

PVP 在金属清洗用无磷脱脂剂中的应用研究

王珏, 朱孔浩, 郑文芳

(森特集团常熟华冶薄板有限公司, 江苏 常熟 215534)

[摘要] 为了得到一种高效低泡的无磷脱脂剂配方, 研究了将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)与其它表面活性剂复配对无磷脱脂剂清洗性能的影响, 结果表明: 特殊表面活性剂 PVP 与非离子表面活性剂复配使体系表面张力降低, 且脱脂效率大大提高。最优脱脂配方为: 乙二胺四乙酸四钠 3g/L、九水偏硅酸钠 9g/L、碳酸钠 6g/L、氢氧化钠 9g/L、封端基改性聚醚 CR₆ 1g/L、端羟基封头聚醚 LW20 1g/L、PVP 1g/L、纯水余量。该脱脂剂高效环保, 在温度为 50℃ 时, 脱脂效率高达 99.82%。

[关键词] 无磷脱脂剂; 聚乙烯吡咯烷酮; 表面活性剂; 脱脂效率; 清洗

[中图分类号] TQ423.9

[文献标识码] B

[文章编号] 1001-3660(2008)06-0091-03

Research on Applications of PVP in Degreaser for Metal Cleaning

WANG Jue, ZHU Kong-hao, ZHENG Wen-fang

(Sutor Group Changshu Huaye Steel Strio Co., Ltd, Changshu 215534, China)

[Abstract] The property of cleaning the smeary surface of metal phosphorus-free degreaser consists of polyvinylpyrrolidone(PVP)/nonionic surfactants was studied. The results show that PVP combined with nonionic surfactants has lower surface tension and high deoil rate. An environment friendly phosphorus-free degreaser is obtained. The components of the degreaser: EDTA tetrasodium salt:3g/L, hydrous sodium silicate:9g/L, sodium carbonate:6g/L, sodium hydroxide:9g/L, End-modified polyether CR₆:1g/L, LW20:primary hydroxyl end polyether 1g/L, pure water: rest. The degreaser is high efficiency and litter pollution. The deoil rate can reach 99.82% at about 50℃.

[Key words] Phosphorus-free degreaser; Polyvinylpyrrolidone (pvp); Surfactants; Deoil rate; Cleaning

0 引言

金属板材在进行镀锌、彩涂之前必须经过脱脂等表面处理工艺, 以除去金属表面的加工润滑油和防锈油等其它污垢。目前人们对环境保护的要求日益严格, 因此研制无磷脱脂剂成为现在研究者的热门课题。李国祥^[1]、沈继洲^[2]、陈洁^[3]、姜力强^[4]等研究的无磷脱脂剂配方中都将阴离子表面活性剂与非离子表面活性剂进行复配, 再配以助洗剂得到无磷脱脂剂, 而将用途广泛的特殊表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮 PVP 与非离子表面活性剂进行复配得到金属无磷脱脂剂并未见报道。本研究选用几种非离子表面活性剂和聚乙烯吡咯烷酮 PVP 进行复配, 研究了 PVP 对脱脂剂表面张力及脱脂率的影响, 得到一种新型的高效低泡无磷脱脂剂。

1 试验

1.1 试验试剂与仪器

试剂: 氢氧化钠(分析纯)、无水碳酸钠(分析纯)、九水偏硅

酸钠(分析纯)、乙二胺四乙酸四钠(分析纯)、自消泡乳化剂 LW20(端羟基封头聚醚, 工业级)、聚乙烯吡咯烷酮 PVP、吐温 80(化学纯)、土耳其红油(实验试剂)、CR₆(封端基改性聚醚, 工业级)、OP-10(分析纯)、QYL-10(脂肪醇, 工业级)、QYL-10D(脂肪醇, 工业级)、APG0810(烷基糖苷, 工业级)、APG1214(烷基糖苷, 工业级)、BG10(烷基聚乙烯, 工业级)、X-100(辛基乙氧基化合物, 工业级)。

仪器: BZY-2 型全自动表面张力仪(上海衡平仪器仪表厂)、RHBX-2 型全自动摆洗机(北京中西远大科技有限公司)、SD101-2 型电热鼓风干燥箱(上海苏达实验仪器有限公司)。

1.2 脱脂剂性能测试

根据 JB/T4323.1-1999 标准进行脱脂率、溶解性、漂洗性、消泡性等性能测试, 实验温度为 50℃。

2 结果与讨论

2.1 非离子表面活性剂消泡性能的测试

选用 10 种非离子表面活性剂按照 JB/T4323.1-1999 标准进行消泡性能测试, 结果见表 1。从表 1 可以看出, 相对于其他非离子表面活性剂而言, CR₆、土耳其红油在 10min 后泡沫高度为 0, 表现出无泡性能, 而吐温 80 泡沫高度也低于 8mL, 表现出较好的低泡性能。

[收稿日期] 2008-09-17

[作者简介] 王珏(1982-), 女, 江西萍乡人, 硕士, 主要从事金属表面处理研究。

表 1 非离子表面活性剂的消泡性能

Table 1 Defoaming property of nonionic surfactants

非离子表面活性剂	浓度 (g·L ⁻¹)	1min 后泡沫 高度/mL	10min 后泡沫 高度/mL
封端基改性聚醚(CR ₆)	2	2	0
聚氧乙烯醚(OP10)	2	20	15
磺化蓖麻油(土耳其红油)	2	2	0
失水山梨醇油酸酯 聚氧乙烯醚(吐温 80)	2	12	8
烷基糖苷(APG0810)	2	46	40
烷基糖苷(APG1214)	2	60	40
脂肪醇(QYL-10)	2	60	55
脂肪醇(QYL-10D)	2	55	51
烷基聚乙烯(BG10)	2	90	75
辛基乙氧基 化合物(X-100)	2	65	50

2.2 非离子表面活性剂表面张力的测试

表面张力的测试采用 BZY-2 型全自动表面张力仪进行测试,其原理是白金板法:当感测白金板浸入到被测液体后,白金板周围就会受到表面张力的作用,液体的表面张力会将白金板尽量往下拉。当液体表面张力及其他相关的力与感应力达到均衡时,感测白金板就会停止向液体内部浸入。这时候,仪器的平衡感应器就会测量浸入深度,并将它转化为液体的表面张力值。具体测试步骤如下:1)将白金板浸入液体内;2)在浸入状态下,由感应器感测平衡值;3)将感应到的平衡值转化为表面张力值,并显示出来。

选用消泡性能较好的 CR₆、土耳其红油、吐温 80 进行表面张力的测试,它们在不同质量浓度下的表面张力见图 1。从图 1

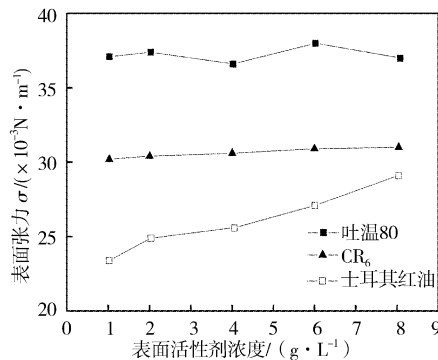


图 1 非离子表面活性剂浓度与表面张力的关系

Figure 1 Plot of concentration with nonionic surfactants vs interfacial tension

表 2 不同配方的脱脂率结果

Table 2 The result of deoil rate from different degreaser compounds

编号	九水偏硅酸钠/(g·L ⁻¹)	无水碳酸钠/(g·L ⁻¹)	乙二胺四乙酸四钠/(g·L ⁻¹)	氢氧化钠/(g·L ⁻¹)	LW20/(g·L ⁻¹)	PVP/(g·L ⁻¹)	CR ₆ /(g·L ⁻¹)	吐温 80/(g·L ⁻¹)	土耳其红油/(g·L ⁻¹)	脱脂率/%
1#	9	6	3	9	1	1	1			99.82
2#	9	6	3	9	1	1		1		98.37
3#	9	6	3	9	1	1			1	98.84
4#	9	6	3	9	1		1			93.55
5#	9	6	3	9	1			1		92.45
6#	9	6	3	9	1				1	90.96

可看出,土耳其红油在浓度为 1g/L 时,表面张力达 24.4×10^{-3} N/m,随着浓度增大,表面张力增大;而吐温 80 和 CR₆ 在不同浓度下,其表面张力变化不大,吐温 80 表面张力在 $36 \times 10^{-3} \sim 38 \times 10^{-3}$ N/m 范围内波动,CR₆ 表面张力在 $30 \times 10^{-3} \sim 31 \times 10^{-3}$ N/m 范围内波动。

2.3 PVP 与非离子表面活性剂的复配性能测试

2.3.1 表面张力的测试

将 PVP 分别与非离子表面活性剂吐温 80、CR₆、土耳其红油进行复配,不同质量浓度比与表面张力的关系见图 2。与图 1 相比,将 PVP 加入到非离子表面活性剂体系中,体系表面张力稍微降低。PVP + CR₆ 和 PVP + 土耳其红油的表面张力比 PVP + 吐温 80 更优。

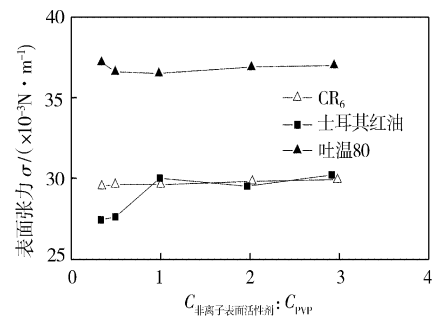


图 2 非离子表面活性剂和 PVP 复配后与表面张力的关系

Figure 2 Plot of concentration ratio between nonionic surfactants and PVP vs interfacial tension

2.3.2 脱脂率的测试

由于硅酸钠在金属脱脂剂中对油污具有良好的乳化作用,对各类金属材料都具有缓蚀作用,所以在金属脱脂剂中具有不可替代的作用^[5-6]。氢氧化钠和碳酸钠作为最廉价的碱性化合物,可以使表面活性剂的清洗作用更加有效,并且进一步提高表面活性剂在金属表面的结合力^[7]。乙二胺四乙酸四钠在各种 pH 范围内及各种浓度下对含钙硬水都有络合能力,而在 pH ≥ 8 时效力最高,与钙金属以 1:1 的摩尔比络合,在水中热稳定性极好,甚至在过热水中也不会分解,是一种很有效的硬水软化剂。最终我们选用九水偏硅酸钠、碳酸钠、氢氧化钠作为助洗剂,乙二胺四乙酸四钠作为螯合剂,配方中还加入自消泡乳化剂 LW20。

不同配方的脱脂率结果见表 2,从表 2 得出,实验 1#、2#、3# 脱脂率均超过 98%,未加 PVP 的配方 4#、配方 5#、配方 6# 脱脂率分别为 93.55%、92.45%、90.96%,明显低于加了 PVP 的配方 1#、2#、3#。因此可以得知, PVP 的加入不仅对体系的表面张

力有所改善,而且对体系脱脂效率有着很大的影响。配方 1[#]中 PVP 与 CR₆ 复配使脱脂率高达 99.82%,效果最佳。

2.3.3 溶解性及漂洗性

在确定的脱脂剂配方和工艺条件下,按 JB/T4323.1-1999 标准对脱脂剂的溶解性及漂洗性进行测试及评定,结果见表 3。

表 3 脱脂剂的溶解性及漂洗性

Table 3 Dissolvability and rinse performance of degreaser		
项目	指标	结论
溶解性	水不溶物含量	水不溶物含量为 0.45%,其值 ≤ 1.0%,溶解性良好
漂洗性	试片表面有无清洗剂残留物	试片表面无清洗剂残留物,漂洗性能良好

3 结 论

聚乙烯吡咯烷酮 PVP 与非离子表面活性剂复配时表现出较低的表面张力,能提高清洗溶液的界面活性,与未加 PVP 的脱脂配方相比,脱脂率大大提高,具有很好的清洗效果。所得

(上接第 62 页)

凸出的颗粒,在 Ti6Al4V 上电泳沉积 4min 获得的 HA 表面疏松多孔;在电泳沉积获得的 HA/TiO₂ 涂层表面再次电泳沉积 HA,与图 5a 相比,二次沉积 2min 的涂层表面(图 5c)无明显的凸出颗粒,表面平整性得到改善,二次沉积 4min 的涂层表面(图 5d)致密、平整。

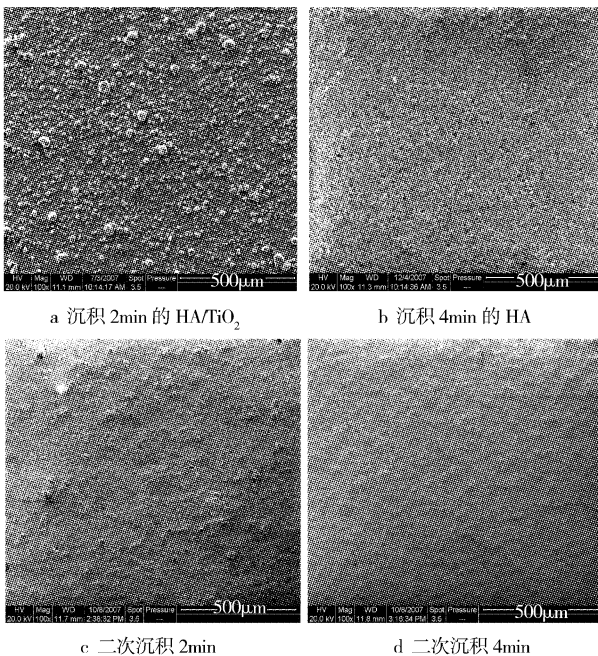


图 5 不同电泳沉积条件下制备的薄膜的 SEM 图

Figure 5 SEM images of films prepared at various EPD process

3 结 论

通过 ζ 电位的测量,确定了稳定的 HA 悬浮体系组成为 250mL 正丁醇 + 1.5mL 三乙醇胺 + 2.0g HA。HA 沉积量随沉

最佳无磷脱脂剂的配方为:乙二胺四乙酸四钠 3g/L、九水偏硅酸钠 9g/L、碳酸钠 6g/L、氢氧化钠 9g/L、封端基改性聚醚 CR₆ 1g/L、端羟基封头聚醚 LW20 1g/L、PVP 1g/L、纯水余量。该配方不含磷,在温度为 50℃ 时脱脂率高达 99.82%。

[参 考 文 献]

- [1] 李国祥,蔡颖,王正德,等. 金属材料除油防锈化学清洗剂的研制[J]. 内蒙古石油化工,2003,29(3):30-31
- [2] 沈继洲,李新立,曹阳. 环保无磷水基锌件脱脂剂研究[J]. 材料保护,2004,37(3):3-6
- [3] 陈洁. 高效水基金属清洗剂的研制[J]. 腐蚀与防护,2001,22(12):546-547
- [4] 姜力强,郑精武,陈建明,等. 常温下低碱低泡除油剂的研制[J]. 新技术新工艺,2004,196(4):50-51
- [5] 刘长富. 硅酸钠在金属脱脂剂中的作用[J]. 清洗技术,2004,2(8):38-41
- [6] 王金阁,周树生,杨黎明,等. 含硅脱脂剂在电解清洗带钢中的应用研究[J]. 轧钢,2004,21(2):10-12
- [7] 毛宗雄. 金属清洗替代技术(三)[J]. 清洗技术,2004,2(4):61-72

积温度和沉积电压的升高而升高,在实验的沉积时间范围内 HA 沉积量与沉积时间有线性关系。与 Ti6Al4V 基体上一次电泳沉积的 HA 和 HA/TiO₂ 涂层形貌相比,二次电泳沉积所得到的 HA 薄膜表面更加致密、平整。

[参 考 文 献]

- [1] Currey J. Biomaterials: sacrificial bonds heal bone [J]. Nature,2001,414:699-708
- [2] 柯华,宁聪琴,贾德昌,等. 羟基磷灰石及钛作为骨替代材料的研究进展[J]. 有色金属,2001,53(4):8-14
- [3] 黄紫洋,刘榕芳,肖秀峰. 电泳沉积羟基磷灰石生物陶瓷涂层的研究进展[J]. 硅酸盐学报,2003,31(6):68-74
- [4] 吴振军,何莉萍,陈宗璋. 电化学方法制备 HAp/金属生物复合材料研究进展[J]. 表面技术,2003,32(3):1-4
- [5] 吴刚,王迎军,陈晓峰,等. 多层软组织工程支架的制备[J]. 中国生物医学工程学,2007,26(4):612-617
- [6] Kim Haewon, Koh Younggag, Li Longhao, et al. Hydroxyapatite coating on titanium substrate with titania buffer layer processed by sol-gel method [J]. Biomaterials, 2004, 25(13): 2 533-2 538
- [7] Xiao X F, Liu R F, Zheng Y Z. Characterization of hydroxyapatite/titania composite coatings codeposited by a hydrothermal-electrochemical method on titanium [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200(14/15): 4 406-4 413
- [8] 原辉,姚再起,杨芬,等. 钛表面预处理对溶胶-凝胶法制备羟基磷灰石涂层的影响[J]. 中国表面工程,2007,20(5):27-31
- [9] 史兴岭,王庆良,葛世荣. 钛合金表面微弧氧化/水热处理复合陶瓷层的性能研究[J]. 表面技术,2007,36(6):15-17,21
- [10] 徐益,秦传江,赵柏森,等. 钛羟基磷灰石涂层的界面结构及梯度设计[J]. 表面技术,2005,34(1):58-61
- [11] 刘榕芳,肖秀峰,林岚云,等. 电沉积 HA/TiO₂ 复合涂层的结合强度和热稳定性研究[J]. 无机化学学报,2004,20(2):225-230
- [12] 张国光,刘婷,李琴,等. 电泳沉积法制备 HA/TiO₂ 复合涂层[J]. 表面技术,2008,37(2):18-20