄学卫, 梁志杰, 黄琪. 环氧富锌底漆漆膜脱漆剂的研制[J]. 中国表面工程, 2005, 1: 34-38.
- Huang X W, Liang Z J, Huang Q. Study on the paint remover of zinc rich epoxy primer coating[J]. China Surface Engineering, 2005, 1: 34-38 (in Chinese).
- [22] 孙杰, 赵武强, 孟锦宏, 等. 低毒低挥发性脱漆剂的研制[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(4): 52-54.
- Sun J, Zhao W Q, Meng J H, et al. Preparation of a low toxicity and volatility paint stripper[J]. Electroplating & Finishing, 2008, 27(4): 52-54 (in Chinese).
- [23] 黄学卫, 李金寿, 鲍苏宁, 等. 一种船舶专用的环保型脱漆剂及其制备方法[P]. CN105255249A, 2016-01-20.

- [24] 徐鹏, 黄绘, 唐楷, 等. 汽车涂装脱漆剂性能的改善研究[J]. 现代涂装, 2018, 21(3): 59-62.
- Xu P, Huang H, Tang K, et al. Study on improvement of paint remover performance used for automobile painting [J]. Modern Finishing, 2018, 21(3): 59-62 (in Chinese).
- [25] Duan N, Gao Y W, Zhang T, et al. Study on water-based paint stripper for tinplate[J]. Advanced Materials Research, 2013, 690-693: 2071-2075.
- [26] 区燕婷, 余倩, 高泉, 等. 一种新型环保无毒脱漆剂及其制备方法[P]. CN104804515A, 2015-07-29.
- [27] 王欢, 张俊杰, 李红霞. 乳液型金属脱漆剂的研制[J]. 河北联合大学学报(自然科学版), 2013, 35(2): 90-93.
- Wang H, Zhang J J, Li H X. Development of emulsion type metal paint remover [J]. Journal of Hebei United University (Natural Science Edition), 2013, 35(2): 90-93 (in Chinese).
- [28] Young C N, Clayton C R, Yesinowski J P, et al. Physicochemical investigation of chemical paint removers: Interactions of methylene chloride with polyurethane coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(1): 232-241.
- [29] Young C N, Clayton C R, Wynne J H, et al. Physicochemical investigation of chemical paint removers. II: Role and mechanism of phenol in the removal of polyurethane coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 88: 212-219.
- [30] Huang Z D, Zhou J H, Hu C F, et al. Role and mechanism of formic acid in stripping of paint comprising epoxy primer and polyurethane topcoat [J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2018, 15(2): 385-394.
- [31] 刘大壮, 王兆勤. 溶度参数及其在涂料工业中的应用 [M]. 北京: 海洋出版社, 2008.
- [32] 杨高产, 习早红, 陈炳耀, 等. 环境友好型脱漆剂的制备[J]. 中国涂料, 2011, 26(10): 55-59.
- Yang G C, Xi Z H, Chen B Y, et al. Preparation of an environment-friendly de-painting agent [J]. China Coatings, 2011, 26(10): 55-59 (in Chinese).
- [33] 王海庆, 李丽, 庄光山. 涂料与涂装技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [34] 郑顺兴. 涂料与涂装科学技术基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [35] 熊金平, 张海兵, 左禹. 高效脱漆剂的制备和腐蚀性研究[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(8): 32-34.
- Xiong J P, Zhang H B, Zuo Y. Preparation of high-efficiency paint remover and its corrosion property [J]. Electroplating & Finishing, 2006, 25(8): 32-34 (in Chinese).
- [36] 徐绍魁, 侯秀红, 张玉梅, 等. 溶胀对超高分子量聚乙烯隔膜性能的影响[J]. 塑料, 2016, 45(5): 100-102, 113.
- Xu S K, Hou X H, Zhang Y M, et al. Effect of ultra-high molecular weight polyethylene swelling on properties of separator [J]. Plastics, 2016, 45(5): 100-102, 113 (in Chinese).
- [37] 王金梅, 陈革新, 洪戈浪, 等. 拉链头用水性高效脱漆剂的制备及应用[J]. 电镀与涂饰, 2017, 36(22): 1211-1214.
- Wang J M, Chen G X, Hong G L, et al. Preparation and application of waterborne high-efficient paint stripper for zipper head [J]. Electroplating & Finishing, 2017, 36(22): 1211-1214 (in Chinese).
- [38] 段宁, 胡艳麟, 张银凤. DBE脱漆剂的脱漆性能研究[J]. 当代化工, 2014, 43(3): 320-323.
- Duan N, Hu Y L, Zhang Y F. The stripping performance of DEB paint stripper [J]. Contemporary Chemical Industry, 2014, 43(3): 320-323 (in Chinese).
- [39] 葛娣. 食品罐用镀锡钢板的环保型脱漆剂研制[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2011.
- [40] 董颖女. 一种新型乳液型脱漆剂[D]. 北京: 北京化工大学, 2015.
- [41] 许海东. 用于飞机的水性脱漆剂的研究[D]. 南昌: 南昌航空航天大学, 2010.
- [42] 刘意. 漆包线脱漆剂及其在聚酯中的微观传质研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2015.