

无醇醚类溶剂高厚膜型阴极环氧电泳乳液的研制

梁卫南

(广东科力德新材料有限公司, 广东 顺德 528322)

摘要: 开发了一种能满足一次电泳涂膜厚度达 40 μm 以上的无醇醚类溶剂高厚膜型阴极环氧电泳乳液。该乳液通过合成线性交联剂、改性环氧树脂以及添加非反应型增塑剂等制备而成。结果表明:该产品电泳涂膜达到 40 μm 甚至 50 μm 时,也能保持良好的流平外观。

关键词: 高厚膜; 无醇醚类溶剂; 电泳涂料

中图分类号: TQ633

文献标志码: A

文章编号: 1007-9548(2024)11-0022-03

Preparation of High Thickness Cathodic Epoxy Electrophoretic Lotion without Alcohol Ether Solvents

LIANG Wei-nan

(Guangdong Kelide New Material Co., Ltd., Shunde 528322, Guangdong, China)

Abstract: The high thickness cathodic epoxy electrophoretic lotion without alcohol ether solvent developed for the coating thickness of one time electrophoresis is more than 40 microns. The lotion is prepared by synthesizing linear crosslinking agent, modifying epoxy resin and adding non reactive plasticizer. The experimental results indicate that the electrophoretic coating of the product can reach 40 microns or even 50 microns, and the electrophoretic coating can maintain a good leveling appearance.

Key words: high thickness film; no alcohol ether solvents; electrophoretic coating

0 引言

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,该体系中挥发性有机物(VOC)和有害空气污染物(HAP)含量低,对环境污染小,属绿色环保涂料;是一种以水为溶剂的涂料,基本不含有有机溶剂;对于形状复杂的器件,经过电泳,也能得到致密均匀的涂层。电泳涂料由于其优异的产品特性、环保符合国家政策的优势,是国家政府重视和支持的节能减排项目,利国利企利民;其高漆利用率带来的高综合性价比,在汽车以外行业的应用拓展最为明显。近年来,汽车零部件领域对电泳涂层的膜厚需求为高膜厚,普通膜厚型的阴极电泳涂料膜厚难达到要求,因此市场需要高厚膜型的阴极电泳涂料。这种

涂料主要是依靠具有不同玻璃化温度的数种树脂相配合,并添加高沸点的助溶剂等制成^[1]。由于电泳涂料制备中需要添加溶剂,除了亲水性溶剂之外,需要添加疏水性溶剂,即成膜助剂^[2]。如成膜助剂添加量过多,会导致涂装电压降低,并且在膜厚大于 40 μm 时会产生电解性气孔或橘皮等涂膜异常现象。

本文以六亚甲基二异氰酸酯、三羟甲基丙烷、乙二醇丁醚合成的线性交联剂与聚酰胺改性的环氧树脂热拼后引入非反应型增塑剂,最后通过自乳化工艺来制备成无醇醚类溶剂高膜厚型阴极环氧电泳乳液。该乳液与广东科力德新材料有限公司生产的黑浆配制电泳涂料工作液,使用 HG/T 3334—2012《电泳涂料通用试验方法》来测试和评价该电泳涂料的膜厚、外观流平、涂膜性能等指标。

1 试验部分

1.1 试验原材料

六亚甲基二异氰酸酯(HDI):科思创聚合物(中

收稿日期: 2023-10-27

作者简介: 梁卫南(1985—),男,本科,工程师,主要从事阴极环氧电泳涂料的研发工作。E-mail: liangweinan@batf.com。

国)有限公司;三羟甲基丙烷(TMP):中国石油天然气股份有限公司;乙二醇丁醚(BCS)、甲基异丁基酮(MIBK):日本三井化学株式会社;二月桂酸二丁基锡(DBTL):上海阿拉丁生化科技股份有限公司;双酚A(BPA):上海中石化三井化工有限公司;E51环氧树脂:工业级,宏昌电子材料股份有限公司;N,N-二甲基苄胺(BDMA):上海博昀新材料有限公司;二乙醇胺(DEA)、PPG4000聚醚多元醇:美国陶氏化学;聚酰胺树脂(Sunmide 315):赢创工业集团;非反应型增塑剂(XY1224):安徽新远科技股份有限公司;乙酸:上海华谊(集团)公司;CS9200黑浆、去离子水:广东科力德新材料有限公司;以上原材料均为工业级。

1.2 线性交联剂的制备

在通入N₂的1 L四口烧瓶中添加168.2 g HDI、33 g MIBK、0.2 g DBTL,开启搅拌让上述物料混合均匀。启动升温系统让物料温度保持在50~55℃,分多次少量加入40 g TMP,加完后将物料在60~70℃保温1~2 h。保温结束后加入82.8 g BCS,在(70±2)℃保温2~4 h。每隔0.5 h检测—NCO基含量,直到检测不到—NCO基为反应完全,冷却至60℃以下出料,制得线性交联剂,备用。

1.3 聚酰胺改性环氧树脂的制备

在通入N₂的1 L四口烧瓶中添加100 g环氧当量为188的E51和40 g BPA,开启搅拌让上述物料混合均匀。启动升温系统让物料温度保持在120℃,然后加入0.05 g BDMA,在140~150℃保温4~6 h,得到一种环氧当量为600~900的聚环氧化合物。然后启动降温系统,同时添加100 g MIBK,将物料冷却至70~80℃后,再添加10 g DEA,在90~100℃下反应2 h。反应完成后将上述混合物料冷却至70~80℃以下,加入50 g Sunmide 315,在90~100℃反应2 h。反应结束后将上述混合物料冷却至90℃以下,加入100 g线性交联剂、3 g PPG4000和15 g XY1224,在70~80℃保温30 min,并冷却到60℃以下,即可制得聚酰胺改性环氧树脂,备用。

1.4 乳液的制备

将5 g醋酸加入上述制得的聚酰胺改性环氧树脂中,使用分散机进行高速混合搅拌,使其进行充分的中和。每隔30 min,将400 g去离子水分3个阶段添加到上述混合物料中,并在添加过程中使用冷却水进行降温处理。最终得到的无醇醚类溶剂高膜厚型阴极环氧电泳乳液,其温度需控制在20℃以下。

1.5 工作液的配制

将去离子水(电导率控制<10 μS/cm,温度控制35℃以下)投入槽体后加入乳液,开启主循环系统和恒温

系统,再加入已经确定质量的CS9200黑浆,熟化48 h后即可进行电泳涂装。

工作液配制15%固体分的配方见表1。

表1 阴极电泳涂料工作液的配方

组成	质量分数/%
去离子水	58.34
乳液	33.33
CS9200黑浆	8.33
合计	100.00

1.6 中控检测与性能测试

异氰酸酯含量以二正丁胺法测试^[9];环氧当量按照GB/T 1677进行测试;按照HG/T 3334进行电泳涂膜样板制备以及工作液性能检测。

2 结果与讨论

2.1 涂膜厚度(ED曲线)分析

阴极环氧电泳涂料在涂装过程中,电压越高、泳涂时间越长,则电沉积速度越快,电泳涂膜就越厚。但如电压过高,电解反应也随之加剧,当膜厚>40 μm时,涂膜含水量也相应增多,电泳涂膜固化后就会出现涂膜不均、橘皮等现象;电压过低,则电沉积速度较低,电解反应速度变慢,电泳涂膜变得薄而均匀。

无醇醚类溶剂高膜厚型阴极环氧电泳涂料在配套不同前处理转化膜的情况下的涂膜电压-时间-膜厚关系见表2~3。

表2 涂膜电压-时间-膜厚关系(时间为60 s)

项目	电压/V							
	50		100		150		200	
前处理转化膜	磷化	硅烷	磷化	硅烷	磷化	硅烷	磷化	硅烷
膜厚(熟化48 h)/μm	8	11	17	21	25	30	40	46
膜厚(熟化1 d)/μm	5	9	14	19	22	28	36	42

表3 涂膜电压-时间-膜厚关系(时间为180 s)

项目	电压/V							
	50		100		150		200	
前处理转化膜	磷化	硅烷	磷化	硅烷	磷化	硅烷	磷化	硅烷
膜厚(熟化48 h)/μm	10	13	18	25	36	40	47	58
膜厚(熟化1 d)/μm	8	12	16	23	33	39	44	55

由表2~3可以看出,无醇醚类溶剂高膜厚型阴极环氧电泳涂料配套不同的前处理转化膜在不同的电泳时间都表现出优异的上膜能力,即使膜厚达到50 μm,其电泳涂层也没出现击穿的情况。

2.2 涂膜流平外观分析

醇醚类溶剂的含量对阴极环氧电泳涂料的外观流平影响较大,如醇醚类溶剂在电泳涂料工作液中的含量偏低时,泳涂后的涂膜膜厚会偏薄,涂膜的树脂热固化时的流动性变差,导致涂膜表面粗糙,光泽下降并出现针孔;如醇醚类溶剂在电泳工作液中的含量偏高时,会导致电泳涂膜在涂装过程出现电渗变差,涂膜破坏,电压下降,泳涂后的涂膜厚度会增加,电泳涂膜固化后容易出现涂膜不均、橘皮等现象。

无醇醚类溶剂高膜厚型阴极环氧电泳涂料在不同涂膜厚度下的外观与流平情况见表4。

表4 涂膜外观流平情况

项目	膜厚/ μm			
	20	30	40	50
外观流平	平整、光滑	平整、光滑	平整、光滑	平整、轻微橘皮

从表4可以看出,无醇醚类溶剂高膜厚型阴极环氧电泳涂料的膜厚达到40 μm 以上也能具有很好的流平与外观,完全能满足汽车零部件领域对电泳涂层的高膜厚要求。

2.3 涂膜性能分析

无醇醚类溶剂高膜厚型阴极环氧电泳涂料的膜厚达到40 μm 时对其进行涂膜性能检测,其各项指标均符合要求,结果见表5。

表5 涂膜性能检测

项目	CS9200 电泳涂料	无醇醚类溶剂高膜厚 型阴极环氧电泳涂料	检验标准
外观	平整、光滑	平整、光滑	目测
膜厚/ μm	20	45	GB/T 13452
光泽/%	72	65	GB/T 9754
附着力/级	0	0	GB/T 9286
铅笔硬度	2H	H	GB/T 6793
耐冲击性/cm	50	50	GB/T 1732
柔韧性/mm	1	1	GB/T 1731
杯突/mm	9	7	GB/T 9753
耐碱性 (0.1 N NaOH)/h	72	72	GB/T 9274 甲法 A
耐酸性 (0.05 N H ₂ SO ₄)/h	72	72	GB/T 9274 甲法 A
耐盐雾性/h ^①	1 000	1 000	GB/T 1771 ASTM D 1654

注:①Bonder 标准磷化钢板,划叉处单边扩蚀 $\leq 2\text{ mm}$ 。

3 结语

本文开发的无醇醚类溶剂高膜厚型阴极环氧电泳

涂料用乳液主要由线性交联剂、聚酰胺改性环氧树脂、非反应型增塑剂(XY1224)构成。同时介绍了线性交联剂、聚酰胺改性环氧树脂及其乳液的制备方法,并对其涂膜厚度(ED曲线)、涂膜流平外观及涂膜性能进行分析研究。所制备的无醇醚类溶剂高膜厚型阴极环氧电泳涂料用乳液具有无醇醚类溶剂含量(VOC含量低)、涂膜厚度达40 μm 以上流平外观良好、涂膜性能指标均达到行业要求等优点。

参考文献:

[1] 柯跃虎,杨卓如.阴极电泳涂料的现状与发展趋势[J].电镀与涂饰,2003,22(1):48-50.
 [2] 方黎明,顾敏捷.新型成膜助剂乙二醇异辛醚在电泳涂料中的应用[J].中国涂料,2016,31(1):71-74.
 [3] 王学川,卢先博,强涛涛.聚氨酯预聚体中异氰酸酯基团含量的测定[J].西部皮革,2009,30(5):18-19. ◆

=====

(上接第9页)胺防腐涂层的制备与应用[J].涂料工业,2022,52(3):2-9.

[9] 宋彩雨,孙明明,张斌,等.聚氨酯丙烯酸酯的软/硬段比对紫外光固化胶黏剂性能的影响[J].中国胶黏剂,2020,29(4):196-202.
 [10] 韩旭东.紫外光固化涂料黄变影响因素及黄变度简易测试方法初探[J].中国涂料,2019,34(6):35-42.
 [11] 杨海冬,曲春艳,王德志,等.紫外光固化聚氨酯丙烯酸酯涂层的性能及应用研究[J].化学与黏合,2019,41(1):28-32.
 [12] 季磊,赵明昕,赵伟,等.紫外光固化丙烯酸阴极电泳涂料的制备[J].涂料工业,2020,50(6):14-19. ◆

=====

(上接第21页)

参考文献:

[1] 丁武斌,李芳.新型水性环氧固化剂的合成及其在水性环氧防腐涂料中的应用[J].上海涂料,2015(4):12-16.
 [2] 顾杰,王瑾,许亮,等.一种非离子型水性环氧树脂乳液的制备及防腐性能研究[J].电镀与涂饰,2019(12):591-598.
 [3] 周福根.国内外环氧树脂现状及需求预测[J].中国涂料,2000(2):44-48.
 [4] 穆锐,阎惠至,邓爱民.一种丙烯酸改性乳化环氧树脂的制备与研究[J].化学与黏合,2008(1):62-64.
 [5] 刘雷,杨建军,曹忠富,等.水性环氧树脂防腐涂料的改性研究进展[J].涂层与防护,2020(8):36-40. ◆