

低温固化阴极电泳涂料的制备与性能

李 洁 王海侨 李效玉*

(北京化工大学 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 采用乳液聚合法将 N-羟甲基丙烯酰胺(N-MAM)和丙烯酸酯类单体加入到改性的环氧树脂乳液中进行接枝共聚, 制备了一种能低温固化的阴极电泳涂料。通过 FT-IR, DSC 和 SEM 等手段对树脂结构进行了表征与分析, 并研究了自交联单体 N-MAM 对涂料性能的影响。结果表明: 与传统的溶液接枝改性技术相比, 此方法可以在低于 90℃ 的低温条件下反应, 将改性树脂中 N-MAM 的质量分数提高至 10%, 制得的漆膜可在 130℃, 30 min 的条件下固化。

关键词: 环氧树脂; 自交联; 乳液聚合; 低温固化; 阴极涂料

中图分类号: TQ630.7

引 言

传统的电泳涂料一般是以封闭异氰酸酯^[1-3]为固化交联剂, 并加入一定量的重金属盐^[4-5]作为固化催化剂, 因此存在着固化温度高^[6-7](一般固化温度在 160℃ 以上), 毒性较大的问题。近年来, 随着人们环保节能意识的不断提高, 开发更加节能环保的阴极电泳涂料品种的呼声也越来越高。国内外出现了一些自交联型丙烯酸改性环氧类阴极电泳涂料的报道^[8], 即采用溶液聚合法, 将一定量的自交联单体 N-羟甲基丙烯酰胺(N-MAM)和其他丙烯酸类单体接枝到环氧树脂分子上。N-MAM 是一种常用的丙烯酸类自交联单体, 其连接在氮原子上的羟甲基活性高, 环氧树脂又提供了大量的羟基, 在加热条件下极易发生自交联反应^[9], 所以利用 N-MAM 制备的涂料交联固化温度低, 且无毒环保。但是由于 N-MAM 是一种水溶性单体, 在一般的单体与溶剂中溶解度较小, 常温下只有 2% 左右, 因此使用溶液接枝改性的方法只能将极少量的 N-MAM 引入到环氧树脂的分子上。

针对上述问题, 本文首先对环氧树脂进行水性化处理, 将之制备成乳液, 然后用 N-MAM 和其他

丙烯酸类单体在乳液环境下对环氧树脂进行接枝改性。与溶液丙烯酸接枝改性环氧树脂方法相比, 该法显著地降低了接枝改性的反应温度, 提高了改性树脂中 N-MAM 的含量, 由此增加了涂膜的交联固化程度, 改善了漆膜的物理机械性能。

1 实验部分

1.1 原材料

环氧树脂 E-20, 岳阳石油化工总厂; 甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、苯乙烯、乳酸, 分析纯, 天津福晨化学试剂厂; N-羟甲基丙烯酰胺(N-MAM), 化学纯, 天津化学试剂研究所; 二乙醇胺, 分析纯, 北京新光化学试剂厂; 过硫酸铵(APS), 偶氮二异庚腈(ABVN), 分析纯, 北京化学试剂三厂。

1.2 分析测试

红外光谱(FT-IR)分析: 采用德国 Bruker 公司 TENSOR37 型傅里叶变换红外光谱仪分析, 分辨率 2 cm^{-1} 。

差示扫描量热(DSC)分析: 采用德国 Netzsch 公司 204F1 型差示扫描量热仪分析, 升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

交联度的测定: 将所得树脂均匀涂片, 在一定温度下烘烤数 min, 用一干净铁片刮下固化后漆膜, 称重 m_1 , 然后以丙酮为溶剂, 用索氏抽提器萃取 6 h 后取出, 烘干溶剂, 再次称重 m_2 。交联度为 m_2/m_1 。

乳液粒径及电位的测定: 将乳液充分稀释, 超声分散后注入样品池中, 利用英国 Malvern 公司 Nano-

收稿日期: 2009-02-05

基金项目: 北京市自然科学基金(2092023)

第一作者: 女, 1983 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: Lixy@mail.buct.edu.cn

ZS 纳米粒径及电位分析仪测定其粒径大小、分布系数及 Zeta 电位。

乳液粒子形态的表征: 将制得的乳液用去离子水稀释后超声分散, 滴在铜网上, 干燥后用日本日立公司 H-800 型透射电镜 (TEM) 观察粒子形态。

漆膜外观的表征: 将固化后的漆膜裁成 8 mm × 8 mm 左右的正方形, 利用日本日立公司 S-4700 型扫描电镜 (SEM) 观察漆膜外观。

乳液黏度测定: 利用 Sheen 公司 Krebs viscometer 480 型旋转式智能数显黏度计。

铅笔硬度测定: 按 GB/T6739—1996 进行。

固体含量测定: 按 GB/T1725—1979(1989) 进行。

电导率测定: 按 HG2-1047—1977 进行。

耐冲击性测定: 按 GB/T1732—1993 进行。

附着力测定: 按 GB/T1720—1979(1989) 进行。

1.3 涂料的制备

1.3.1 基本配方

表 1 是在大量实验基础上得到的一个典型基本配方。

表 1 基体树脂基本配方

Table 1 Basic formulation of the matrix resin

原料	$w/\%$
E-20	70
甲基丙烯酸甲酯	2~5
丙烯酸丁酯	9~12
苯乙烯	3~6
N-羟甲基丙烯酰胺	8~11

1.3.2 合成工艺

(1) 水性环氧乳液的合成

在装有搅拌器、冷凝器、滴液漏斗、温度计、氮气导入管的 500 mL 四口玻璃反应瓶中, 依次加入环氧树脂、乙二醇丁醚, 搅拌至环氧树脂完全溶解后, 升温至 $(90 \pm 2)^\circ\text{C}$, 并在 1 h 内滴加二乙醇胺, 然后升温至 $(100 \pm 2)^\circ\text{C}$ 保温反应 3 h, 使环氧树脂充分开环, 取样测定产物的环氧值。

降温至 80°C 左右, 滴加乳酸中和, 搅拌 1 h, 加入去离子水分散, 制得水性环氧乳液。

(2) 乳液接枝改性

将甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、苯乙烯、N-羟甲基丙烯酰胺的混合物一次性加到反应体系中, 搅拌 4 h, 使单体充分溶胀到水性环氧胶束中, 在 N_2 保

护下升温至 70°C 后, 加入引发剂 APS 和 ABVN, 然后升温至 $80 \sim 85^\circ\text{C}$ 保温 3~4 h, 制得固含量为 20%~30% 的阴极电泳涂料。

(3) 漆膜的制备

用去离子水调节制得的阴极电泳涂料固含量到 20% 左右, 于 $28 \sim 30^\circ\text{C}$ 下, 电泳时间 120~150 s 的涂装条件下, 在马口铁试片上使用上述制备的阴极电泳涂料进行电泳涂装。涂装完成后, 在设定温度下烘烤 30 min。

2 结果与讨论

2.1 聚合方法的比较

本文采用乳液聚合法制备自交联型丙烯酸改性环氧类阴极电泳涂料, 并与溶液聚合法制备进行了对比, 结果见表 2。

表 2 溶液聚合与乳液聚合法实验的结果对比

Table 2 Comparison between the results of solution polymerization and emulsion polymerization

聚合方法	溶剂	常温下 N-MAM 溶解度	反应温 度/ $^\circ\text{C}$	交联度/ %	铅笔 硬度
溶液	丙二醇甲醚醋 酸酯, 丙烯酸酯	<2%	>100	<20	2H
乳液	水	10%~15%	≤ 90	>70	3H

由表 2 可以看出, 采用乳液聚合法不仅反应温度更低, 而且可引入更多的 N-MAM, 漆膜的固化交联度提高至 70% 以上, 铅笔硬度也得到一定提高。这是由于 N-MAM 是一种水溶性单体, 在一般溶剂中溶解度很低, 采用溶液聚合的方法很难引入足够的 N-MAM, 导致其最后制备的漆膜的交联密度低, 物理机械性能较差。而采用乳液聚合法时, 体系中大部分是水, N-MAM 的溶解度可大大增加, 又由于环氧树脂醚键邻位碳原子上的 H 原子和叔碳原子上的 H 原子相对而言较活泼, 在引发剂作用下可形成自由基^[10], 引发大量的 N-MAM 与其他丙烯酸类单体的接枝聚合反应, 最终形成自交联型丙烯酸改性环氧类阴极电泳涂料, 使得漆膜的交联度和物理机械性能得以提高。

2.2 N-MAM 用量对漆膜交联度的影响

在其他单体及其用量固定的情况下, 研究了 N-羟甲基丙烯酰胺用量对体系的影响, 结果如图 1。

很明显, 随着 N-MAM 用量的增加, 体系交联度呈上升趋势。但是, 当 N-MAM 质量分数超过

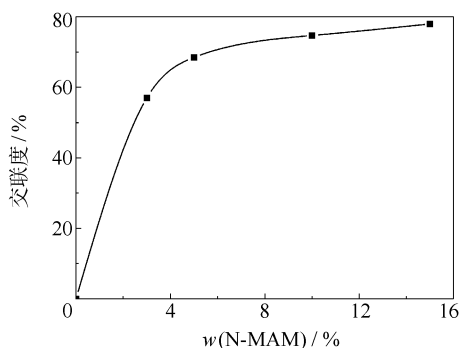


图 1 N-MAM 用量对交联度的影响

Fig. 1 The effect of different dosage of N-MAM on the degree of cross-linking

10%后,交联度不再明显增大,而且同时发现,如果 N-MAM 用量过大,则会导致乳液黏度增大,电泳时气泡不易排出,漆膜不平整且易黄变的现象,因此最好将 N-MAM 的质量分数控制在 10% 左右。

2.3 电泳漆乳胶粒表征

在电泳过程中,乳液粒径对漆膜的外观有较大影响,粒径过小,漆膜厚度不易增加;粒径过大,则形成的漆膜不够致密,影响平整性。图 2 为制得的乳液粒子的 TEM 照片,可见乳液粒子呈球形,大小分布较为均匀。

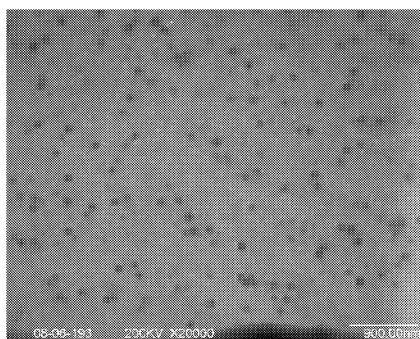


图 2 乳液粒子的 TEM 照片

Fig. 2 TEM micrograph of latex particles

图 3 为用纳米粒径及电位分析仪测定所制得的乳液的粒径分布图,可见乳胶粒子呈单峰分布,分布系数为 0.186,粒径大小为 101.3 nm, Zeta 电位为 +53.1 mV,说明此乳液有很好的稳定性。

2.4 漆膜表征及性能评价

2.4.1 红外光谱分析

用丙烯酸酯类单体改性前后的乳液分别进行电泳涂装,将固化后的漆膜用干净铁片刮下,分别进行红外检测。

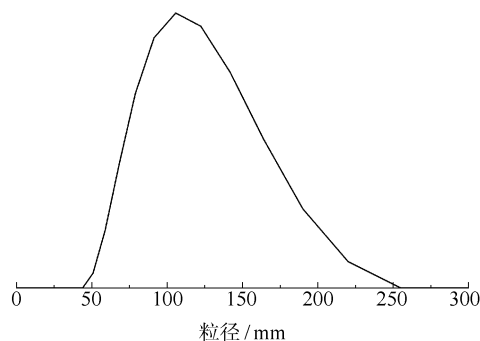


图 3 乳胶粒子的粒径分布图

Fig. 3 Diameter distribution of latex particles

从图 4 可以看出,与改性前相比,改性后的漆膜在 1735 cm^{-1} 处出现一个 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰,这是接枝过程中的丙烯酸酯所提供的,说明接枝反应发生,生成了丙烯酸酯类单体改性的阳离子型环氧树脂,最终沉积在阴极板上。

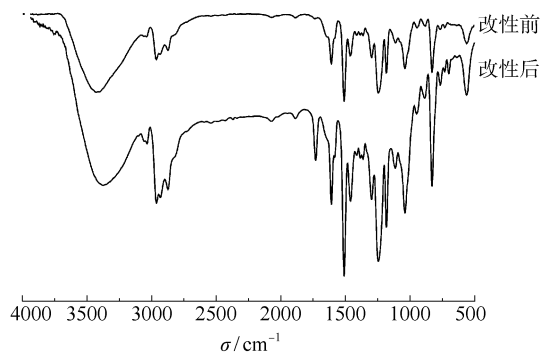


图 4 接枝改性前后的电泳漆膜的 FT-IR 谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of electrophoretic films before and after modification

2.4.2 DSC 分析与固化温度的确定

将丙烯酸酯类单体改性前后的电泳涂膜分别进行 DSC 测试,升温速率均为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。结果如图 5。由图 5 可以看出,改性前的 DSC 曲线明显没有放热峰出现,说明改性前的涂膜在升温过程中没有交联反应发生。而改性后的曲线在 $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始出现一个放热峰, $96\text{ }^{\circ}\text{C}$ 附近达到峰值,在 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右结束。这是体系中的 N-MAM 与羟基反应时的放热,说明漆膜发生了自交联反应。

将漆膜在不同温度下固化 30 min 后,采用 DSC 测试其放热量,以确定漆膜最低固化温度。结果见图 6。从图 6 可知,漆膜在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 固化后仍有一个较明显的放热峰,说明漆膜交联固化不完全; $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 固化后,漆膜仍有放热,只是其放热峰比 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时小很

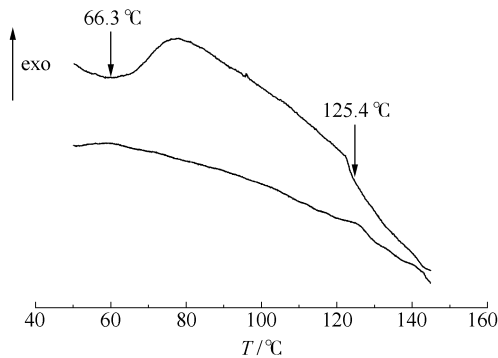


图 5 改性前后的电泳漆膜的 DSC 图

Fig. 5 DSC traces of electrophoretic films before and after modification

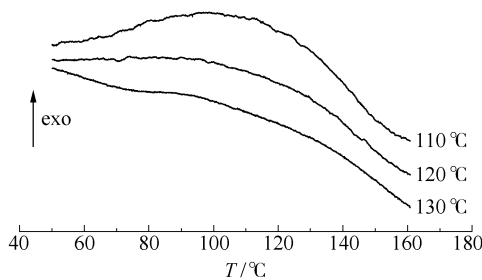


图 6 不同温度固化漆膜的 DSC 图

Fig. 6 DSC traces of films with different curing temperatures

多;而 130 °C 固化后,漆膜的 DSC 图上已观察不到明显的放热峰。上述现象说明,随着固化温度的升高,漆膜的交联固化程度趋于完全,在 130 °C、30 min 的固化条件,可以保证其交联固化反应基本完成。

2.4.3 漆膜性能

图 7 为电泳漆膜的 SEM 照片,从图 7 可以看出制得的漆膜表面均匀、致密、光滑,缺陷少。

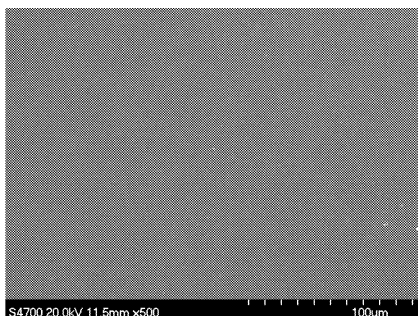


图 7 电泳漆膜的 SEM 照片

Fig. 7 SEM micrograph of the electrophoretic film

表 3 是制备的漆膜的基本物理机械性能。从表 3 可以看到,本文制备的阴极电泳涂料,由于在树脂结构中引进了更多的自交联单体,因此漆膜的综合

性能优良,基本可以满足实际使用的需要。

表 3 电泳漆膜性能指标

Table 3 Performance of electrophoretic film

测试项目	测试结果
外观	基本平整光滑
附着力/级	1
铅笔硬度/H	3
抗冲击/cm	>50
交联度/%	>70
加热减量/%	≤3
稳定性/月	>6

3 结 论

(1)与传统的溶液接枝改性方法相比,乳液聚合制备阴极电泳涂料,可在低于 90 °C 的低温下反应,将丙烯酸类单体加入到改性的环氧树脂乳液中进行接枝共聚,N-MAM 单体的质量分数可提高至 10%。

(2)此涂料可在 130 °C 左右的低温下自交联固化,漆膜的综合性能优良。

参考文献:

[1] 刘宪文. 电泳涂料与涂装[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
Liu X W. Electrodeposition paint and finishing[M]. Beijing: Chemical Industry Press,2007. (in Chinese)

[2] Schwarte S, Wegner E, Angermuller H. Method of producing multilayer color and/or effect paint systems utilizing self-crosslinking graft copolymers of polyurethane: US, 7198824[P]. 2007-04-03.

[3] Klein K, Hoenig H, Pampouchidis G, et al. Concentrate suitable for the preparation of cathodic electrodeposition coating compositions:US,6398934[P]. 2002-06-04.

[4] Douglas A W, Zeno W W J. Blocked isocyanates III Part B: Uses and applications of blocked isocyanates [J]. Progress in Organic Coatings, 2001,41: 1-83.

[5] Roland F, Brigitte B, Franz K. Process for the preparation of formulations comprising bismuth salts, and their use as catalyst component in cathodic electrodeposition coating materials:US,5936013[P]. 1999-08-10.

[6] 苏桂明,王宇非,马丽. 新型环保型阴极电泳漆的研制[J]. 现代涂料与涂装,2007,10(7):19-21.
Su G M, Wang Y F, Ma L. Development of new environmentally friendly cathodic electrophoresis paint [J].

- Modern Paint & Finishing, 2007, 10(7):19-21. (in Chinese)
- [7] 周子鹤,涂伟萍,陈焕钦.高装饰性自交联丙烯酸阴极电泳涂料的合成[J].材料保护,2001,34(1):26-27.
Zhou Z H, Tu W P, Chen H Q. Synthesis of self-crosslinking acrylic acid cathodic electrophoretic paint[J]. Materials Protection, 2001, 34(1):26-27. (in Chinese)
- [8] 农云军,周子鹤,涂伟萍,等.丙烯酸环氧自交联阴极电泳涂料的研制[J].涂料工业,2001(6):4-6.
Nong Y J, Zhou Z H, Tu W P, et al. Development of self-crosslinking acrylic epoxy cathodic electrodeposition coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2001(6):4-6. (in Chinese)
- [9] 王民信,王丽君.汽车涂料[M].北京:化学工业出版社,2005.
Wang M X, Wang L J. Automotive coatings[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. (in Chinese)
- [10] James T K W, Alan T. Water-based epoxy-acrylic graft copolymer[J]. Progress in Organic Coatings, 1993, 21(4):371-385.

Preparation and properties of low temperature curable cathodic electrodeposition coatings

LI Jie WANG HaiQiao LI XiaoYu

(Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Novel cathodic electrodeposition (CED) coatings, which were self-curable without using any external/additional cross-linking agent, have been developed from a modified epoxy resin emulsion grafted from N-hydroxymethyl acrylamide (N-MAM) and acrylic monomers through emulsion polymerization. The resin structure has been characterized by FT-IR, DSC and SEM. The effects of varying the dosage of self-crosslinking monomer N-MAM on the properties of the coating were investigated. The results showed that self-curing of the cathodically deposited films could be effected at a low temperature of 130 °C in 30 min. The reaction temperature can be reduced significantly to lower than 90 °C and the mass fraction of N-MAM in the modified resin can be increased to 10%. Thus, the cross-linking degree of the coating can be increased and the physical and mechanical properties of the film improved compared to films prepared by traditional solution grafting techniques.

Key words: epoxy resin; self-crosslinking; emulsion polymerization; low temperature curing; cathodic coatings