

低温固化阴极电泳漆的制备及性能

邱慧慧, 徐英男, 刘彦军*

(大连工业大学轻工与化学工程学院, 辽宁 大连 116034)

摘要: 利用乙二醇丁醚和异辛醇对 4,4'-亚甲基双异氰酸酯(MDI)进行封闭,并与胺化后的环氧树脂合成了性能及工艺稳定的低温固化阴极电泳漆。考察了封闭剂种类、封闭反应时间和电泳电压对固化温度及漆膜性能的影响,并对固化剂及漆膜进行 FT-IR、SEM 和 TGA 表征。结果表明,当选用乙二醇丁醚为封闭剂,控制封闭反应时间为 4 h、电泳电压为 120 V 的工艺下得到的漆膜可在 150℃ 固化 20 min,所得漆膜外观光滑、平整,测得其硬度为 3H,附着力为 0 级,柔韧性为 1 mm,冲击强度为 50 kg·cm,耐盐、耐酸碱性均达到 48 h。

关键词: 阴极电泳漆;环氧树脂;低温固化;异氰酸酯

中图分类号: TQ633.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)02-0135-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.02.032

Preparation and performance of low temperature curing cathodic electrophoresis paint

QIU Hui-hui, XU Ying-nan, LIU Yan-jun*

(School of Light Industry and Chemical Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China)

Abstract: 4,4'-Methylene diisocyanate (MDI) is completely closed by ethylene glycol butyl ether and isooctanol, and then reacts with aminated epoxy resin to synthesize low temperature curing cathodic electrophoresis paint with stable properties and process. The effects of the varieties of closing agent, closing reaction time and electrophoresis voltage on the curing temperature and film performance of paint are studied. Both the curing agent and paint film are characterized via FT-IR, SEM and TGA. The results show that the prepared paint film can be cured at 150℃ in 20 min when ethylene glycol butyl ether is used as closing agent, closing reaction time is controlled in 4 h and the electrophoresis voltage is 120 V. The paint film obtained has smooth and flat appearance. Its hardness, adhesion, flexibility and impact strength is 3H, 0 grade, 1 mm and 50 kg·cm, respectively. Its resistances to salt, acid and alkali all reach 48 h.

Key words: cathodic electrophoresis paint; epoxy resin; low temperature curing; isocyanate

阴极电泳涂料是 20 世纪 70 年代中期发展起来并得到工业化应用的一种新型防腐蚀涂料^[1-3]。目前应用最广泛的是以双酚 A 环氧树脂与有机胺的加成物为骨架的环氧型阴极电泳涂料,其具有优良的附着力、低收缩率、耐腐蚀、耐化学品等优点^[4-5]。传统阴极电泳涂料的烘烤温度一般为 180~200℃,这使热敏感材料的电泳涂装受到限制^[6-10]。近年来低温固化型阴极电泳涂料的研究成为阴极电泳涂料行业中最有代表性的研究方向。采用不同的封闭剂,其解封温度不同。随着封闭型甲苯二异氰酸酯低温解封技术的发展,阴极电泳涂料的固化温度已从 180~200℃降低到 150~170℃^[11-13]。尽管解封温度降低了,但是涂膜的综合性能却受到了影响,如涂膜的柔韧性降低,涂膜的硬度一般只能达到 1~2 H^[14-17]。

笔者采用乙二醇单丁醚和异辛醇对 MDI 进行全封闭反应,并制备了一种适用于车用底漆的低温

固化阴极电泳涂料,并考察了封闭剂种类、封闭反应时间等对合成固化剂及其漆膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

环氧树脂(E51),分析纯,南通星辰合成材料有限公司生产;聚乙二醇(200),分析纯,天津市光复精细化工研究所生产;二乙醇胺,化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;双酚 A,化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;N,N-二甲基卞胺,化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;乙二醇单丁醚,化学纯,国药集团化学试剂有限公司生产;异辛醇,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司生产;4,4'-亚甲基双异氰酸苯酯(4,4'-MDI),化学纯,天津市光复精细化工研究所生产;甲基异丁基酮,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;乳酸,国药集团化学试剂有限公司生产;去离子水、脱脂剂均为自制。

收稿日期:2017-07-18

作者简介:邱慧慧(1992-),女,硕士研究生,研究方向为功能高分子精细化学品合成与应用,2523431328@qq.com;刘彦军(1965-),男,博士,教授,研究方向为高分子精细化学品的合成与应用,通讯联系人,843478280@qq.com。

1.2 阴极电泳漆的制备

1.2.1 改性环氧树脂的制备

将环氧树脂(E51) 100 g、双酚 A 28.56 g、聚乙二醇 10 g、二甲基卞胺 0.02 g 于 130℃ 下充分混合反应直至环氧当量达到 900, 然后加入二乙醇胺 15.51 g, 于 120℃ 充分反应 4 h。最后加入二乙醇单丁醚 37.08 g 继续反应 1 h, 制得含氨基的环氧树脂。

1.2.2 固化剂的制备

将 MDI 270 g 和甲基异丁基酮 125 g, 在 N₂ 保护条件下, 于 70℃ 时滴加二乙醇单丁醚 119 g 与异辛醇 132 g 的混合液, 反应 1 h, 滴加完毕后升温至 100℃ 持续反应 4 h, 制得固化剂。

1.2.3 乳液的制备

将改性环氧树脂 87.5 g 和固化剂 37.5 g 混合均匀, 然后加入乳酸(质量分数为 20%) 34.6 g。滴加去离子水 134.4 g, 同时强烈搅拌约 20 min 制得乳液。

1.2.4 阴极电泳漆的制备

将一定量的上述乳液与色浆按照 3.5:1 的质量比混合, 低速搅拌均匀。再加入一定量的去离子水和 10% 的醋酸制得阴极电泳漆。

1.2.5 基材表面处理

以钢板作基板, 将钢板用脱脂剂常温超声清洗

20 min, 去离子水冲洗 4 次, 乙醇常温超声清洗 5 min, 再用去离子水冲洗 2 次, 80℃ 下烘干备用。

1.2.6 电泳成膜

用去离子水调节阴极电泳漆乳液的固含量为 22%, 28℃ 下熟化 24 h。在电泳电压为 80 V, 槽液温度为 25℃ 的条件下, 对钢板进行电泳涂装, 时间为 3 min, 涂装完成后用去离子水冲去浮漆, 在 150℃ 烘烤 20 min 制得成膜。

1.3 表征及性能测试

1.3.1 红外光谱(FT-IR)表征

利用 Spectrum Two 傅里叶变换红外光谱对 MDI 和全封闭 MDI 进行红外表征。

1.3.2 扫描电镜表征

利用日本 JEOL 公司生产的 JSM-6490LV 型扫描电子显微镜对不同电压下电镀的漆膜金属板进行形貌表征, 加速电压为 15 kV。

1.3.3 热重(TGA)表征

利用 TG-STDA 热重分析仪对钢板表面电泳漆膜进行结构分析。

1.3.4 漆膜的性能测定

用铅笔硬度测试仪按照 GB/T 6739—1996《涂膜硬度铅笔测定法》对漆膜的硬度进行测试; 用 QFH-A 漆膜划格仪按照 GB/T 9286—1998《色漆和清漆漆膜的划格试验》对漆膜的表面进行附着力测

(上接第 134 页)

(3) Ag(I) 质量分数为 5.6% 时, 催化效果达到最好, 在紫外光下, 20 min 可使 10 mg/L 罗丹明 B 降解率达到 98.6%, 可见光下 40 min 降解率达到 99.3%。

参考文献

- [1] 高如琴, 耿悦, 李国亭, 等. Ag/TiO₂ 的制备及光催化性能研究[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(9): 2265-2268.
- [2] Jing J, Feng J, Li W, et al. Low-temperature synthesis of water-dispersible anatase titanium dioxide nanoparticles for photocatalysis[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 396: 90-94.
- [3] 徐建华. 新型纳米二氧化钛光催化材料的合成及反应研究[D]. 上海: 复旦大学, 2007.
- [4] 李君建, 李巧玲. 载银 TiO₂/碳纳米管复合材料的制备及其催化杀菌性能[J]. 化工进展, 2015, (7): 1887-1893, 1955.
- [5] Lee H U, Lee S C, Choi S, et al. Efficient visible-light induced photocatalysis on nanoporous nitrogen-doped titanium dioxide catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, 228: 756-764.
- [6] Li Y, Yu L, Li N, et al. Heterostructures of Ag₃PO₄/TiO₂ mesoporous spheres with highly efficient visible light photocatalytic activity[J]. Journal of Colloid & Interface Science, 2015, 450: 246-

253.

- [7] Yi Z, Ye J, Kikugawa N, et al. An orthophosphate semiconductor with photooxidation properties under visible-light irradiation[J]. Nature Materials, 2010, 9(7): 559.
- [8] 唐华, 付彦惠, 裴树方, 等. Z 型 Ag₃PO₄/Ag₂MoO₄ 异质结光催化剂构建和光催化降解有机污染物[J]. 催化学报, 2017, 38(2): 337-347.
- [9] Chen J, Liu X P, Yang X D, et al. A novel Ag₃PO₄/CuO nanocomposite with enhanced photocatalytic performance[J]. Materials Letters, 2016, 188: 300-303.
- [10] Yao W, Zhang B, Huang C, et al. Synthesis and characterization of high efficiency and stable Ag₃PO₄/TiO₂ visible light photocatalyst for the degradation of methylene blue and rhodamine B solutions[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(9): 4050-4055.
- [11] Yang X, Qin J, Jiang Y, et al. Bifunctional TiO₂/Ag₃PO₄/graphene composites with superior visible light photocatalytic performance and synergistic inactivation of bacteria[J]. Rsc Advances, 2014, 4(36): 18627.
- [12] Wang H, Wu Z, Liu Y. A simple two-step template approach for preparing carbon-doped Mesoporous TiO₂ hollow microspheres[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(30): 13317-13324.
- [13] 刘华俊, 彭天右, 彭正合, 等. Dy/WO₃ 光催化降解罗丹明 B 的反应机理[J]. 武汉大学学报理学版, 2007, 53(2): 127-132. ■

试;根据 GB/T 1731—1993《漆膜柔韧性测定法》对漆膜的表面进行柔韧性测试;根据 GB/T 1732—1993 对漆膜的冲击强度进行测试;根据 GB/T 1763—79 对漆膜的耐酸、碱性进行测试。

2 结果与讨论

2.1 对封闭前后的固化剂进行红外分析

对封闭前后的 MDI 进行红外分析,结果如图 1 所示。

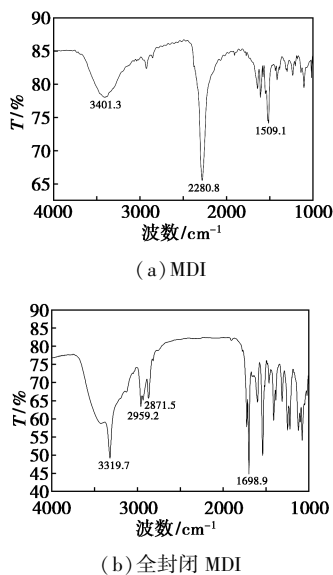


图 1 MDI 与全封闭 MDI 红外光谱图

由图 1 可以看出,2 280.8 cm^{-1} 处为 $-\text{NCO}$ 的特征吸收峰,经过乙二醇丁醚和异辛醇封闭后的 MDI 与未封闭的 MDI 相比,在此处的吸收峰消失,说明 MDI 中的 $-\text{NCO}$ 已经完全被封闭剂所封闭。产物在 3 319.7 cm^{-1} 处的吸收峰明显增强,这是 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}$ 的特征吸收峰,说明 MDI 已经接枝上醇类物质。

2.2 封闭剂种类对固化温度及漆膜性能的影响

采用不同封闭剂进行封闭反应,封闭剂种类对固化温度及漆膜外观的影响如表 1 所示。

表 1 封闭剂种类对固化温度及漆膜性能的影响

封闭剂	异辛醇	乙二醇丁醚	乙二醇丁醚和异辛醇
流平性	一般	较好	较好
漆膜外观	有少量针孔橘皮	存在黄变	平整光滑
固化温度/ $^{\circ}\text{C}$	140	170	150
硬度/H	2H	4H	3H
附着力/级	1	0	0
冲击强度/ $(\text{kg}\cdot\text{cm})$	45	45	50

由表 1 可以看出,不同封闭剂对漆膜的固化温度及漆膜性能影响很大,当用乙二醇丁醚和异辛醇作封闭剂时,固化温度为 150 $^{\circ}\text{C}$,在保证固化温度降低的同时漆膜具有较好性能^[13]。漆膜的硬度为 3H,附着力达到 0 级,冲击强度为 50 $\text{kg}\cdot\text{cm}$,烘烤后漆膜外观光滑平整。因此,选用乙二醇丁醚和异辛醇作为封闭剂时,得到的漆膜性能较好。

2.3 反应时间对封闭率的影响

反应时间对异氰酸酯封闭率的影响如图 2 所示。

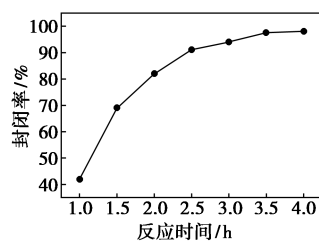


图 2 反应时间对封闭率的影响

从图 2 中可以看出,反应时间对封闭率影响很大,封闭后其影响逐渐变小。封闭反应主要发生在前 3.5 h,封闭率接近 98%。为使封闭反应充分进行,综合考虑将固化剂封闭反应时间定为 4 h。

2.4 不同电压下成膜扫描电镜分析

经不同电泳电压(80、120 V 和 160 V)沉积成膜的漆膜进行 SEM 扫描电镜表征,结果如图 3 所示。

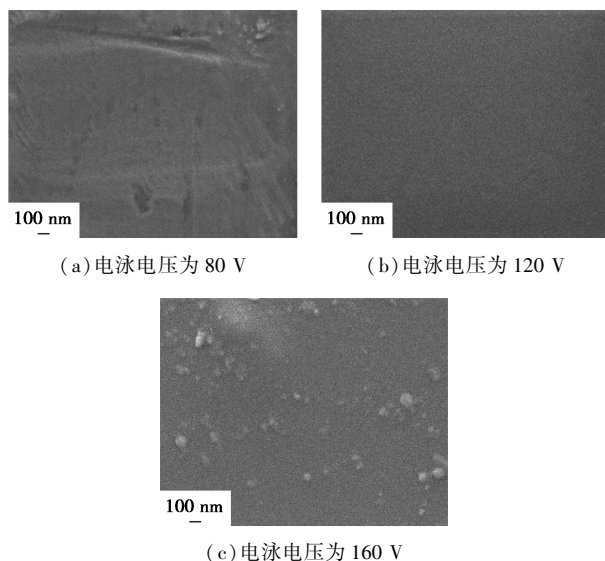


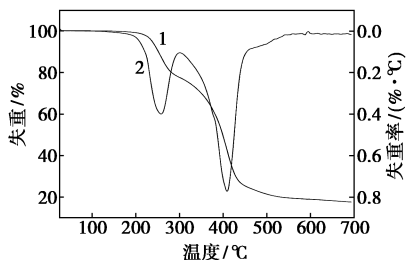
图 3 不同电泳电压下漆膜的 SEM 图

由图 3 可以看出,在电泳过程中,电泳电压较低时,电极反应缓慢,漆膜结构疏松。当达到一定电压时,沉积物已足以覆盖阴极表面,所得漆膜均匀致密。但电压过高特别是超过 160 V 以后,漆膜

表面出现堆积、褶皱。因此,实验中将电泳电压控制在 120 V,以减少电泳过程水的分解,防止漆液凝聚。

2.5 样品的热重分析

对阴极电泳漆进行 TGA 表征,结果如图 4 所示。



1—失重曲线;2—失重率曲线

图 4 阴极电泳漆热重分析

由图 4 可以看出,温度从 25~214℃时,有 1.5% 的质量损失,这是由于少量溶剂和水挥发造成的;温度从 214~230℃时,电泳漆的质量损失较少,当质量损失 5% 时的温度为 238℃,说明电泳漆膜在 150℃ 固化后仍然保持性能稳定且可以耐 238℃ 的高温;当温度从 280℃~500℃时,热失重曲线陡然下降,质量损失达到最大,主要是由于漆膜中环氧树脂有机支链的热分解造成的。从以上的分析得出,阴极电泳漆具有较好的热稳定性。

2.6 电泳漆膜综合性能

合成的阴极电泳涂料的综合性能如表 2 所示。

表 2 电泳漆膜综合性能

测试项目	性能指标	测试项目	性能指标
外观	漆膜平整光滑	冲击强度/(kg·cm)	50
硬度/H	3	耐酸性/h	48
附着力	0	耐碱性/h	48
柔韧性/mm	1		

3 结论

采用乙二醇单丁醚和异辛醇封闭剂对 MDI 进行全封闭,合成了性能及工艺稳定的低温固化阴极电泳漆。在电泳电压为 120 V 下电泳 3 min 所得的湿膜,在 150℃ 的烘烤温度下固化,所得漆膜各项性能良好,漆膜硬度为 3H,附着力为 0 级,柔韧性为 1 mm,冲击强度为 50 kg·cm,耐酸、碱性均为 48 h,达到低温固化阴极电泳涂料的要求。

参考文献

- [1] 刘俊,赵相军,刘启军.阴极电泳涂料涂装工艺管理[J].现代涂料与涂装,2011,9(14):64-67.
- [2] 王文清.低温固化阴极电泳涂料研究进展[J].武汉工业学院学报,2007,4(26):58-60.
- [3] Xu C S, Cai Z S, Xing J W, *et al.* Synthesis of polypropylene carbonate polyol-based waterborne polyurethane modified with polysiloxane and its film properties[J]. *Fibers & Polymers*, 2014, 15(4): 665-671.
- [4] 吴金鹏,孙超.低温固化阴极电泳涂料的制备及研究[J].潍坊科技学院学报,2011,1(3):550-552.
- [5] Yan Z, Liu W, GAO N, *et al.* Synthesis and characterization of a novel difunctional fluorinated acrylic oligomer used for UV-cured coatings[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2013, 147(3): 49-55.
- [6] 何煦,戴晨伟,管华平,等.低温固化环氧阴极电泳涂料的大分子交联剂的制备[J].涂料工业,2011,12(41):5-8.
- [7] 钟艳莉,张旋,张洪峰.聚碳酸酯耐磨涂层应用技术[J].现代涂料与涂装,2012,15(6):9-13.
- [8] Krylova I. Painting by electrodeposition on the eve of the 21st century[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2001, 42(3): 119-131.
- [9] 刘仁,熊万斌,刘晓亚.阴极电泳涂料的发展趋势[J].上海涂料,2004,6(42):24-26.
- [10] Chen L J, Jiang W, Wu F Q. Nanometre fluorinated acrylate latex prepared with Gemini surfactant[J]. *IET Micro & Nano Letters*, 2012, 7(8): 810-813.
- [11] 黄娇,赵春英,朱朋朋,等.纳米 SiO₂ 改性阴极电泳漆的制备及耐蚀性研究[J].电镀与精饰,2012,34(2):43-46.
- [12] Satyabrat Gocoi, Niranjana Karak. Bio-based high-performance waterborne hyperbranched polyurethane thermoset [J]. *Polymers Advanced Technologies*, 2015, 26(6): 589-596.
- [13] 杨柳.电泳涂层的粗糙度对面漆涂层桔皮的影响[J].汽车工艺与材料,2012(3):9-11.
- [14] Kim Y B, Kim H K, Hong J W. Epoxy-acrylic microgels in electrodeposition coating films [J]. *Surface and Coatings Technology*, 2002, 153(2): 284-289.
- [15] Martin Melchior, Michael Sonntag, Claus Kobusch, *et al.* Recent developments in aqueous two-component polyurethane (2K-PUR.) coatings[J]. *Progress in Organic Coating*, 2000, 40(1-4): 99-109.
- [16] Akintayo C O, Adebawale K O. Synthesis and characterization of acrylated Albizia benth medium oil alkyds [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2004, 50(4): 207-212.
- [17] 熊联明,向顺成,舒宽金.有机硅耐磨涂料改性的研究进展[J].化工新型材料,2013,41(9):22-23. ■