

# 有机电沉积涂料的新动向

任碧野 王朝阳 梁 栋 童 真

(华南理工大学材料科学研究所, 广州 510640)

**摘要:** 阴极电沉积涂料是 20 世纪 70 年代以来发展起来的一种新的涂装方法, 具有挥发性有机物 (VOCs) 和有害空气污染物 (HAPs) 含量低、防蚀能力强、漆膜质量好、涂料利用率高、适合涂装结构复杂的构件和设备等特点。介绍了近年来阴极电沉积涂料研发的新动向。它们主要集中在有机双层电涂和高分子-聚电解质/低聚物电解质复合物多层电涂体系, 这些新的电涂体系在涂料的稳定性以及涂层的物理化学性质和力学性能方面具有明显的改进。

**关键词:** 阴极电沉积; 聚电解质; 低聚物电解质; 双层电沉积涂料; 多层电沉积涂料

中图分类号: TQ630.1

文献标识码: A

## Current trends in organic electrodeposition coatings

REN Bi-ye, WANG Chao-yang, LIANG Dong, TONG Zhen

(Research Institute of Materials Science, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** Cationic electrodeposition organic coatings have been rapidly developed since the early 1970s of 20th century featuring their several significant advantages such as low contents of volatile organic compounds (VOCs) and hazardous air pollutants (HAPs), high corrosion resistance, high quality coatings, high material transfer efficiency, especially suitable for complex parts coating. In recent years, research hotspot has turned to organic double-layer and multilayer electrocoats as well as polymer-polyelectrolytes/oligomeric electrolytes systems. New trends in cationic electrodeposition coatings have received considerable attention due to the significant improvement in physical stability of paints and physicochemical and mechanical properties of coatings.

**Key words:** cationic electrodeposition; polyelectrolytes; oligomeric electrolytes; double-layer electrocoats; multilayer electrocoats

鉴于可燃和有毒的有机溶剂对人类健康和环境的影响, 水性涂料特别是电沉积涂料(电涂)在 20 世纪 70 年代得到了快速发展<sup>[1]</sup>。涂料的电沉积涉及电化学与高分子科学。电沉积涂料的主体树脂是水溶性可成膜的聚电解质 (polyelectrolytes), 但分子质量和电荷密度要比通常研究的聚电解质低得多, 因此又称低聚物电解质 (oligomeric electrolytes)<sup>[2]</sup>。在外加电场下, 聚电解质向极性相反的电极运动并在电极上发生中和或氧化还原反应, 转变为疏水的高分子膜而完成涂敷。与其他涂装方法相比, 涂料的电沉积有以下特点: ①漆膜的厚度均一, 致密性好, 耐腐蚀性优异; ②涂料的利用率高, 通常为 95% ~

99%; ③泳透率(即对工件的各个部分的均匀涂敷能力)高, 特别适合于涂敷形状复杂、耐腐蚀要求高的工件; ④挥发性有机物 (VOCs) 和有害空气污染物 (HAPs) 含量低, 对环境损害小, 属绿色环保涂料<sup>[1~3]</sup>。

近年来在许多领域, 特别是在汽车行业阴极电沉积涂料正逐步取代阳极电沉积涂料。已出现了厚膜型 (> 30 μm)、低温固化型、边角防锈型、高耐候性、高装饰性以及超低 VOCs 和 HAPs (甚至无 HAPs) 的超环境友好型等阴极电沉积涂料<sup>[4,5]</sup>, 并已从单纯用作汽车的底涂, 逐步发展到用作机电、家电、五金和建材等产品的防腐和装饰。目前性能最好的阴极电沉积涂料仍是聚丙烯酸型和环氧树脂型<sup>[2]</sup>。值

收稿日期: 2002-04-22

基金项目: 广东省自然科学基金团队项目资助课题 (015036)

作者简介: 任碧野, 男, 1965 年生, 博士, 副教授, 研究方向为高分子结构与性能关系、有机电沉积涂料。

值得注意的是绝大多数电沉积涂料只能得到单一的防腐或装饰涂层。但单一涂层受膜厚、覆盖率等的限制,影响了单层涂料的实际应用。最近,国外出现了两个新的发展方向:一种是有机双层电涂(double-layer electrocoat)或两涂体系(two-coat);另一种是高分子-聚电解质/低聚物电解质复合物多层电涂(polymer-polyelectrolytes/oligomeric electrolytes composite multiplayer electrocoat)体系。

## 1 有机双层电涂体系

有机双层电涂体系是指有机涂料经一次或两次电沉积即可形成具有双层结构的电沉积涂层。为讨论方便起见,我们称前者为一步法两涂,后者为两步法两涂。涂层固化后形成的双层结构,不仅能赋予涂层内外两层不同的功能,而且能充分发挥各种树脂组分各自的优异特性,因此,双层电涂体系最近在国内外发展迅速。

就一步法两涂而言,体系的主体树脂为两种树脂或多种树脂组分的共混物或混合物。其中一种树脂主要为阳离子型环氧树脂,另一种树脂组分可以是阳离子型,也可以是中性的,如非离子或胺改性阳离子丙烯酸树脂、聚氨酯树脂等,必要时还可加入高分子微凝胶(microgels)作为第三种组分<sup>[6~15]</sup>。与单一树脂组分的电涂体系相比,采用双组分或多组分树脂提高了涂料的储存稳定性、改进了涂层的耐候性,特别是两涂体系可省去电涂后的中涂工艺,减少了环境污染,降低了生产成本。具有代表性的是日本关西涂料公司开发出的环氧-丙烯酸型双层阴极电涂体系<sup>[9]</sup>,其主体树脂为胺改性环氧树脂和非离子丙烯酸树脂的共混乳液,其中丙烯酸树脂为多种丙烯酸酯单体的共聚物。这种新型双组分电沉积涂料的形成原理是控制两者的比例及表面张力差在一定范围,涂层在烘烤固化时借助于环氧树脂和丙烯酸树脂二者的表面张力差而发生相分离,低表面张力的丙烯酸树脂移向表面,而环氧树脂则向基材移动,形成底层以含环氧树脂为主,表层以丙烯酸树脂为主的具有双层结构的涂层,改进了涂层的耐候性。

四川大学的钟安永等人<sup>[16,17]</sup>采用傅立叶变换红外光谱(FTIR)和X光电子能谱(XPS)研究了胺改性阳离子环氧树脂及丙烯酸树脂共混乳液的电沉积,进一步证实了环氧-丙烯酸复合涂层中环氧树脂与丙烯酸树脂的分层结构,他们的结果也表明两者的表面张力差越大,分层越明显。值得注意的是,如

果两者表面张力差过大,则两相分层的程度大,将造成涂层内部环氧树脂与丙烯酸树脂之间的粘结变差,当受力、受热膨胀时,易导致涂层脱落、层间分裂,甚至复合涂层的破坏。相反,如果两者表面张力差过小,则分层不充分,无法形成真正理想的双层(严格来说只能算多层结构),涂层的防腐和耐候性将不充分。由于他们所研究的样本都只有一两个,一些关键的问题目前还没有完全弄清楚。比如两相发生相分离的机理及其演化过程、固化过程中涂层微结构的变化、以及涂层的结构与性能的关系等。特别是如何选择具有适当表面张力差的树脂组分和固化条件来稳定和控制在电沉积过程中形成的双层结构和性能仍是有待解决的主要问题。因此,国外最近开发了新的两步法两涂体系。

就两步法两涂体系而言,也有两种不同的工艺。

一种方法是将两种树脂分步电沉积后再同时固化(two-coat one-bake)。最典型的例子是底层为阳离子型环氧树脂涂层,面层是阳离子型丙烯酸树脂涂层的环氧-丙烯酸型双层电涂体系<sup>[18]</sup>。其涂装工艺是首先将阳离子型环氧树脂涂料进行电沉积作为底涂,待涂膜增长到符合要求后,不经干燥和固化继续进行丙烯酸树脂组分的电沉积。由于环氧底涂的沉积量直接决定了底涂的膜电阻大小,因此,丙烯酸面涂的沉积量直接受底涂的沉积量所控制。底涂的沉积量越大,面涂的沉积量则越小。

另一种方法是将两种树脂分步沉积后再分步固化(two-coat two-bake)。底涂仍然是阳离子型树脂涂层,第二层是(彩色)阴离子型树脂涂层<sup>[3]</sup>。其涂装工艺是首先将碳掺杂的阳离子型树脂进行阴极电沉积作为底涂,待涂膜增长到符合要求后进行固化,此时涂膜具有导电性,然后进行阳极电沉积得到面涂<sup>[19]</sup>。在优化的工艺条件下,碳掺杂虽增加了涂膜的导电性,但并没有显著降低膜电阻而降低涂料的泳透率,而是便于后续的丙烯酸树脂组分的电沉积。

在实际应用过程中,还可以根据需要在上述固化后的双层涂膜的表面再加盖一层清漆或彩色面漆或粉末涂层等形成多层涂层以进一步改进涂层的物理化学性能,比如加盖一层红外线(IR)固化的透明清漆。这种新的两涂体系的优点是可以用作汽车的底涂和中涂,省去了单层电涂之后的中涂工艺,减少了环境污染,节约了生产成本,另外,还可以加入各种色浆作为彩色装饰性涂料,而用于家电、钢制家具、办公用品、各种机械设备、五金及首饰等的防腐和装饰,尤其适合对外观和耐久性要求高的机械设

备的涂装。因此,两步法两涂体系应该是今后电涂体系的发展方向。值得注意的是,底涂的沉积量或导电性是决定面涂能否电沉积的关键,而膜电阻的下降必然降低涂料的泳透率。因此,如何控制第一次电沉积的工艺参数非常关键。

## 2 高分子-聚电解质复合物多层电涂体系

近几年来,新型高分子-聚电解质或低聚物电解质复合电沉积(亦称粉末电泳)已引起人们的注意<sup>[3]</sup>。这种高分子-聚电解质复合物电涂体系区别于其他电涂体系的最大特征是体系中高分子为不溶性的粉末粒子。主要有两种类型:一种是聚电解质作为涂料的主体树脂,而不溶性的中性高分子粉末粒子分散于体系中作为填料;第二种是不溶性的高分子粒子用作主体树脂,而聚电解质则吸附在粉末粒子表面,用于确保高分子粒子在电极上的电沉积和吸附。第二种类型实际上结合了粉末涂料和电沉积涂料二者的优点,可一次得到膜厚为 40 ~ 100  $\mu\text{m}$  的涂层,而且高分子分散体系能赋予涂层更好的物理-力学性能<sup>[20,21]</sup>。

高分子-聚电解质复合电涂体系在电沉积时聚电解质拖着高分子粉末粒子向电极移动,并首先在电极上沉积,与此同时,随聚电解质移动的高分子粉末粒子相继在电极上沉积,经高温烘烤后,高分子粒子与电沉积涂料树脂最后形成两种组分沿涂层厚度方向呈不均匀分布的层状(layer-layer)结构的复合涂层。能用于这种体系的高分子粒子包括热塑性和热固性树脂。目前研究得较多的热塑性高分子包括聚丙烯酸树脂、聚四氟乙烯、聚苯乙烯、木质素、聚酰胺及聚乙烯等。此类热塑性高分子粒子在涂层加热固化时熔融,熔融的高分子与低聚物之间的相容性差异而发生相分离,最后形成层状结构。此外,粒径在 0.1 ~ 50  $\mu\text{m}$  的环氧树脂、丙烯酸树脂、聚酯及聚氨酯等各种热固性树脂也可加入作为第二组分改进涂层的力学性能。原则上用于电沉积的各种阳离子型和阴离子型聚电解质或低聚物电解质均可用于高分子-聚电解质复合电涂体系,如含羧基的阴离子型丙烯酸树脂、环氧树脂以及含胺基的阳离子型环氧树脂、聚氨酯等。

相对于其他双组分或多组分电涂体系而言,高分子-聚电解质复合物电涂体系一个最大的优势是可供选择的高分子余地大,而无需花费时间和精力去合成各种各样的聚电解质或低聚物电解质,从而为改进涂层的物理化学性质和力学性能提供了简便

而宽广的新途径<sup>[3]</sup>。与单一树脂组分的电沉积涂层相比,这种复合多层结构涂层的物理化学性能,特别是在泳透率、边角覆盖率以及涂层的耐候性等方面也有较大的改进。例如,氟树脂具有相当低的表面能,并且有很高的拒水和拒油能力,因此可以期待氟树脂将能大大改进涂层的表面性质。研究结果表明:用高分散聚四氟乙烯改性的电沉积涂料能获得具有耐磨、疏水、电绝缘和抗粘的涂层;采用聚苯乙烯能提高涂料的泳透率;采用聚酰胺及聚乙烯等高分子能改进涂层的力学性能和防腐性能等。因此,高分子-聚电解质复合电涂体系是一个值得进一步关注和发展的领域。其不足之处是由于高分子粒子的粒径比较大,沉积到电极上后,粒子之间存在空隙,导致湿膜的含水率高。如果在固化时升温过快,易使漆膜形成针孔,另外,漆膜的平整性不如单纯的电沉积涂层,所以它多用于重防腐方面的涂装。如果在粉末电沉积后,再在普通电沉积涂料中进行第二次电沉积,可提高涂层的平整性和致密性<sup>[20]</sup>。今后,高分子-聚电解质复合电涂体系的研究应该着重解决以下几个问题:一是体系中高分子粒子的分散和稳定;二是电沉积过程的基本规律;三是多层结构的形成机理和形态结构及其对涂层的防腐性能和物理化学性能的影响等<sup>[3]</sup>。

## 3 展望

环境保护已成为我们在 21 世纪所面临的主要问题,涂料的电沉积必将成为现代涂装技术的主流。值得注意的是,有关电沉积涂料的研究绝大多数是面向直接应用的,有关技术基本上是以专利文献发表的,涉及到基础研究的很少,这与涂料技术的发展是很不相适应的。虽然基础研究与实际的电沉积工艺有一定的差别,但通过基础研究,揭示电沉积过程的基本规律、机理,高分子在电沉积前后结构的变化以及涂层的结构与性能的关系等均有助于指导新型电沉积涂料的开发,推动涂料研发从经验型向分子设计的方向发展。随着我国加入 WTO,作为我国支柱产业汽车、电器、机械和建材行业,正面临如何进一步发展壮大和改造提高,而这些产业均离不开用于材料表面的保护和装饰,然而国内大多数机电产品,包括许多五金制品、玩具、首饰等目前仍主要采用电镀、喷漆工艺,造成严重的环境污染,无法实现与国民经济的同步发展。因此开发超低 VOCs 和 HAPs(或无 HAPs)的超环境友好、性能优异的、多用途的新型阴极电沉积涂料和新型“底表合一”型阴极

电沉积涂料代表了目前及未来的发展方向,特别是可以真正有效保护环境,推动我国国民经济的持续、健康发展。

### 参考文献

- [1] Schenck H U, Spoor H, Marx M. The chemistry of binders for electrodeposition[J]. Prog Org Coat, 1979, 7: 1 ~ 77
- [2] Pierce P E. The physical chemistry of the cathodic electrodeposition process[J]. J Coat Technol, 1981, 53(672): 52 ~ 67
- [3] Krylova I. Painting by electrodeposition on the eve of the 21st century [J]. Prog Org Coat, 2000, 42: 119 ~ 131
- [4] 宋华, 王锡春. 国内外阴极电泳涂料的发展[J]. 涂料工业, 1994 (6): 33 ~ 37
- [5] Kawanami T, Kawakami I, Sakamoto H, et al. Super environment-friendly electrodeposition paint[J]. Prog Org Coat, 2000, 40: 61 ~ 62
- [6] Tsutomu Hattori, Hirofumi Masui, Katsuo Iizuka, et al. Cationic electrodeposition paint composition [P]. EP, 416762A1. 1991-03-13
- [7] December Timothy. Multilayer electrodeposited composition [P]. WO, 0149795. 2001-07-12
- [8] Kubo Akira, Saito Tomoharu, Yamashita Ko. Electrodeposition paint composition which forms thick two-layer coating film [P]. JP, 60223875A2. 1985-11-08
- [9] Nakatani Eisaku, Tominaga Akira, Nagaoka Jiro, et al. Cationic electrodeposition coating composition for forming multi-layer film [P]. JP, 62174277. 1987-07-31
- [10] Nakatani Eisaku, Tominaga Akira, Nagaoka Haruo, et al. Cationic electrodeposition coating composition for multilayer film formation [P]. US, 4916019. 1990-04-10
- [11] Song Ki-Myong, Hong Jong-Myung, Chung Hoon, et al. Cationic electrodeposition coating composition and a process for preparing the same [P]. US, 6147144. 2000-11-14
- [12] Tsutomu Hattori, Hirofumi Masui, Katsui Iizuka, et al. Electrodeposition paint composition [P]. EP, 415593A1. 1991-03-06
- [13] Tsutomu Hattori, Hirofumi Masui, Katsui Iizuka, et al. Cationic electrodeposition paint composition [P]. EP, 415594A1. 1991-03-06
- [14] Song Ki-Myong, Hong Jong-Myung, Chung Hoon, et al. Aqueous dispersion of low-temperature curable cationic electrodeposition resin composition and process for preparing the same [P]. US, 6130274. 2000-10-10
- [15] Kato Akiko, Nishiguchi Shigeo, Nishida Reijiro, et al. Cationic electrodeposition coating composition [P]. US, 633367B1. 2001-12-25
- [16] 钟安永, 周宗华, 钟斌, 等. 聚丙烯酸酯-环氧树脂复合涂膜的研 究[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(6): 141 ~ 143
- [17] Zhong B, Chen D, Zhou Z, et al. Studies on complex multilayer structure of acrylic-epoxy resin [J]. J Appl Polym Sci, 1998, 69: 1855 ~ 1862
- [18] Chen Y H, Yang C P. Study of twice electrodeposition coatings. 1. Top-coat: Acrylic resin-primer: Epoxy resin with anticorrosion and weather resistance performances [J]. J Appl Polym Sci, 1997, 65: 233 ~ 240
- [19] Klare Juergen, Ulrich Werner, Jattke Peter. Verfahren zum beschichten einer karosserie [P]. DE, 19642970A1. 1997-04-24
- [20] 周义. 电泳涂装新工艺 [M]. 北京: 地质出版社, 1999. 93 ~ 95
- [21] Krylova I A, Sazonov S V, Morozova N I. Composite coatings obtained from aqueous polymer-oligomeric dispersions by electrodeposition [J]. Prog Org Coat, 1992, 21: 1 ~ 15

## 中国国际煤化工及煤转化高新技术研讨会 暨展览会将在京举办

由中国石油和化学工业协会、中国煤炭工业协会联合举办的“中国国际煤化工及煤转化高新技术研讨会暨展览会”(以下简称会展)将于2002年11月7~9日在北京国际会议中心隆重召开。本届会展主要目的是总结和交流国内外以洁净煤为基础的煤化工、煤转化等领域业已取得的成果和经验,探讨该领域高新技术的应用前景,加强国内外在这方面的交流、贸易和合作。本届会展荟萃国内外煤制合成气及含氧化合物生产的新技术,代表了当今国际先进水平,为我国大中小氮肥企业技术改造、产业提升提供一次难得的机会。为我国建设大型煤液化、气化、煤化工基地和城市公用工程岛,搭建了中外合作的平台。会展涉及到煤炭、化工、电力、环保、汽车、机械等领域。本届会展是改革开放以来化工、煤

炭行业首次联合举办,是化工煤炭行业盼望已久的大事,国家领导人及有关部委非常重视,中外各届也十分关心和支持。到目前为止,会展的筹备工作进展顺利。已有美国、加拿大、日本、德国、荷兰、俄罗斯、南非、尼日利亚、澳大利亚等国及中国国内上百家企事业单位报名参会、参展。组委会期待有更多的中外企事业单位报名参加。同时热烈欢迎中外有识之士届时前来参观指导。

### 会展组委会

联系电话: 010-64217764 64295995

64227764

传真: 010-64225383

http://www.chinaccf.com

E-mail: chinaccf@asiabchem.com.cn