

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2018082905

董帅, 张海萍, 邵媛媛, 等. 冷邦定法制备金属粉末涂料[J]. 环境化学, 2019, 38(6): 1420-1426.

DONG Shuai, ZHANG Haiping, SHAO Yuanyuan, et al. Preparation of metallic powder coating by cold bonding method[J]. Environmental Chemistry, 2019, 38(6): 1420-1426.

冷邦定法制备金属粉末涂料*

董 帅¹ 张海萍¹ 邵媛媛¹ 张 辉^{1,2**} 祝京旭^{1,2}

(1. 天津大学化工学院, 天津化学化工协同创新中心, 天津, 300072;

2. 加拿大西安大略大学化学与生物工程系, 加拿大安大略省伦敦市, N6A 5B9)

摘 要 提出了一种常温下金属粉末涂料冷邦定的方法. 该法首先由聚乙烯醇(PVA)胶水包裹金属铝粉制备带胶铝粉, 而后通过流化床湿空气法处理带胶铝粉和粉末涂料底粉, 实现二者在室温下的邦定. 通过实验对流化床湿空气法中相关影响因素: 流化气体相对湿度、流化时间和流化气体流量进行了考察, 得出在该装置上当流化气体为饱和湿空气, 流化时间为 10 min, 流化气体流量为 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 邦定效果最佳. 与未邦定的金属粉末涂料相比, 沉积到测试板上的样品与初始样品中金属铝粉含量差值大大减小, 说明金属铝粉和底粉邦定成功, 制备的金属粉末涂料达到工业使用要求.

关键词 金属粉末涂料, 邦定, 聚乙烯醇(PVA), 流化床.

Preparation of metallic powder coating by cold bonding method

DONG Shuai¹ ZHANG Haiping¹ SHAO Yuanyuan¹ ZHANG Hui^{1,2**} ZHU Jingxu^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), Tianjin, 300072, China;

2. Dept of Chemical and Biochemical Engineering, Western University, London, Ontario, N6A 5B9, Canada)

Abstract: A cold bonding method for preparation of metallic powder coatings at room temperature was proposed. In this method, metal aluminum flakes were firstly coated with polyvinyl alcohol (PVA) glue and then treated in the wet-air fluidized bed with coating powders to achieve their bonding. The influencing factors of wet-air fluidization method, e.g. the relative humidity and flow rate of fluidized gas, fluidization time were investigated. Within the scope of testing range, the optimal bonding effect was achieved when the fluidized gas was saturated wet air, the fluidization time was 10 min and the flow rate of the gas was $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Compared with the unbonded metallic powder coating, the difference of the aluminum content between the sample deposited on the test panel and the original sample was significantly reduced, which indicates that the aluminum flakes and the powder coatings were successfully bonded, and the prepared metallic powder coatings meet the industrial requirements.

Keywords: metallic powder coating, bonding, PVA, fluidized bed.

粉末涂料作为一种无溶剂、无挥发性有机污染物(Volatile organic compounds)、环保型的涂料, 已经广泛地应用于家具、家电等行业. 较传统液体涂料, 粉末涂料具有高生产率(efficiency)、优良涂膜性能

2018 年 8 月 29 日收稿(Received: August 29, 2018).

* 国家科技重大专项(2015ZX07202-013)资助.

Supported by the National Science and Technology Major Project (2015ZX07202-013).

** 通讯联系人, E-mail: huizhang1@tju.edu.cn

Corresponding author, E-mail: huizhang1@tju.edu.cn

(excellence)、生态环保型(ecology)和经济型(economy)的 4E 型特点,对环境危害较小,是环保型涂料发展的一种趋势^[1].由于能满足各种高端涂层的装饰效果^[2],具有金属闪光效果的金属粉末涂料越来越受到人们青睐,但其短缺的市场供给满足不了日益上升的需求^[3-4].其中一个重要原因是金属效果粉末涂料的制备工艺不成熟和制造设备造价高导致金属效果粉末涂料质量不稳定,产量低,售价高^[3].金属粉末涂料生产的关键工艺是金属粉与粉末涂料底粉的邦定(bonding)^[2, 5],是指在特定温度下使金属颜料颗粒与粉末涂料颗粒相互粘结,以保证运输和喷涂过程中金属颜料不与粉末涂料发生分离,实现涂膜中金属颜料的均匀性、一致性和过喷粉的可回收性^[6-7].

目前工业上主要的金属粉末涂料邦定是利用邦定机搅拌混合,通过颗粒间摩擦生热和额外加热使粉末涂料颗粒表面熔融从而粘结金属颜料颗粒^[8].这种方法存在一定缺陷,需要相当精确的邦定温度控制和时间控制.操作中若温度过高或时间过长容易结块甚至预固化;若温度过低或时间过短,则达不到所需的邦定效果^[3, 8-9].

为避免传统热邦定法中遇到的一系列复杂问题,本文通过实验研究常温下邦定技术的可行性,利用粘结剂实现粉末涂料颗粒与金属铝颜料颗粒在常温下邦定,即在常温下制备金属粉末涂料^[10].相对于现行的热邦定,我们称其为冷邦定^[2, 10].

1 实验部分(Experimental section)

1.1 材料与试剂

聚酯透明粉末涂料(美国 TCI 粉末涂料公司);金属铝粉(美国 Silberline 公司),主要性质见表 1;Q-panel 标准测试底板 QD-23.5(美国 Q-lab 公司).

聚乙烯醇(PVA)1788 白色粉末(山西三维集团有限公司);硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)(上海麦克林生物化工有限公司).实验中所用水皆为去离子水.

表 1 颗粒特性
Table 1 Particle properties

原料 Materials	中粒径 Medium size/ μm	密度 Density/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	形状 Shape
聚酯透明粉末涂料	40	1.23	不规则
金属铝粉	30	0.40	片状

1.2 实验仪器

MYP11-2 磁力搅拌器(上海梅颖浦仪器仪表制造有限公司),GTM-50 型气流粉碎机(江苏精新粉体机械设备有限公司),COLO-800 静电喷涂设备(杭州卡罗弗喷涂设备有限公司),SX2-12-10 马弗炉(天津市中环实验电炉有限公司),S-4800 扫描电子显微镜(Hitachi),XSE105DU 分析天平(METTLER TOLEDO),自制流化床装置(图 1).

1.3 实验方法

流化床湿空气法为二步法,包括带胶铝粉的制备和带胶铝粉与粉末涂料在流化床中的邦定.为使铝粉具有黏性,首先采用水溶性 PVA 包裹在铝粉表面,然后通过流化床的湿空气使包裹在铝粉表面干燥的 PVA 胶重新吸收水分变黏,从而可粘结底粉涂料完成邦定.采用湿气流化床可同时实现铝粉与底粉的混合以及铝粉的润湿.整个邦定过程是在常温下进行,同时只有铝粉表面带有胶,避免了传统热邦定过程中出现的粉末涂料团聚、预固化等问题.

1.3.1 制备 PVA 胶水

配制 10%PVA 溶液:称取适量 PVA1788 白色粉末于烧杯中,加入适量去离子水,磁力搅拌,转速 $250 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,水浴加热,控制水浴温度 $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$,直至 PVA 完全溶解,冷却至室温,补加水量保证溶液中 PVA 含量为所配浓度.

配制 5%硼砂溶液:称取适量硼砂于烧杯中,加入适量水,搅拌,可适当加热后冷却,直至硼砂溶解.

配制 PVA 胶水(硼砂/PVA=5.5%):取 10%PVA 溶液 10 g,5%硼砂溶液 1.1 g,水 88.9 g 进行混合.

1.3.2 预制带胶铝粉

取等质量铝粉和 PVA 胶水在烧杯中预混合均匀,使铝粉表面包覆胶水,晾至半干状态下,通过气流粉碎机分散混合,加料频率 80 Hz,粉碎压力 0 Mpa,进料压力 0.103 Mpa,在收料筒中收集预制带胶铝粉.

1.3.3 粉末涂料与铝粉邦定

控制铝粉含量为底粉总量的 2%,取 1.1 g 带胶铝粉与 49 g 粉末涂料于塑料袋中,手动摇匀预混合后加入流化床^[11-12],开启钢瓶,通过气体流量计控制流化气体流量,流化气体经过水床加湿处理至不同湿度,然后进入流化床中流化粉末颗粒.流化床内径 5 cm,高 30 cm;湿空气水床内径 7 cm,高 60 cm.

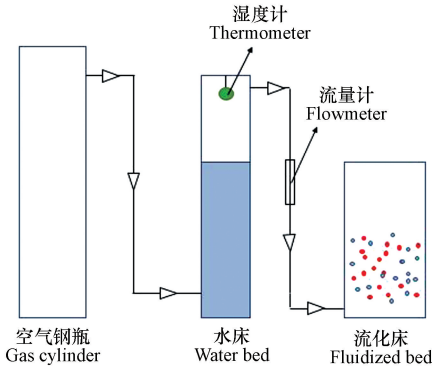


图 1 流化装置过程示意图
Fig.1 Schematic diagram of fluidization process

1.4 测试分析

1.4.1 塑料中灰分含量的测定

根据标准方法 ASTM D5630-06 对样品中灰分含量进行测定.
初始样品灰分含量测定:取喷涂前适量粉末样品于坩埚中,将坩埚置于马弗炉中,530 ℃下烧 2 h,冷却 2 h 后称重,通过式(1)计算金属铝粉含量.
沉积到测试板上的样品灰分含量测定:将粉末样品喷涂在标准测试板上,喷涂电压 60 kV,喷涂距离 20 cm,将喷涂上板后的粉末样品刮下置于坩埚中,后续步骤同初始样品灰分含量测试.

$$\omega = \frac{M_{\text{样品烧后}}}{M_{\text{样品烧前}}} \times 100\% \tag{1}$$

为了计算沉积到测试板上灰分含量与初始样品灰分含量的差别,做如下定义:

$$\Delta\omega = \frac{\omega_{\text{测试板}} - \omega_{\text{初始样品}}}{\omega_{\text{初始样品}}} \times 100\% \tag{2}$$

$\Delta\omega$ 为沉积到测试板上灰分含量与初始样品灰分含量差值百分比,可见 $\Delta\omega$ 绝对值越小,喷涂后的样品中金属铝粉含量与喷涂前样品中金属铝粉含量越接近,说明邦定效果越好,过喷粉中铝粉含量与原粉中铝粉含量差值越小,越有利于回收利用.

1.4.2 SEM 扫描电镜测试

对样品进行 SEM 扫描电镜测试,在不同位置和倍数下观察金属铝粉与粉末涂料的形貌,辅助分析邦定效果.

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 透明粉末涂料对灰分测定的影响

灰分含量测定分析方法主要是利用高温下将透明粉末涂料灼烧去除,而只剩下金属铝粉.为了排除透明粉末涂料对灰分实验结果的影响,首先对透明粉末涂料单独进行了灰分测定,主要考察了经过高温灼烧,透明粉末涂料本身的灰分含量.

取 3 份透明粉末涂料测定灰分,通过式(1)计算结果见表 2.由表 2 实验结果可知,透明粉灰分含量 ω 值很小,基本可以忽略,透明粉末涂料对样品灰分测试基本没有影响,因为透明粉末涂料的主要成分是树脂,属于有机物,在 530 ℃ 高温下燃烧分解.

表 2 透明粉末涂料灰分测定
Table 2 Results of ash test of the clear coat

	样品 1 Sample1	样品 2 Sample 2	样品 3 Sample 3	平均值 Average
灰分含量 Ash content ω / %	0.03	0.05	0.08	0.05

2.2 对比样品灰分含量测试分析

把未经过流化床湿空气法邦定的样品,即金属铝粉与粉末涂料简单混合均匀的样品作为对比样品,对其初始样品灰分含量和沉积到测试板上的样品灰分含量进行测定,实验结果见表 3. 由表 3 中可以看出,对比样品的 $\Delta\omega$ 较大,为 44.29%,说明喷涂上板的粉中金属铝粉含量远远高于原粉,过喷粉无法回收使用.

表 3 对比样品灰分含量测定
Table 3 Results of ash test of the control sample

控制样品 Control sample	$\omega_{\text{初始样品Original}}/\%$	$\omega_{\text{测试板Testboard}}/\%$	$\Delta\omega/\%$
灰分含量 Ash content ω / %	2.11	3.05	44.29

2.3 流化气体相对湿度的影响

本研究所采用的流化床湿空气法中,相对湿度的高低(即流化气体中含水量的多少),直接影响铝粉表面 PVA 胶的润湿程度.若 PVA 胶能被很好地润湿,粘结性能变强,带胶铝粉可以很好的粘结粉末涂料,邦定效果提高;若 PVA 胶不能被润湿或者润湿程度不够,粘结性能较差,带胶铝粉不能粘结粉末涂料或者粘结不牢,邦定效果降低.实验中通过调节水柱高度得到 4 个湿度条件下的测试结果见表 4,流化气体流量控制在 $0.9\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,流化时间为 20 min.

从表 4 中可以看出,灰分含量差值随流化气体相对湿度增加而减小.原因可能是流化气体相对湿度较高时,流化气体中含水量相对较高,铝粉表面的 PVA 胶吸收水分多,粘结性能变强,邦定效果提高.流化气体相对湿度较低时,湿空气不能很好地润湿铝粉表面的 PVA 胶,粘结性能不强,邦定效果降低.同时,从水分向铝粉表面 PVA 胶的传递动力学来讲,饱和湿空气可以快速的润湿铝粉表面 PVA 胶,实现高效率邦定.综上,选择饱和湿空气进行后续实验.

表 4 不同流化气体相对湿度测试
Table 4 Results of different relative humidity of fluidization gas

相对湿度/% Relative humidity	$\omega_{\text{初始样品Original}}/\%$	$\omega_{\text{测试板Testboard}}/\%$	$\Delta\omega/\%$
32	2.06	2.96	43.69
77	2.02	2.80	38.85
90	2.11	2.74	29.83
100	2.09	2.68	27.82

2.4 流化条件的影响

流化实验中,流化时间是一个重要的影响因素.理论上流化时间越长,湿空气能更好地润湿铝粉表面的 PVA 胶,粘结性能越强,邦定效果越好.但流化的同时,颗粒间也存在相互碰撞与摩擦,长时间的碰撞摩擦和过湿的 PVA 胶不利于邦定.同样,在流化过程中,铝粉和底粉在气流作用下可以更好地分散,流化气体流量不同,床内整个粉体的混合强度不同,颗粒间的摩擦、碰撞强度也会不同,当流量逐渐增大时,流化床体粉体的流化状态会发生改变,影响金属铝粉与粉末涂料的粘结.

为了考察不同流化时间和流化气体流量对金属铝粉和粉末涂料邦定效果的影响,实验中选取了 5 个不同流化时间:2、5、10、15、25 min,4 个不同流化气体流量:0.5、0.9、1.3、1.7 L·min⁻¹进行测试,其中 0.5 L·min⁻¹为接近初始流态化下的气体流量,流化气体为饱和湿空气.实验结果如表 5 所示.

表 5 不同流化时间和流化气体流量下样品灰分含量测试
Table 5 Results of ash test of the samples of different fluidization time and flow rate

流化气体流量 Flow rate/(L·min ⁻¹)	流化时间 Fluidization time/min	$\omega_{\text{初始样品Original}}/\%$	$\omega_{\text{测试板Testboard}}/\%$	$\Delta\omega/\%$
0.5	2	2.09	2.49	18.98
	5	2.13	2.38	11.76
	10	2.06	2.25	9.30
	15	2.10	2.78	32.72
	25	2.08	2.63	26.52
0.9	2	2.12	2.71	27.68
	5	2.13	2.67	25.52
	10	2.08	2.38	14.44
	15	2.01	2.68	33.05
	25	2.28	2.89	26.93
1.3	2	2.12	2.68	26.39
	5	2.13	2.63	23.61
	10	2.10	2.32	10.62
	15	2.12	2.78	31.26
	25	2.13	2.82	32.48
1.7	2	2.09	2.70	29.16
	5	2.11	2.65	25.74
	10	2.09	2.40	14.82
	15	2.14	2.68	25.54
	25	2.10	2.65	26.09

从表 5 中可以看出,随着流化时间的增加,4 个不同流化气体流量下的样品其灰分含量差值均先减小再增大,最后趋于不变.当流化时间为 10 min 时,灰分含量差值最小.究其原因可能是:当流化时间为 2 min 或 5 min 时,流化时间较短,铝粉表面的 PVA 胶与湿空气接触时间短,湿空气还没能很好的润湿 PVA 胶或者润湿程度不够,PVA 胶粘结性不强,不能使金属铝粉粘结粉末涂料.随着流化时间的增加,铝粉表面的 PVA 胶与湿空气接触时间变长,PVA 胶吸收水分增加,被润湿的更好,粘结性变强,金属铝粉粘结粉末涂料,邦定效果提高.到 10 min 时,灰分含量差值最小,说明此时金属铝粉与粉末涂料邦定效果最好.本实验中,流化时间为 10 min,流化气体流量为 0.5 L·min⁻¹时,沉积到测试板上的样品与初始样品中金属铝粉含量差值最小为 9.30%,邦定效果最佳.

随着流化时间进一步增加,到 15 min 时,灰分含量差值反而增大,邦定效果降低.这可能是由于流化时间为 10 min 时,PVA 胶已经被很好地润湿,继续增加流化时间,PVA 胶被继续增加的水汽过分稀释,使得铝粉和底粉的结合力变弱.同时床体内的颗粒处于流化状态,气流不断搅动,颗粒与颗粒间也会发生碰撞和摩擦,当铝粉与底粉的结合力变弱时,容易使铝粉和底粉分开,邦定效果降低.15 min 时,部分粘连的颗粒由于摩擦碰撞而相互分开,同时分开后的颗粒又不断地相互联结,使得铝粉和底粉颗粒处于不断粘连与被吹散的动态平衡中.

进一步增加流化时间到 25 min,在较大流化气体流量 1.3 L·min⁻¹和 1.7 L·min⁻¹时,床体内粉末间颗粒碰撞摩擦剧烈,颗粒在不断粘连分离中,25 min 时邦定状态较 15 min 时未有明显变化.流化气体流量为小流量 0.5 L·min⁻¹和 0.9 L·min⁻¹时,床体内粉末间颗粒碰撞摩擦较温和,颗粒更易粘连,所以邦定状态较 15 min 时有所提高.

同时流量对于初始邦定也有影响.当流化时间为 2 min 或者 5 min 时,小流量 0.5 L·min⁻¹的样品邦定状态要好于其他 3 个流量下的样品.从表 6 中可以看出,小流量 0.5 L·min⁻¹时,床层膨胀率为 1.14,流

化状态略高于初始流态化,床层较为平稳,其他 3 个流量下床层膨胀率较大,为鼓泡流化状态,床层波动较大.因此在 PVA 未能完全被润湿(2 min 或 5 min),铝粉与底粉颗粒结合力较弱的情况下,较小的流化速度可以使颗粒保持粘连状态而不被吹开,从而使样品具有更好的邦定效果.

表 6 不同流化气体流量下的床层膨胀率
Table 6 Bed expansion ratio of different flow rate

流化气体流量 Flow rate/(L·min ⁻¹)	床层初始高度 Bed original height/cm	床层膨胀高度 Bed expansion height/cm	床层膨胀率 Bed expansion ratio
0.5	5	5.7	1.14
0.9	5	7	1.4
1.3	5	8	1.6
1.7	5	8	1.6

2.5 形貌分析

为了更为直观地观察邦定效果的好坏,选取未邦定样品、邦定效果较好的样品、邦定效果一般的样品和邦定效果较差的样品进行扫描电镜测试,观察金属铝粉和粉末涂料的微观粘结状态.由于电镜拍摄点位的选取存在随机性,铝片与底粉颗粒的粘结状态也不一定能清晰显示,形貌分析在此仅作为定性的辅助分析手段.从图 2 中可以看出,未邦定样品(a)中的铝粉颗粒处于分散状态,邦定效果较好的样品(b)中铝粉颗粒与粉末涂料颗粒相互粘结,邦定效果一般的样品(c)中金属铝粉部分与粉末涂料颗粒粘结,邦定效果较差的样品(d)中铝粉与粉末涂料颗粒基本不粘结,与(a)中效果类似.

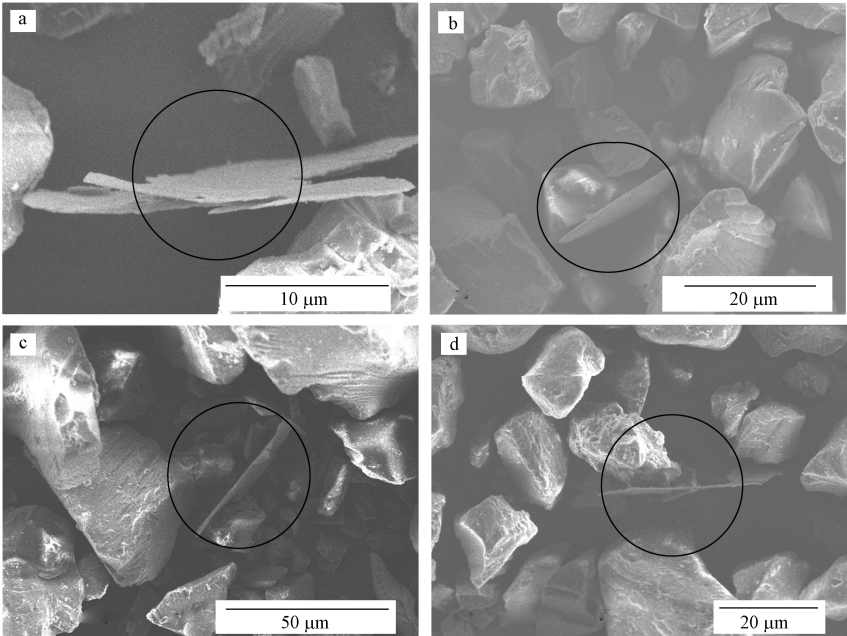


图 2 样品 SEM 观察图
(a) 未邦定样品; (b) 邦定良好; (c) 邦定一般; (d) 邦定较差
Fig.2 SEM of the samples
(a) unbonded sample; (b) good bonding; (c) general bonding; (d) bad bonding

3 结论 (Conclusion)

本研究提出了一种常温金属粉末涂料邦定工艺,避免了热邦定带来的一系列复杂问题.金属铝粉与粉末涂料在以湿空气为流化气体的流化床中进行邦定.实验结果表明在本文所选范围内,流化气体相对湿度增大,邦定效果提高;流化时间增加,邦定效果先提高而后下降;小流量下(略高于初始流化状态)

特别是在较短的流化时间内要稍好于大流量下的邦定效果.通过实验得到当流化气体为饱和湿空气,流化时间为 10 min,流化气体流量为 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,沉积到测试板上的样品与初始样品中金属铝粉含量差值缩小到 9.30%,邦定效果最佳.研究结果表明该法能够成功制备金属粉末涂料,促进金属粉末涂料在工业上的应用和发展.

参考文献 (References)

- [1] 南仁植.粉末涂料与涂装技术(第三版)[M].北京:化学工业出版社,2014.
NAN R Z. Powder coatings and coatings technology (third edition) [M]. Beijing: Chemical Industrial Press, 2014 (in Chinese).
- [2] LIANG J, CHEN R, LIU B, et al. Study on bonding technique of aluminum powder coating[J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40 (24): 5-6.
- [3] 夏小强,夏进华.新邦定理论与邦定设备、生产工艺新进展[C].中国粉末涂料与涂装行业年会,2014
XIA X Q, XIA J H. New bonding theory and new progress of bonding machine and production process [C]. Annual meeting of China Powder Coatings and Coatings Industry, 2014 (in Chinese).
- [4] LIBERTO N. Metallic powder coatings[J]. Metal Finishing, 2002, 100(9): 72-74.
- [5] KIM K H, WATANABE M, KURODA S. Bonding mechanisms of thermally softened metallic powder particles and substrates impacted at high velocity[J]. Surface & Coatings Technology, 2010, 204 (14): 2175-2180.
- [6] XU C C, ZHANG H, ZHU J. Improving flowability of cohesive particles by partial coating on the surfaces[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2009, 87(3): 403-414.
- [7] SHAW L E, JARVIS H F. Electrostatic powder coating process; US, US3904346[P]. 1975.
- [8] 谢品雄.玻璃化温度与邦定技术[C].中国粉末涂料与涂装年会,2009.
XIE P Y, Glass transition temperature and bonding technology [C]. Annual meeting of China Powder Coatings and Coatings Industry, 2009 (in Chinese).
- [9] 陈杰,何军成,陈小雷.金属粉末涂料施工工艺探讨[J].南方金属,2016,213(6):14-17.
CHEN J, HE J C, CHEN X L. Discussion on construction technology of metal powder coatings [J]. Southern Metals, 2016, 213(6): 14-17 (in Chinese).
- [10] TAKANO Y. Powder coating composition; US, EP 1566419 B1[P]. 2007.
- [11] 南仁植,南燕,刘正堂.浅谈金属铝粉粉末涂料[J].现代涂料与涂装,2006,9(8):11-12.
NAN R Z, NAN Y, LIU Z T, Discussion on metallic aluminium powder coatings [J]. Modern Paint and Finishing. 2006, 9(8): 11-12 (in Chinese).
- [12] BAILEY A G. The science and technology of electrostatic powder spraying, transport and coating 1 [J]. Journal of Electrostatics, 1998, 45 (2): 85-120.