

应用技术

通用型阴极电泳色浆的制备分析

伍金平, 杜长森, 周华, 吕仕铭

(昆山市世名科技开发有限公司, 江苏 昆山 215337)

[摘要] 彩色阴极电泳涂料是未来发展的必然趋势, 那么彩色通用型阴极电泳色浆是将来生产彩色阴极电泳涂料的首选着色剂。介绍了通用型阴极电泳色浆的定义、理化指标、材料选择及色浆的稳定理论, 以及生产工艺和色浆的组成成分。分析了粒径对色浆性能的影响, 讨论了体系中颜料与液态组分的最优化确定方法。这对生产通用型阴极电泳色浆有一定的指导意义。

[关键词] 阴极电泳涂料; 色浆; 电泳; 通用型色浆

[中图分类号] TQ630.6

[文献标识码] B

[文章编号] 1001-3660(2007)02-0065-02

Preparation Analysis of Universal Cathode Electrophoresis Colorants

WU Jin-ping, DU Chang-sen, ZHOU Hua, LV Shi-ming

(Kunshan Smart Science & Technology Development Co., Ltd, Kunshan 215337, China)

[Abstract] Color cathode electro-deposition coatings is the certain trend in the future, and the color universal cathode electrophoresis colorant is the first-choice material to further advance the trend. The universal cathode electrophoresis colorant about the definition, compositions, physical and chemical index, material finalizing and the theory of stable colorant, production process and composition were introduced. Analysis of the influence of particle size on property of colorants was analyzed. The method of optimizing and finalizing pigment and liquid composition in the system was discussed. It will provide the guidance for produce the universal cathode electrophoresis colorants to a certain extent.

[Key words] Cathode electro-deposition coatings; Colorant; Electrophoresis; Universal colorant

0 引言

阴极电泳涂料是一种新型防腐水性涂料。自20世纪60年代PPG公司第一代电泳涂料问世以来, 电泳涂装给涂料行业带来了革命性的意义。与溶剂型涂料、浸涂、喷涂、水性烘烤涂料、粉末涂料相比, 阴极电泳涂料有着不可比拟的优势^[1-3]。它以水为溶剂、无火灾危险、涂装可实现自动化程度高、环境友好性强、漆膜致密、涂层均匀、厚度容易控制、附着力强、耐盐雾性能好, 适用于各种结构复杂的大小工件涂饰。因此, 阴极电泳涂料被广泛应用到诸多领域, 如汽车、五金电器、金属眼镜架、家用电器、首饰、医疗器械、玩具以及其他要求电泳的行业。

近年来, 国内阴极电泳涂料发展迅猛, 朝着厚膜型^[4-7]、低温固化型^[8-9]、紫外光(UV)固化型、边角防腐型、耐候型^[10-11]方向发展。但美中不足的是, 电泳涂料在色彩选择上, 主要以白色、黑色及灰色(白+黑)为主, 色调相对单一。多数涂装用户为了颜色个性化要求, 通常用色粉来调配客户所需的颜色, 这样一来, 因颜料处理不是很好、粒子较粗, 影响涂层色泽、牢度、平

滑度及致密与匀度等, 漆液不稳定, 颜色很难控制, 从而阻碍了彩色阴极电泳涂料的快速发展。而国外早已使用阴极电泳色浆进行配制彩色电泳涂料, 充分挖掘彩色电泳的市场, 并在国内形成了被国外产品垄断的局面。尽管国内有很多色浆生产商, 但专业从事阴极电泳涂料色浆的研究尚未见相关报道。

1 通用型阴极电泳色浆的定义与特点

通用型阴极电泳色浆是指相容性、色强度和流变性都经过严格控制的颜料浓缩浆, 其展色性、流变性、颜色批次间的色强度稳定性、色浆的抗干性都是通过合理设计的。与绝大多数的阴极电泳树脂混溶, 体系中的各色浆之间绝对配伍配套, 色浆的色强度高。色浆的色强度控制在 $\pm 5\%$, 色差(ΔE)控制在0.8以内。

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} \quad (1)$$

其中, L 表示明亮度, a 表示红绿相(“+”表示红相, “-”表示绿相), b 表示黄蓝相(“+”表示黄相, “-”表示蓝相)

2 阴极电泳色浆的组成及制备

水性色浆一般由水、粉末颜料、pH值控制剂、分散润湿剂和功能助剂组成。多数情况下, 先把水加入到分散容器中, 依次加

[收稿日期] 2006-10-20

[基金项目] 昆山市工业科技项目(kc0609)

[作者简介] 伍金平(1979-), 男, 江西九江人, 研发工程师, 主要从事水性色浆方面的开发与应用研究。

入相应的助剂,启动分散机,然后慢慢地加入粉末颜料,加完颜料后,继续分散 10~15min 直到颜料被润湿分散完全。而后进行研磨,经检测达到相应的理化指标即可。

3 材料的选择

阴极电泳涂料与其他涂料相比,在成膜上有很大的差异,涂

表 1 阴极电泳色浆的理化指标

Table 1 Physical and chemical index of cathode electrophoresis colorant

项 目	固体分(质量分数)/%	pH 值	比导电率/($\mu\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$)	耐热性/℃	耐酸碱性/级	耐候性/级	细度/ μm
参 数	43~47	5.5~6.5	1400~2200	≥ 200	4~5	4~5	D99 ≤ 5.0

3.1 分散介质所用的水

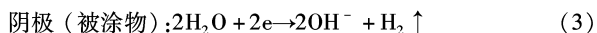
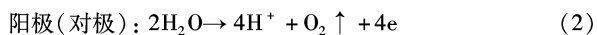
颜料浆的分散介质是水,并且水是其中的主要元素。据文献表明,当体系中存在金属离子时,会使颜料浆的颗粒变大、粒径分布不均匀、分散性变差^[12];所以制备阴极电泳颜料浆所用水的电导率小于 $5\mu\text{s}/\text{cm}$ 时效果较好,同时颜料、助剂不能夹入杂质离子。

3.2 颜料

颜料按组成为无机和有机颜料。通常情况下,多数无机颜料的耐光性、耐溶剂性、遮盖力都优于有机颜料,但色泽暗淡不鲜艳,所以,常选用高性能有机颜料来制备阴极电泳色浆,如酞菁类、缩合偶氮类、喹丫啶酮类、苯并咪唑酮、恶嗪酮、喹酞酮、蒽醌酮类、异吲哚啉酮类和 DPP 及其它大分子系列颜料。这些颜料色谱齐全、性能较好,多数能满足阴极电泳涂料着色要求。

3.3 pH 值控制剂

颜料浆的 pH 值是一个非常重要的指标,一般用 pH 值控制剂来进行调节,控制范围在 6.0 ± 0.5 。阴极电泳树脂是弱酸性,颜料浆的 pH 值控制在此范围与树脂有良好的配伍性,对电泳设备的腐蚀性较小,能够使电泳色浆助剂活性增强,提高颜料浆的稳定性,减少电极反应的气泡,有利于漆膜的平整。阴极电泳涂料电极反应为:



由上式反应可知,体系会产生氢氧根离子,而生成的氢氧根离子和涂料中溶解的氨基离子作用,形成涂膜和生成水,在此过程中氢氧根离子不断被消耗,氢离子在积累。所以,为了保证所形成的漆膜性能稳定,可选用缓冲体系调节颜料浆的 pH 值。

3.4 分散润湿剂

分散润湿剂在颜料浆中扮演着主要角色,对颜料浆起到分散润湿稳定的作用。新一代的水性分散润湿剂可分为 5 类^[13]: 水溶性高分子聚电解质类、亲水性丙烯酸酯共聚物、线性大分子离子型或非离子型化合物、疏水性共聚物分散剂、阳离子型共聚物分散剂。在阴极电泳色浆体系中选择丙烯酸共聚接枝 PU 和非离子表面活性剂较好。通过助剂间的协同效应使体系稳定性完备。

4 颜料浆的稳定原理

颜料分散体在热力学上是不稳定的,固体分散体系的沉降

附层要经过 $170 \sim 180^\circ\text{C}$ 烘烤 20~30min,漆膜要有优良的耐盐雾性、耐候性、耐化学介质性。色浆的理化指标如表 1 所示。

彩色涂层中的着色颜料浆需对制浆的各个环节加以严格控制,如原材料选择、体系组成、配方设计及生产工艺等。影响阴极电泳涂料色浆主要性能的是颜料选择、色浆润湿分散体系、极性、pH 值及分散体粒度分布等关键点的控制。

公式为:

$$V = 2d^2(\rho - \rho_0)g/9\eta \quad (4)$$

式中, V 为沉降速度, d 为粒径, ρ 为粒子密度, ρ_0 为分散介质密度, η 为分散体系黏度, g 为重力加速度。

通过(4)式可知,颜料浆的沉降稳定性与颜料浆的黏度和粒子粒径有很大关系。减小颜料粒径、提升颜料浆的黏度,有利于颜料浆的沉降稳定。

事实上这并非绝对的,颜料浆的稳定不同于传统的涂料。对于颜料浆的稳定已经形成了较为成熟的理论,主要包括电荷稳定理论和空间位阻理论^[14]。表面活性剂对颜料进行表面处理,在颜料粒子表面形成双电层和空间位阻来抵消粒子的重力沉降、粒子间的范德华力和布朗运动的碰撞引起的粒子凝聚力。颜料颗粒的性质和含量、表面活性剂的种类和浓度是影响体系稳定性的主要因素^[15]。研究表明,离子型表面活性剂浓度对体系的 Zeta 电位有很大的影响^[16-17], Zeta 电位的大小取决于粒子周围形成的双电层的厚度^[18];非离子表面活性剂对 Zeta 电位贡献不明显^[19],主要是通过锚固基团吸附在颜料表面提供空间位阻效应。

5 颜料、润湿分散剂和液态组分浓度的最优化

在制备颜料浆的过程中需要考虑到表面活性剂的用量和颜料浓度的最优化,这样可以降低生产成本和浆料的处理费用。其实,表面活性剂起主导作用的分散润湿剂与液态组分浓度的最优化可间接地用丹尼尔流动点法(Daniel Flow Point Method)推断得出,即通过最小化的液态组分浓度,最优化颜料浆浓度。为了得到稳定的体系,一般对不同品种的颜料浆分散润湿剂而言,用量为在其“丹尼尔流动点”时用量的 2~2.5 倍即可达到稳定的良好效果,综合性价比比较理想。分散润湿剂的量大则会使体系的黏度升高,同时分散润湿剂间产生桥联效应使分散的颜料粒子凝聚在一起,降低了体系的稳定性;量少不能达到稳定分散的效果,并且会引起相容性问题出现。

6 粒径对颜料浆性能的影响

颜料粒子的大小对其颜色性能有很大的影响。为了保证少量配色色光反应一致,就需要对着色剂的粒径进行有效的分析。

(下转第 83 页)

- 2) 降低电泳电压;
- 3) 提高表面预处理膜的质量。

12 结 语

综上所述,阴极电泳过程中,由于各种原因,漆膜表面常出现缺陷,处理不当将会为实际生产带来巨大的损失。当出现缺陷时,应当首先了解缺陷的类型,再针对不同类型的缺陷采取相应的补救及防治措施,以最大程度减少损失。

[参 考 文 献]

- [1] 胡美芳,陈宝歌,邹治能. 第五代厚膜阴极电泳漆在 NAVECO 车身

(上接第66页)

首先会影响其遮盖力和着色强度,颜料对光的反射作用与其自身同周围介质的折射系数之差有关,折射系数差别越大,反射作用越强,遮盖力越强。因此,在一定范围内颜料粒度提高,遮盖力增加。颜料粒子变小时,比表面增大,着色强度增加,当颜料粒径小到某一值时就是透明的,其遮盖力将会下降。此外,粒度对颜料的色光也有影响,通常粒径大,粒度分布较宽,色光发暗;反之色光鲜艳。另外,粒度还会影响颜料的耐光牢度。颜料粒径越小,其比表面积愈大吸收光能就多,细度小,尽管其着色力提高,但耐候性相对降低,受破坏的程度也增加,因此,褪色较快。颜料颗粒的粒径对分散稳定性也有影响,粒径分布越均匀,分散性就越好,平均粒径越小,越不容易沉降,但是粒径过小,容易发生絮凝^[20]。发生絮凝是由于粒子小,比表面积增大,表面自由能也增大,从而发生絮凝的机会也会增大,不利于分散。故此,生产的颜料浆应平均粒径在0.1~0.2 μm 左右,此时性能较好。颜料颗粒粒径大小与色浆的分散性、分散剂的表面特性、分散介质、pH值、颜料结构和工艺条件有关^[21-22]。

7 结 语

彩色电泳涂料是未来的发展趋势,那么,通用型阴极电泳色浆的制备是整个电泳行业将来调色时通用的着色剂。本文根据笔者对颜料浆的认识,对制备阴极电泳颜料浆体系中的颜料粒径,颜料浆的分散稳定性,助剂、颜料、分散介质的选择,作了说明。相信在不久的将来,在水性化的大潮流中,在化工同仁的共同努力下,电泳行业会沿着持续、快速、健康的发展方向前进。

[参 考 文 献]

- [1] 居滋善. 涂料工艺(第四分册)[M]. 北京:化学工业出版社,1994. 43-45
[2] 周义. 电泳涂装新工艺[M]. 北京:地质出版社,1999. 2-3
[3] 蔡柏龄. 家电涂料与涂装技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002. 201-202
[4] 王锡春. 最新汽车涂装技术[M]. 北京:机械工业出版社,1997. 8-

电泳槽上的混用[J]. 现代涂料涂装,2003,(2):22-25

- [2] 宋建港,许慎. 阴极电泳漆膜粗糙的原因与防治[J]. 涂装工艺,2004,42(1):35-38
[3] 王左才,刘姜. 浅谈阴极电泳涂装中涂膜形成针孔的原因及解决措施[J]. 现代涂料与涂装,2004,(1):28-29
[4] 宋树森. 漆膜针孔缺陷及防治[J]. 客车技术与研究,2004,26(5):26-28
[5] 莫京辉. 阴极电泳涂装杂质离子的防治[J]. 现代涂料与涂装,2005,(5):38-41
[6] 危民喜. 漆膜气泡的原因及处理方法[J]. 广西化工,2002,31(1):42-43
[7] 王锡春. 漆膜缩孔缺陷及其防治[J]. 汽车工艺与材料,2001,(6):2-5

15

- [5] 朱宏熹. 中厚膜环氧阴极电泳涂料[J]. 涂料工业,1998,28(11):15-16
[6] Liu Xia Wen. Performance of FT 25-7225 middle-thick film cathodic electrophoresis coating [J]. Materials Protection,1994,27(4):23-26
[7] Hasegawa K, Tatsumisago M, Minami T. Preparation of thick film by the electrophoretic sol-gel deposition using a cationic polymer surfactant [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan,1997,105(7):569-572
[8] 宋华,王纳新. 低温固化阴极电泳涂料的应用[J]. 汽车工艺与材料,1997,12(10):25-27
[9] 康志萍. 新型的环保涂料-低温固化阴极电泳涂料[J]. 环境技术,2000,17(1):15-18
[10] 岸博之. 高耐候性电泳涂料组成物[P]. JP:平 2-47172,1990-02-16.
[11] 王朝阳,童真,任碧野,等. 丙烯酸树脂电泳涂料[J]. 现代化工,2002,31(3):2-4
[12] 钱国砥,赵先丽,丰文广,等. 颜料色浆制浆工艺与分散性研究[J]. 染料工业,1998,35(2):31-36
[13] 武志民. 润湿分散剂的分类特性与应用[J]. 现代涂料与涂装,2004,7(2):48-50
[14] Tatsuo Sato. Stability of dispersion[J]. Journal of Coatings Technology,1993,825(65):113-121
[15] 吴自强. 几种助剂对 EVA 乳胶漆的粘度和沉降值的影响[J]. 化学建材,1999,15(2):15-17
[16] Kenjiro Meguro, Kunio Esumi. Interactions between pigment and surfactant [J]. Journal of Coatings Technology,1990,786(62):69-77
[17] 崔爱莉. 超细二氧化钛粉末在水溶液中的分散[J]. 过程工程学报,2001,21(1):99-101
[18] T C 巴顿著. 涂料流动和颜料分散[M]. 郭隽奎,王长卓译. 北京:化学工业出版社,1988. 365-372
[19] Jorg Schmitz. A new concept for dispersing agents in aqueous coating [J]. Progress in Organic Coatings,1999,(35):191-196
[20] 黄运成. 涂料生产入门[J]. 涂料工业,2000,(1):41-42
[21] Gauthier Jean A, Jirkovsky Ivo L. 1-OXO-5H-pyrimido[2,1-e][1,4] benzthiazine-2-carboxylic acid esters [P]. US:4254118,1981-03-03.
[22] Randler Rudolf, Rohr Ulrike, Geisenberger Josef, et al. Water-based colorant preparations [P]. US:7008475B2,2003-01-30.