

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.04.002

氧化石墨烯阴极电泳涂料的涂装研究

孙超, 王鑫

(潍坊科技学院 山东半岛卤水资源高值化绿色化综合利用工程技术研发中心, 山东 寿光 262700)

摘要: 以双酚 A 环氧树脂、3,5-二甲基吡唑和丙酮肟全封闭的异氟尔酮二异氰酸酯、氧化石墨烯和聚酰胺树脂为主要原料,合成了氧化石墨烯改性阴极电泳涂料乳液,配以黑色颜料基,得到了高性能黑色阴极电泳涂料,并对涂料的涂装工艺进行了研究。结果表明,在槽液固体份为 18%、槽液电导率 1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 、槽液温度 25 $^{\circ}\text{C}$ 、槽液 pH 值为 6 条件下,电泳时间 2 min、120 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤 30 min 得到的漆膜性能最为优良。

关键词: 改性;环氧树脂;涂装工艺

中图分类号: TQ633

文献标识码: A

Study on the Coating of Graphene Oxide Cathodic Electrophoresis Coating

SUN Chao, WANG Xin

(Shandong Peninsula Engineering Research Center of Comprehensive Brine Utilization, Weifang College of Science and Technology, Shouguang 262700, China)

Abstract: Cathodic electrophoresis coating emulsion modified by graphene oxide was synthesized with bisphenol A epoxy resin, isoflurone diisocyanate fully enclosed by 3,5-dimethyl pyrazole and acetone oxime, graphene oxide and polyamide resin as the main raw material, then the black paint was added into the emulsion, after that the black cathodic electrophoresis coating with high performance was obtained, and the coating process of the electrophoresis coatings was studied. The results showed that the coating film with best performance was obtained under the condition of solid content of 18%, the conductivity of 1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$, the temperature of 25 $^{\circ}\text{C}$, and the pH value of 6, when the coating film was electroplated for 2 min and baked at 120 $^{\circ}\text{C}$ for 30 min.

Keywords: modification; epoxy resin; coating process

阴极电泳涂料的研究自开始以来,凭借其优良的性能已经广泛应用于汽车、管道输送、电子仪表等行业^[1-3],随科技发展,一些航海航空等精密度要求较高的行业对涂膜的性能要求越来越高,例如高

耐腐蚀性能、高强度等,而且对其涂装工艺的要求也越来越严格,不断提升漆膜的性能和优化涂装工艺是阴极电泳涂料的研究趋势^[4-6]。

本文以 3,5-二甲基吡唑和丙酮肟为混合封闭

收稿日期: 2019-07-24

修回日期: 2019-09-06

通讯作者: 孙超(1984-),男,硕士,从事分离工程、有机合成的研究, E-mail: kdsunchao@163.com

基金项目: 山东省高等学校科研创新平台课题项目(2018LS018)

剂,氧化石墨烯、异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)、环氧树脂为主要原料合成了基料树脂,配以黑色颜料,得到了黑色阴极电泳涂料,固化温度为120℃,探讨了漆液电导率、漆液温度、电泳电压、槽液pH和电泳时间等因素对涂膜的影响,并对漆膜的性能进行了研究,各项指标均达到要求。

1 实验部分

1.1 实验试剂及仪器

实验试剂及仪器如表1所示。

表1 实验试剂及仪器

Table 1 Experimental reagents and instruments

药品及仪器	型号/级别	生产厂家
异氟尔酮二异氰酸酯(IPDI)	工业级	烟台万华股份有限公司
环氧树脂(E-44)	工业级	山东佰仟化工有限公司
3,5-二甲基吡唑	分析纯	天津巴斯夫公司
丙酮肟	分析纯	天津巴斯夫公司
二乙醇胺	分析纯	茂名石化实华股份有限公司
氧化石墨烯	>99wt%	中国科学院成都有机化学有限公司
高沸点溶剂MDBE	分析纯	上海户昊化工有限公司
型高剪切乳化机	WX750CY	德国西尔普机械制造有限公司

1.2 阴极电泳涂料的合成

1.2.1 全封闭IPDI

称量60 g IPDI和0.2 g的二丁基二月桂酸锡加入到500 mL的三口烧瓶中,开始氮气保护,设定恒温水浴温度30~40℃,在搅拌下滴加33.5 g的3,5-二甲基吡唑和13.5 g的丙酮肟的混合物,保持温度40~50℃,搅拌反应3~4 h,至IPDI中的—NCO基团完全反应。

1.2.2 基料树脂合成

称取200~240 g环氧树脂E-44加入到500 mL的三口烧瓶中,再加入100~120 g MDBE作为溶剂,搅拌升温至65~80℃,当树脂完全溶解后,再加入0.5~1 g的氧化石墨烯,搅拌至氧化石墨烯完全分散。降温至55℃左右,滴加二乙醇胺,并保温搅拌

2~3 h,然后加入聚酰胺树脂150~200 g和全封闭的IPDI 80~100 g,升温至80~100℃,开启搅拌,滴加20~25 g含量为1%的2-乙基己酸钙的MDBE溶液,反应2~4 h。待降温至50~60℃后,称量18~21 g冰醋酸并滴加到烧瓶中,反应0.5~1 h,即得基料树脂。

1.3 黑色阴极电泳涂料的配制

称取适量基料树脂,按固体份18%的比例计算去离子水量,用高剪切乳化机乳化、分散,制得阴极电泳涂料乳液,外观为乳白色并泛有蓝光。

称取基料树脂20 g,加入30 g去离子水,用高速剪切机乳化成乳液,加入钛白粉6 g、炭黑6 g、润湿分散剂1.5 g、异丙醇6 g,倒入球磨机研磨30~50 min,得到黑色颜料浆,再加入170 g去离子水稀释至固体份为18%。

称取等质量的阴极电泳涂料乳液和黑色颜料浆,混合搅拌熟化24~48 h,得到黑色阴极电泳涂料,然后滴加冰醋酸调整乳液pH至6左右。

1.4 黑色阴极电泳涂料的涂装

1.4.1 不锈钢片的前处理

待测试片为不锈钢钢片,涂装前,先对金属底材表面进行脱脂、磷化处理,增加涂层与金属面的附着力强度,增强镀层的功能。本实验脱脂液采用浓度为20%的CL-103脱脂剂,常温下将不锈钢片浸入脱脂液搅拌清洗10~15 min,后用去离子水冲洗三次,完成脱脂。然后将脱脂后的钢片置于50%的SP15磷化液中,常温浸渍5 min后干燥待用。

1.4.2 涂装过程

将熟化后的电泳漆液倒入电泳槽,处理后的钢片与电源阴极相连,电源的阳极连接镀锡钢板,阴极与阳极垂直平行摆放于电解槽两侧,电解槽尺寸为200 mm×100 mm×100 mm,液下钢片长度占2/3,阴阳极距离150 mm,槽液温度设定在25~30℃,开通直流电源,调整电压至100 V左右,定时2 min。被涂试片经去离子水冲洗后,在120℃的烘箱中固化30 min,待测。

2 结果分析

2.1 封闭前后IPDI红外光谱

IPDI封闭前后的红外光谱图如图1所示。可以看出,IPDI在2200 cm⁻¹左右的—NCO基团的特征峰在封闭后消失,说明—NCO基团已完全反应。

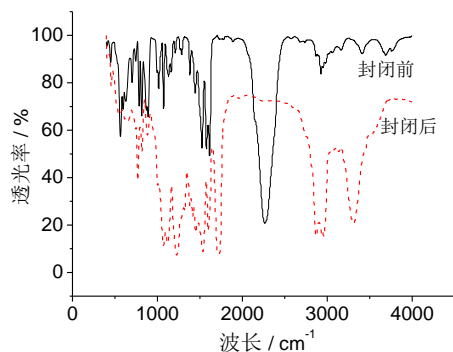


图1 IPDI封闭前后的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectrum of IPDI before and after curing

2.2 槽液电导率对漆膜的影响

在黑色漆液固体份为18%、电泳电压120 V、槽液pH为6、电泳时间2 min、电泳漆液温度25 ℃的条件下,探讨了槽液电导率对漆膜厚度的影响,结果如图2所示。漆膜厚度随着槽液电导率的升高而增加,当电导率在1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下时,漆膜厚度较薄,说明槽液中的树脂阳离子较少,电泳缓慢,造成沉积量较少。当电导率过高时,漆膜厚度增大,而且烘干后的漆膜流平性差且出现针孔,说明电解反应加剧造成槽液中的颜料分散性降低,影响漆膜的性能。槽液电导率在1300~1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 时,漆膜厚度为22 μm 左右,固化后的漆膜性能最优。

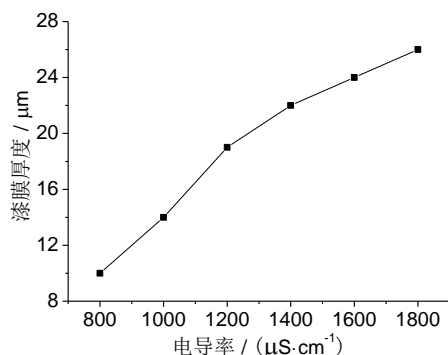


图2 漆液电导率对漆膜厚度的影响

Fig.2 Effect of paint liquid conductivity on film thickness

2.3 电泳电压对漆膜的影响

在黑色漆液固体份为18%、槽液pH为6、漆液温度25 ℃、电泳时间2 min条件下,探讨了漆膜厚度对电泳电压的影响,结果如图3所示。可以看出,在电泳过程中,漆膜厚度随着电压的增高而增大,电泳电压过低,涂料泳透力差,沉积速度慢,涂

膜较薄。极间电压升高则电场强度变强,电沉积量亦随之增加,涂膜厚度增大。但电压过高时,涂膜沉积速度过快,且电压超过140 V时,涂膜被击穿,电解反应加剧,涂膜表面产生大量气泡,又会造成涂膜外观和性能变差。电压的高低对电泳涂膜的质量影响很大,一般在保证涂膜外观质量前提下,尽可能采用较高的电压进行阴极电泳涂装,电压控制在100~120 V为宜。

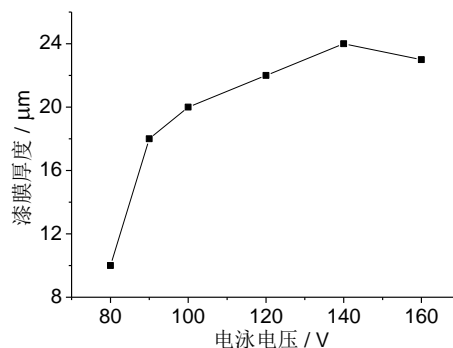


图3 电泳电压对漆膜厚度的影响

Fig.3 Effect of electrophoresis voltage on film thickness

2.4 电泳时间对漆膜的影响

在黑色漆液固体份为18%、电泳电压为120 V、槽液pH为6、漆液温度25 ℃条件下,探讨了电泳时间对漆膜厚度的影响,结果如图4所示。可以看出,漆膜厚度随着电泳时间的增加呈上升趋势,在2 min以下时,漆膜的厚度上升较快。进行到2 min时,漆膜的厚度达到约22 μm ,继续增加时间漆膜的厚度变化很小,故最佳电泳时间为2 min。

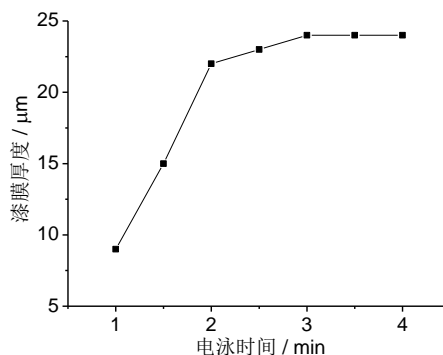


图4 电泳时间对漆膜厚度的影响

Fig.4 Effect of electrophoresis time on film thickness

2.5 黑漆固体份对漆膜的影响

在电泳电压为120 V、槽液pH为6、电泳时间2 min条件下,探讨了黑漆固体份对漆膜厚度的影

响,结果如图5所示。漆膜的厚度随固体份的增加呈现上升趋势,固体份在12%以下时,漆膜沉积量降低,漆膜较薄,在电泳过程中反应剧烈,涂膜易产生针孔。固体份超过20%后,漆膜厚度超过23 μm 并稳步上升,电沉积颗粒抱团,沉积量增大,烘烤时流平性不佳,漆膜形成桔皮,影响漆膜整体效果。综合比较,固体份为17%左右时,漆膜厚度约为21 μm ,且整体效果较好。

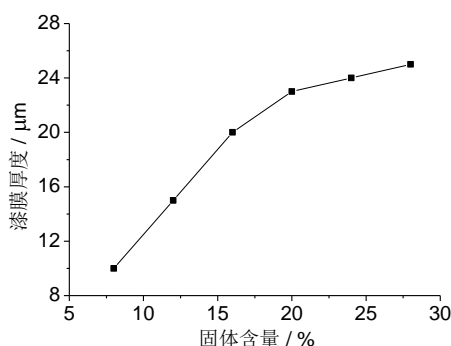


图5 固体份对漆膜厚度的影响

Fig.5 Effect of solid content on the film thickness

2.6 槽液温度对漆膜的影响

黑色漆液固体份为18%、电泳电压120 V、漆液pH为6、电泳时间2 min条件下,探讨了槽液温度对漆膜厚度的影响,结果如图6所示。可以得出,槽

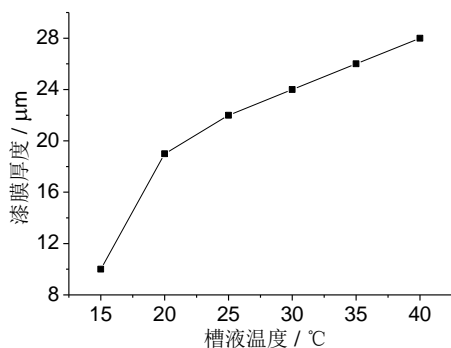


图6 漆液温度对漆膜厚度的影响

Fig.6 Effect of solution temperature on film thickness

液温度对漆膜具有较大影响,温度较低时,漆液的粘度较大,导致电泳缓慢,沉积量变小,漆膜较薄,而且气泡附着在漆膜上,固化后出现针孔现象。升高温度,漆膜厚度增加,但当温度超过30 $^{\circ}\text{C}$ 后,漆膜的厚度开始超过24 μm ,而且固化后的漆膜流平性差,有堆积现象,说明过高的槽液温度会使槽液的粘度下降,泳透力增加,同时会造成有机溶剂的

挥发,使槽液稳定性下降,影响漆膜的质量。综合比较,阴极电泳槽液温度控制在23~25 $^{\circ}\text{C}$ 较合适。

2.7 漆膜性能

在槽液固体份为18%、槽液温度25 $^{\circ}\text{C}$ 、槽液pH为6、电泳时间2 min、固化温度120 $^{\circ}\text{C}$ 、固化时间30 min条件下制备出漆膜,对漆膜进行了相关性能测试,并与相关国标进行对比,结果如表2所示。可以看出,制备的漆膜性能良好,符合国标要求。

表2 阴极电泳漆膜的性能

Table 2 Performance of cathodic electrophoretic paint film

指标类型	性能	标准依据
附着力	0级	GB/T 1720—1989
漆膜硬度	4 H	GB/T 6739—2006
耐冲击强度/($\text{kg}\cdot\text{cm}^{-1}$)	60	GB/T 1732—1993
耐盐雾腐蚀/h	2500	GB 1771—1979

3 结论

(1)在槽液固体份为18%、电导率1300 $\mu\text{s}/\text{cm}$ 、槽液温度25 $^{\circ}\text{C}$ 、槽液pH为6、电泳时间2 min、固化温度120 $^{\circ}\text{C}$ 、固化时间30 min条件下制备的漆膜,综合性能良好。

(2)制备的漆膜附着力为0级、漆膜硬度为4 H、耐冲击强度为60 kg/cm 、耐盐雾时间达2500 h以上。

参考文献

- [1] Lucas H R, Wu K J. Preparation and properties of blocked dimethylm-isopropenyl benzyl isocyanate for one component coatings[J]. Journal of Coatings Technology, 1993, 65(820):59-66.
- [2] 周晓谦. 阴极电泳涂料的研究现状及发展趋势[J]. 现代涂料与涂装, 2007, 10(4): 45-47.
- [3] 姐喜红, 胡剑青, 涂伟萍. 新型阴极电泳涂料的进展[J]. 电镀与涂饰, 2008, 27(8):51-54.
- [4] 郑春森, 赵海平, 姚伯龙. 功能石墨烯改性水性聚氨酯及其性能[J]. 复合材料学报, 2017, 34 (12): 3643-3652.
- [5] 宋华, 王锡春. 阴极电泳涂料与涂装的发展历程与趋势[J]. 中国涂料, 2010, 25(2):8-11.
- [6] 孙超. 氧化石墨烯阴极电泳涂料的合成研究[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(4): 10-14.