

醇基涂料中常用悬浮剂流变特性的研究

孙清洲¹, 彭慧龙¹, 许荣福¹, 沈宏凯¹, 单保香², 李常厚¹, 时月亚¹

(1. 山东建筑大学材料科学与工程学院, 山东济南 250101; 2. 山东建筑大学土木工程学院, 山东济南 250101)

摘要: 研究了三种悬浮剂制成的乙醇悬浮液的流变与触变规律, 发现用二甲苯和120[#]溶剂油引发后制得的有机膨润土乙醇悬浮液呈现塑性流体的基本特征, 形成了较小的触变环, 屈服值和同等剪切速率下的剪切应力随引发剂比例的增加而增加。在有机膨润土与引发剂之比为1:10的情况下, 屈服值和同等剪切速率下的剪切应力随有机膨润土浓度的增加而增加。浓度为12.0%、13.0%和14.0%的锂基膨润土乙醇悬浮液也呈现塑性流体的基本特征, 形成了较小的触变环。屈服值和同等剪切速率下的剪切应力随锂基膨润土浓度的增加而增加。凹凸棒土浓度为11.0%、11.5%和12.0%的乙醇悬浮液呈现带屈服值假塑性流体特征, 随着凹凸棒土浓度的升高, 悬浮液屈服值变大, 同等剪切速度下的剪切应力升高, 在进行触变环测试时呈现逆时针方向封闭的特征。

关键词: 醇基涂料; 悬浮剂; 流变性; 触变性

铸造用涂料一般由耐火骨料、悬浮剂、粘结剂、载体以及其他助剂组成^[1]。现如今国内外市场竞争非常激烈, 对铸件表面质量的要求也越来越高, 铸造涂料作为影响铸件质量的一个重要因素, 要充分发挥其有效作用, 需要具备优良的性能^[2]。

流变性是流体在受到外力作用下变形和流动的性质^[3]。研究涂料的流变性可以进一步探索悬浮液体系的内部结构和外观性能, 测定流变曲线判别和分析流体类型, 可为满足实验要求提供科学依据^[4]。理想的涂料理应是带有屈服值和触变性的假塑性流体, 对涂料施加剪切应力, 在超过某个临界应力之前, 材料保持静止状态, 只有当剪切应力超过该临界应力后, 涂料才开始流动, 该临界剪切应力值为涂料的屈服值, 屈服值高的涂料, 其悬浮性较好^[5], 一定的屈服值能保证涂料在重力作用下不发生流淌和厚度不均现象^[6]。因此, 流变性对涂料的涂刷性、抗流淌性、流平性、抗裂性和涂层耐磨性等有着密切的关系, 进而影响铸件的性能^[7]。

悬浮剂对涂料的工艺性能和流变性能的影响非常大^[8]。悬浮剂可以防止涂料中耐火骨料的沉淀, 使其在载液中分散后仍能保持悬浮状态, 并保证在涂料配制完成之后一段时间内也不发生沉淀和分层, 同时可以防止载液对型和芯的过分渗透^[9]。选择有优良流变性和触变性的悬浮剂不仅有助于耐火骨料悬浮, 还容易形成一定的组织结构, 又容易为外部作用力所拆散, 形成有触变性的涂料, 有助于流挂控制, 进一步提高砂型表层的渗入深度以及与砂型的粘合性等多种效果, 最终达到提高铸件质量的目的^[10]。本文对醇基涂料中有机膨润土、锂基膨润土和凹凸棒土制成的乙醇悬浮液的流变性和触变性进行了试验研究, 以期逐渐探索悬浮剂流变特性与醇基涂料性能之间的相关性, 从而为醇基涂料的开发提供理论支持。

1 试验材料及试验方法

1.1 试验设备及材料

试验设备: NXS-11B型旋转粘度计, 搅拌机, 电子天平等。

试验材料: 无水乙醇, 二甲苯, 120[#]溶剂油, BP-186有机膨润土, 凹凸棒土,

作者简介:

孙清洲(1962-), 男, 教授, 主要从事铸造清洁生产材料、工艺及装备领域的教学及研究工作。电话: 13506405180, E-mail: qingzhousun@126.com

中图分类号: TG221

文献标识码: A

文章编号: 1001-4977(2020)12-1335-05

收稿日期:

2020-07-21 收到初稿,
2020-09-01 收到修订稿。

钙基膨润土，碳酸锂。

1.2 试验方法

悬浮液制备：取一定量溶剂油或二甲苯加入烧杯中，加入一定量有机膨润土分散均匀，再加入适量95%乙醇，搅拌均匀后超声波分散20 min，密封静置4 h，再加入一定量95%乙醇搅拌30 min，制备过程中补足挥发的溶剂，密封静置24 h，制得有机膨润土的乙醇悬浮液^[11]。取一定量钙基膨润土，加入5%碳酸锂混合均匀，按1:1.5加水混合均匀^[12]，密封静置48 h，加一定量乙醇搅拌30 min，制备过程中补足挥发的溶剂，制得钙基膨润土的乙醇悬浮液，密封静置24 h。取一定量凹凸棒土按1:1.5加水混合均匀^[13]，密封静置24 h，加一定量乙醇搅拌30 min，制备过程中补足挥发的溶剂，密封静置24 h，制得凹凸棒土的乙醇悬浮液。

悬浮液测量：将搅拌好的悬浮液置于NXS-11B旋转粘度计转子下的套筒中，静置10 min后开始测试，从剪切速率最低值零开始，依次逐步升高到最高转速，将所得数据对应的剪切应力与剪切速率标在坐标中，得到的曲线为涂料的流变曲线，由此判断涂料属于何种流体，从最低速开始，依次逐步升高到最高转速，紧接着再依次逐步降低至最低转速，测定其剪切应力随剪切速率的变化，所做出的剪切应力与剪切速率的封闭曲线为触变环，触变环的面积越大则代表触变性越大，反之则越小^[14]。

2 试验结果与分析

2.1 有机膨润土的流变特性

通常用二甲苯引发有机膨润土时，有机膨润土与二甲苯的比例为1:8至1:10。分别用1:8、1:9和1:10比例的二甲苯对有机膨润土进行引发，制得有机

膨润土浓度为6.0%的乙醇悬浮液的流变与触变曲线如图1所示。

由图1a可以看出，有机膨润土乙醇悬浮液的流变曲线不经过原点，呈现塑性流体的特征，由图计算而得的屈服值分别为 $\tau_{1:8}=1.69$ Pa， $\tau_{1:9}=1.99$ Pa， $\tau_{1:10}=2.71$ Pa。有机膨润土的悬浮液刚开始受到剪切力作用，当剪切应力小于屈服值时，其保持原来的静止状态；当剪切应力达到屈服值后，随着剪切应力的增加，悬浮液开始发生流变。剪切速率小时，曲线弯曲，剪切速率大到某一数值后曲线成为一条直线。随着有机膨润土与二甲苯之比中二甲苯的增加，屈服值增加，同等剪切速率下的剪切应力增加。由二甲苯引发并配制的有机膨润土乙醇悬浮液具有较小的触变环，触变环所封闭的面积分别为 $S_{1:8}=53.14$ Pa/s， $S_{1:9}=61.55$ Pa/s， $S_{1:10}=84.97$ Pa/s。随有机膨润土与二甲苯的比例在1:8至1:10间增加，触变环面积增加。

将有机膨润土与二甲苯的比例定为1:10，分别配制有机膨润土浓度为5.0%、5.5%和6.0%的有机膨润土乙醇悬浮液，其流变与触变曲线如图2所示。由图2可以看出，三种不同浓度有机膨润土乙醇悬浮液的流变曲线均呈现塑性流体的特征，由图计算而得的屈服值分别为 $\tau_{5.0\%}=0.89$ Pa， $\tau_{5.5\%}=1.47$ Pa， $\tau_{6.0\%}=2.71$ Pa。随着有机膨润土浓度的增加屈服值增加，同等剪切速度下的剪切应力增加，剪切应力在有机膨润土浓度为5.5%至6.0%之间的增加值大于浓度在5.0%至5.5%之间的增加值。由二甲苯引发并配制的三种有机膨润土乙醇悬浮液均具有较小的触变环，触变环所封闭的面积分别为 $S_{5.0\%}=40.07$ Pa/s， $S_{5.5\%}=48.53$ Pa/s， $S_{6.0\%}=84.97$ Pa/s。触变环封闭面积在有机膨润土浓度为5.5%至6.0%之间的增加值大于浓度在5.0%至5.5%之间的增加值，且随着有机膨润土浓度的增加触变环所封闭的面积增加。

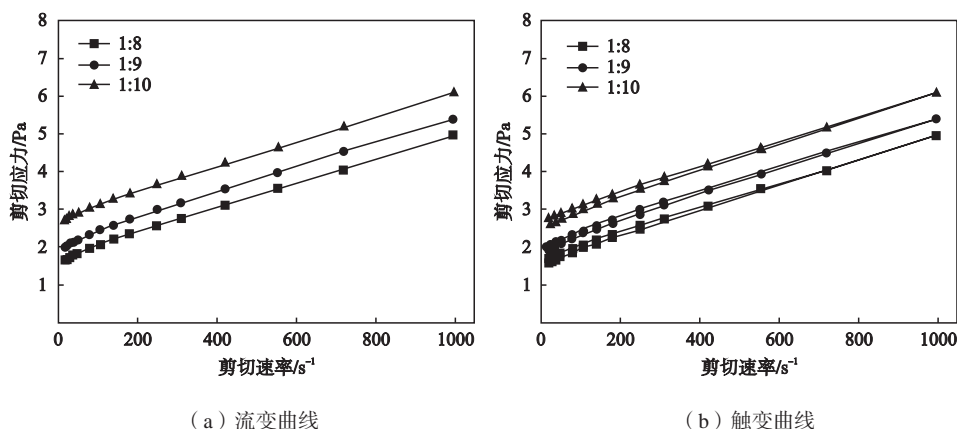


图1 用不同比例二甲苯引发有机膨润土得到的乙醇悬浮液流变与触变曲线

Fig. 1 Rheological and thixotropic curves of ethanol suspension obtained by initiating organic bentonite with different proportions of xylene

按有机膨润土与120#溶剂油之比为1:8、1:9和1:10比例对有机膨润土进行引发后制得的浓度为5.0%有机膨润土乙醇悬浮液的流变与触变曲线如图3所示。用120#溶剂油引发的有机膨润土乙醇悬浮液的流变曲线也呈现塑性流体的特征,由图计算而得的屈服值分别为 $\tau_{1:8}=1.05$ Pa, $\tau_{1:9}=1.52$ Pa, $\tau_{1:10}=2.91$ Pa, 触变环所封闭的面积分别为 $S_{1:8}=39.45$ Pa/s, $S_{1:9}=70.19$ Pa/s, $S_{1:10}=88.26$ Pa/s。随着有机膨润土与120#溶剂油之比中120#溶剂油的增加,屈服值增加,同等剪切速率下的剪切应力增加,且有有机膨润土与120#溶剂油之比由1:9增加至1:10时剪切应力的增加值大于有机膨润土与120#溶剂油之比由1:8增加至1:9时剪切应力的增加值。由120#溶剂油引发并配制的有机膨润土乙醇悬浮液具有较小的触变环,且在有机膨润土与120#溶剂油的比例在1:8至1:10间增加时,触变环面积有所增加。

将有机膨润土与120#溶剂油的比例定为1:10,用120#溶剂油引发有机膨润土后制得有机膨润土浓度为4.5%、5.0%和5.5%的乙醇悬浮液的流变与触变曲线

如图4所示。三种由120#溶剂油引发但不同浓度的有机膨润土乙醇悬浮液的流变曲线也均呈现塑性流体的特征,由图计算而得的屈服值分别为 $\tau_{4.5\%}=1.00$ Pa, $\tau_{5.0\%}=2.91$ Pa, $\tau_{5.5\%}=4.65$ Pa, 触变环封闭的面积分别为 $S_{4.5\%}=74.23$ Pa/s, $S_{5.0\%}=88.26$ Pa/s, $S_{5.5\%}=212.389$ Pa/s。随着有机膨润土浓度的增加屈服值增加,同等剪切速率下的剪切应力增加,触变环所封闭的面积增加。

2.2 锂基膨润土的流变特性

锂基膨润土浓度为12.0%、13.0%和14.0%的乙醇悬浮液的流变曲线如图5所示。锂基膨润土乙醇悬浮液呈现塑性流体的特征,由图计算而得的屈服值分别为 $\tau_{12.0\%}=1.02$ Pa, $\tau_{13.0\%}=1.69$ Pa, $\tau_{14.0\%}=2.74$ Pa, 触变环所封闭的面积分别为 $S_{12.0\%}=39.05$ Pa/s, $S_{13.0\%}=48.11$ Pa/s, $S_{14.0\%}=49.55$ Pa/s。随着悬浮液浓度的增加,屈服值增加,同等剪切速率下的剪切应力增加。三种悬浮液均形成了触变环,随着锂基膨润土浓度的增加触变环面积稍有增加,但触变环面积均较小。

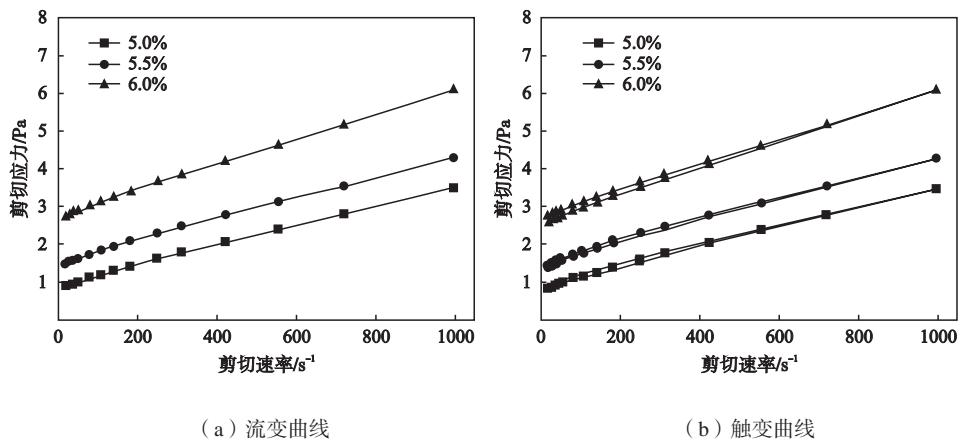


图2 不同浓度有机膨润土悬浮液流变与触变曲线

Fig. 2 Rheological and thixotropic curves of different concentrations of bentonite suspensions when bentonite : xylene=1 : 10

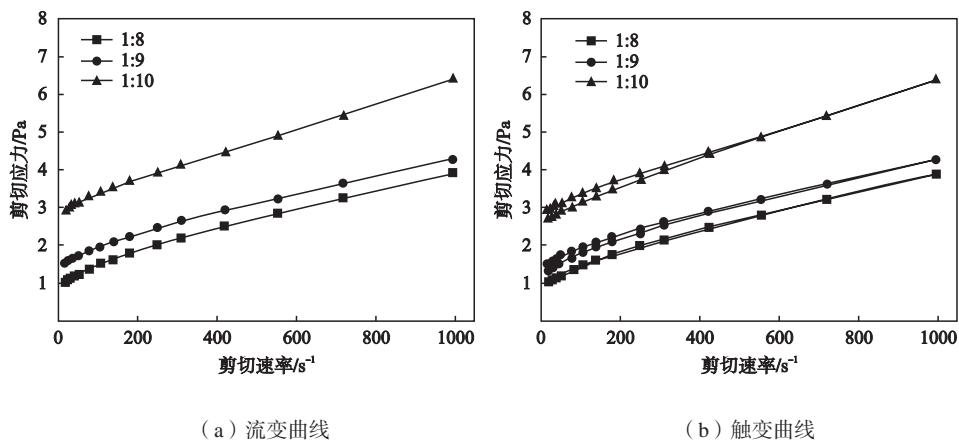


图3 用不同比例120#溶剂油引发有机膨润土得到的乙醇悬浮液流变与触变曲线

Fig. 3 Rheological and thixotropic curves of ethanol suspension obtained by initiating organic bentonite with different proportions of 120# solvent oil

2.3 凹凸棒土的流变特性

凹凸棒土浓度为11.0%、11.5%和12.0%的乙醇悬浮液的流变曲线如图6所示，呈现带屈服值的假塑性流体特征，由图推算而得的屈服值依次为 $\tau_{11.0\%}=0.68$ Pa， $\tau_{11.5\%}=2.34$ Pa， $\tau_{12.0\%}=2.60$ Pa。随着凹凸棒土浓度的升高，屈服值增加，同等剪切速度下的剪切应力增加。在低剪切速率条件下，随剪切速率的增加，剪切

应力增加迅速，随着剪切速率的提高，剪切应力随剪切速率的增长而增长的比例降低并趋于定值。在进行触变性测试时，凹凸棒土乙醇悬浮液的剪切应力-剪切速率曲线逆时针方向形成封闭的环，而不是像一般触变性流体形成顺时针方向封闭的触变环，出现这种现象的原因还有待今后的工作中进一步验证。

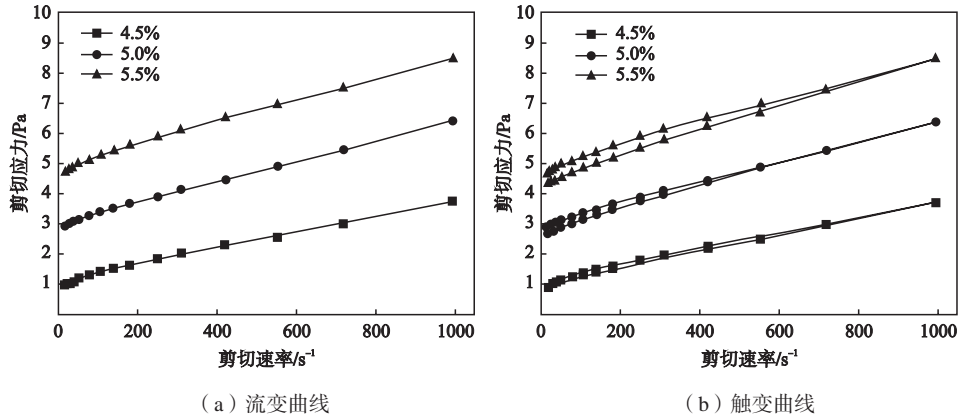


图4 不同浓度的有机膨润土悬浮液流变与触变曲线

Fig. 4 Rheological and thixotropic curves of organic bentonite suspensions with different concentrations when bentonite:120# solvent oil=1:10

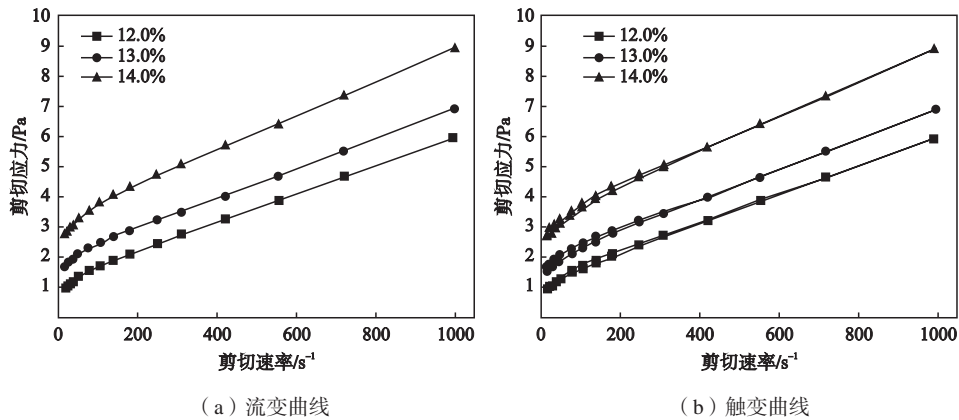


图5 锂基膨润土的乙醇悬浮液流变与触变曲线

Fig. 5 Rheological and thixotropic curves of ethanol suspensions with different concentrations of lithium bentonite

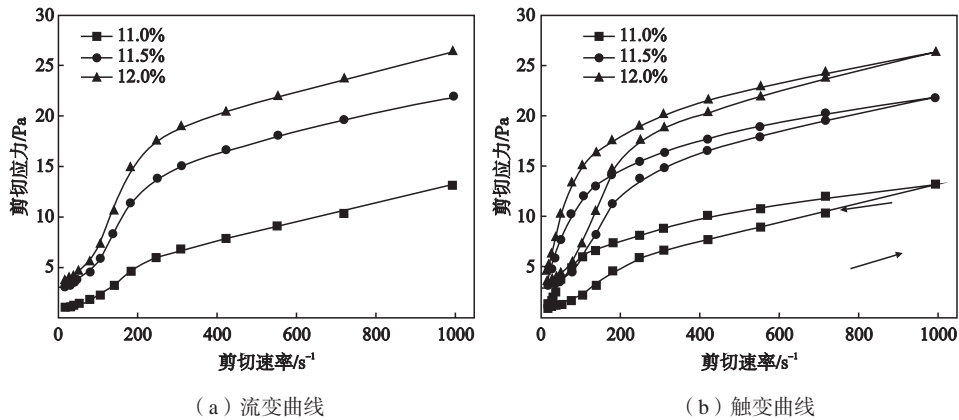


图6 凹凸棒土的乙醇悬浮液流变与触变曲线

Fig. 6 Rheological and thixotropic curves of ethanol suspensions with different concentrations of attapulgite

3 结论

(1) 用二甲苯和120[#]溶剂油引发后制得的有机膨润土乙醇悬浮液呈现塑形流体的基本特征, 形成了较小的触变环。屈服值和同等剪切速率下的剪切应力随引发剂比例的增加而增加。在有机膨润土与引发剂之比为1:10的情况下, 屈服值与同等剪切速率下的剪切应力随有机膨润土浓度的增加而增加。

(2) 浓度为12.0%、13.0%和14.0%的锂基膨润土乙醇悬浮液也呈现塑性流体的基本特征, 形成了较小的触变环。屈服值和同等剪切速率下的剪切应力随锂基膨润土浓度的增加而增加。

(3) 凹凸棒土浓度为11.0%、11.5%和12.0%的乙醇悬浮液呈现带屈服值假塑性流体的基本特征, 随着凹凸棒土浓度的升高, 悬浮液屈服值变大, 同等剪切速度下的剪切应力升高。其触变环呈现逆时针方向封闭的特征。

参考文献:

- [1] 李远才. 铸造涂料及应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2007: 77-97.
- [2] 廉建丽, 李增民, 李立新. 醇基涂料的研究现状与展望 [J]. 河北工业科技, 2015, 32 (3): 277-282.
- [3] 李靖靖. 铸造用水基涂料流变行为的研究 [J]. 铸造, 2001 (10): 599-601.
- [4] 王慕荣, 方根录, 徐斌红. 砂型涂料的流变特性及触变性的研究 [J]. 铸造, 1983 (2): 34-38, 52.
- [5] 方波. 日用化工工艺学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 179-182.
- [6] 俞峰, 周克尧, 谢祎荣. 涂料流变学概论 [J]. 上海涂料, 2007 (6): 34-37.
- [7] 刘德新, 岳湘安, 侯吉瑞. 蒙脱土悬浮液体系流变性研究 [J]. 铸造, 2005 (2): 172-175.
- [8] 蔡震升, 戎豫. 实用铸造耐火涂料 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1994: 21.
- [9] 陈学更, 曹世俊. 无机防沉剂对醇基铸造涂料性能的影响 [J]. 涂料工业, 2017, 47 (8): 20-24.
- [10] 吴国华, 丁文江, 罗吉荣. 凹凸棒粘土对消失模涂料触变性的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2002 (1): 81-85.
- [11] 季敦生, 李静静, 林鸿福. 有机膨润土在醇溶剂中的分散悬浮性能研究 [J]. 铸造工程, 2010 (5): 1-3.
- [12] 黄天佑. 铸造手册 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2011: 231-257.
- [13] 李静静, 叶秋杉, 廖永明. 有机膨润土及其在醇基涂料中的应用 [J]. 铸造工程, 2008 (5): 1-4.
- [14] 胡圣飞, 李慧, 胡伟. 触变性研究进展及应用综述 [J]. 湖北工业大学学报, 2012, 27 (2): 57-60.

Rheological Properties of Common Suspending Agents in Alcohol-Based Coatings

SUN Qing-zhou¹, PENG Hui-long¹, XU Rong-fu¹, SHEN Hong-kai¹, SHAN Bao-xiang², LI Chang-hou¹, SHI Yue-ya¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, Shandong, China; 2. School of Civil Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, Shandong, China)

Abstract:

The rheological and thixotropic laws of ethanol suspension made from three suspending agents were studied. It was found that the organic bentonite ethanol suspension prepared with xylene and 120[#] solvent naphtha presented the basic characteristics of a shaping fluid, with a smaller thixotropic ring, and the yield value and shear stress at the same shear rate increased with an increase in the initiator ratio. When the ratio of organobentonite to initiator was 1:10, the yield value and shear stress at the same shear rate increased with increasing organobentonite concentration. The ethanol suspensions of lithium bentonite with the concentrations of 12.0%, 13.0% and 14.0% also exhibited the basic characteristics of plastic fluids, forming smaller thixotropic rings. The yield value and the shear stress at the same shear rate increased with increasing the lithium-based bentonite concentration. Ethanol suspensions with attapulgite concentrations of 11.0%, 11.5%, and 12.0% exhibited the characteristics of pseudo-shaped fluids with yield values. As the concentration of attapulgite increased, the yield value of the suspension became larger, the shear stress increased, and the thixotropic ring test showed a closed feature in a counterclockwise direction.

Key words:

alcohol-based coating; suspending agent; rheology; thixotropy