

# 耐油缩孔阴极电泳涂料的研制

邱伟, 丁月, 张静元

(西南技术工程研究所, 重庆 400039)

**摘要:** **目的** 研制耐油缩孔电泳涂料。**方法** 制备一种可低温解封的封闭异氰酸酯, 将其与常规交联剂复配构架阶梯固化体系, 研究不同复配比例对漆膜外观、刀片刃部漆膜厚度、耐油缩孔性能、耐盐雾性能等的影响。**结果** 低温交联剂添加量为阳离子树脂总质量的 1.0% ~ 1.5% 时, 阴极电泳漆膜外观良好, 耐油缩孔及耐盐雾性能优良。添加量为 1.5% 时, 漆膜无油缩孔出现, 耐盐雾可达 1032 h 以上, 耐锐边腐蚀可达 1 级。**结论** 适当添加低温交联剂可显著提高电泳漆膜的耐油缩孔性能。

**关键词:** 阴极电泳涂料; 交联剂; 油缩孔; 锐边腐蚀

中图分类号: TQ630.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-3660(2013)06-0106-03

## Preparation of Oil Shrinkage Cavity-resisting Cathodic Electrodeposition Coating

QIU Wei, DING Yue, ZHANG Jing-yuan

(Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China)

**ABSTRACT: Objective** The preparation of oil shrinkage cavity-resisting cathodic electrodeposition coating was introduced. **Methods** A blocked polyisocyanate with low deblocking temperature was prepared. It was quantitatively added as crosslinking agent for cathodic electrodeposition coatings. Then the oil shrinkage cavity-resisting performance, corrosion performance, and the appearance of coating film were investigated. **Results** The results showed that the suitable addition amount was 1.0% ~ 1.5% of the total cationic resin weight. The coating film had good appearance. The oil shrinkage cavity-resisting performance was excellent, and even no oil shrinkage cavity appeared when the addition amount was 1.5%. The salt spray resistance reached up to 1032 h and the sharp edge corrosion resistance achieved up to level 1. **Conclusion** Adding the appropriate low-temperature crosslinking agent can significantly improve the oil shrinkage cavity-resisting performance of electrophoretic paint film.

**KEY WORDS:** cathodic electrodeposition coatings; crosslinking agent; oil shrinkage cavity; Sharp edge corrosion

阴极电泳涂料具有高效、优质、安全、经济、环保等优势<sup>[1]</sup>, 在汽车、工程机械、电器、五金、军工等行业已得到了广泛应用。电泳涂装中, 漆膜缩孔弊病时有发生, 然而造成缩孔的因素也较多, 其中油导致漆膜缩孔的发生频次、影响程度、解决难度等, 都是其它因素不能比拟的。

目前, 有关消除油缩孔的研究主要集中在前处理除油<sup>[2-3]</sup>, 使用抗缩孔助剂、流平剂等特殊助剂方面<sup>[4-5]</sup>, 从电泳涂料本身配方设计出发解决油缩孔问题的报道却十分少见。虽然在前处理阶段完全除去油污染源, 可有效解决油缩孔问题, 但是在大规模自动化的工业生产中难以实现, 尤其是汽车车门等具有复杂

收稿日期: 2013-07-08; 修订日期: 2013-08-16

Received: 2013-07-08; Revised: 2013-08-16

作者简介: 邱伟(1970—), 男, 重庆人, 高级工程师, 主要从事水性涂料的研究工作。

**Biography:** QIU Wei(1970—), Male, from Chongqing, Senior engineering, Mainly engaged in research and development waterborne coatings.

夹缝的工件,夹缝内部油污在前处理阶段更是难以除尽。某些状况下,使用一些助剂确实能解决部分问题,但往往会伴随漆膜与基材附着力降低,甚至漆膜的防腐性能下降等负面影响出现。为更好地解决电泳涂装中漆膜油缩孔弊病,文中从电泳涂料本身配方设计着手,采用独特的交联剂阶梯解封固化的化学手段来达到耐油缩孔的目的。

1 实验

1.1 全封闭交联剂 A 合成

全封闭交联剂 A 的原料及配方见表 1。

表 1 交联剂 A 的原料及配方

Tab. 1 Raw materials and formulations of the cross-linking agent A

原料名称	规格	质量分数/%
甲苯二异氰酸酯(TDI)	工业级	45.54
三羟甲基丙烷(TMP)	工业级	11.69
甲基异丁基酮(MIBK)	工业级	20
甲乙酮肟	工业级	22.77

将 TDI 与一定量 MIBK 的置于四口烧瓶中,在 40 ~ 60 ℃ 下滴入用 MEBK 预先溶解好的 TMP,滴完后升温至 90 ~ 100 ℃,保温 2 h,降温至 60 ℃,再滴加甲乙酮肟,滴完后升温至 90 ~ 110 ℃,保温,直至红外光谱检测异氰酸酯基团特征峰消失为止。

1.2 阳离子树脂制备

阳离子树脂的原料配方见表 2。二苯甲烷二异氰酸酯(MDI)为液态改性工业品,其它原料未经说明均为工业品,实验用水均为去离子水。

表 2 阳离子树脂的原料及配方

Tab. 2 Raw materials and formulations of cationic resin

原料名称	规格	质量分数/%
双酚 A 环氧树脂 E15	工业级	14.45
二乙醇胺	工业级	1.44
聚酰胺 220#	工业级	7.20
丁酮	工业级	1.69
丙二醇甲醚	工业级	6.49
丁醇半封闭 TDI 交联剂	自制	4.24
全封闭交联剂 A	自制	0 ~ 2
2-乙基己醇全封闭 MDI	自制	6.06 ~ 8.06
甲酸(85%)	工业级	0.54
去离子水	自制	56.26

将环氧树脂在一定溶剂中加热至完全溶解后,降温至 80 ℃ 加入二乙醇胺,1 h 后加入 220# 聚酰胺,升温至 100 ℃ 保温 2 h,降温至 80 ℃ 加入半封闭 TDI 进行接枝,保温 2 h 后降温加酸中和,再按一定比例加入全

封闭交联剂 A 与 B 搅拌均匀,乳化成乳液待用。

1.3 槽液制备

将制得的乳液与 TE11-96 阴极电泳涂料灰浆按一定比例混合,制得固含量 15% (质量分数)、颜基比为 1/5 的电泳涂料槽液。

1.4 漆膜制备

槽液在 35 ℃ 熟化 12 h 后,控制温度 (30±2) ℃,电压 250 V,使用自制 75 mm×150 mm 磷化板在熟化好的槽液中进行电泳涂装 100 ~ 150 s,控制漆膜厚度为 (22±2) μm,165 ℃ 下固化 20 min。

2 结果与讨论

2.1 交联剂 A 加入量对漆膜外观及耐油缩孔能力的影响

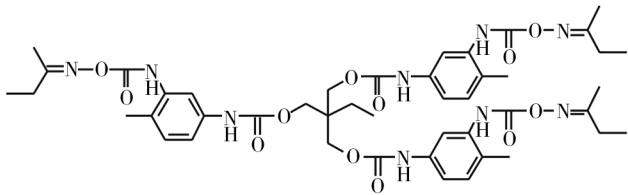
在电泳涂装中,缩孔是非常容易出现的漆膜弊病之一。基材前处理除油脱脂不良、槽液参数失调、烘干室灰尘、循环风带有油烟或者输送链条的润滑油都会引发漆膜缩孔弊病,特别是汽车涂装线的整车电泳工序,其车身结构复杂、缝隙较多,常常会出现油污清洗不良、沥液不净的现象,在管理过程中操作起来比较困难。这种情况下最有效的方式就是提高电泳漆本身的耐油污性能,达到抗缩孔的目的。

通常电泳涂料耐油缩孔性能测试只考察槽液受油污污染后漆膜的油缩孔状况,忽略了漆膜烘烤过程中工件夹缝油污随水共沸喷出或外部环境油污等造成缩孔的情况。因此,考察了槽液受油污污染后漆膜的耐缩孔性能,并按文献[6]方法考察了漆膜受夹缝油污污染情况下的耐缩孔性能。阳离子树脂配方中交联剂 A 添加量(以占阳离子树脂总质量的百分比计)与漆膜状态及耐缩孔性能见表 3,随着交联剂 A 加入量的逐步增加,漆膜流平性下降,耐油污能力迅速增加,当交联剂 A 添加量 ≥ 1.0% 时,漆膜已具有较好的耐油缩孔性能。从交联剂 A 的分子结构(如图 1 所示)可知,其为甲乙酮肟封闭的三官能团多异氰酸酯交联剂,而甲乙酮肟封闭异氰酸酯解封温度为 120 ℃<sup>[7]</sup>,大大低于电泳涂料中常用封闭异氰酸酯的解封温度。在漆膜烘烤固化前期,交联剂 A 即可快速解封参与交联反应,漆膜树脂分子量在一定程度上快速增加,从而起到控制漆膜流动状态的作用,在固化中后期则是 2-乙基己醇全封闭 MDI 与丁醇半封闭 TDI 解封来使漆膜固化完全。因此,随着交联剂 A 用量增大,固化前期解封的异氰酸酯增多,漆膜流平性下降,夹缝油污随水共沸喷出污染漆膜表面时,漆膜流动性大大减弱,使得耐油缩孔性尤其是耐夹缝油性性能逐步提高。采用这种交

联剂阶梯解封固化手段,调节交联剂 A 的加入量,可较容易调整漆膜固化时的流动状态,达到耐油缩孔目的,固化后期 2-乙基己醇与丁醇封闭的交联剂解封使漆膜形成网状高度交联结构,达到较好保护基材的作用。需要注意的是,交联剂 A 加入量过多时会造成漆膜树脂分子量增加过快而不能流平。

表 3 交联剂 A 添加量对漆膜外观及耐油缩孔性能的影响  
Tab.3 Effects of the amount of cross-linking agent A on the appearance and oil shrinkage cavity-resisting property of the coating

交联剂 A 添加量 /%	漆膜状态 (槽液 不含油)	槽液含油量及缩孔个数		夹缝油 实验缩 孔个数
		150 ppm	300 ppm	
0	平整光滑	>100	>100	>100
0.5	平整光滑	34	81	63
1.0	较平整光滑	0	2	3
1.5	轻微橘皮	0	0	0
2.0	有针孔	0	0	0





高低起伏走势很接近。这是由于小波函数中小波基光滑自然,没有特定的函数形式,它避免了因为拟合而引起的误差,克服了函数拟合等回归方法的不足。通过小波法评定出的表面粗糙度更为精确。

根据三维表面粗糙度评定参数的定义及数值算法(如式(17)所示),计算出了表面轮廓算术平均偏差 $S_a$ ,见表1。

$$S_a = \frac{1}{A} \iint_D |f_2(x,y)| dx dy = \frac{1}{mn} \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n |f_2(x_i,y_j)| \quad (17)$$

表1 连杆衬套表面粗糙度评定对比

Tab.1 Comparison of the surface roughness of connecting rod bushings

评定方法	高斯滤波	小波法
测量值 $S_a/\mu\text{m}$	15.5695	15.5695
评定计算值 $S_a/\mu\text{m}$	15.8349	15.7102
绝对误差/ $\mu\text{m}$	0.2654	0.1407
相对误差/%	1.7046	0.9037

从表1中的数据可以看出,对于三维表面轮廓的算术平均偏差 $S_a$ ,高斯滤波和小波法计算值与测量值的相对误差分别为1.7046%和0.9037%。二者的误差都不是很大,可信度较高,所以这两种方法都可以运用于连杆衬套的表面粗糙度评定,其中小波法的评定结果比高斯滤波的评定结果更接近真实值。

3 结论

连杆衬套表面形貌中包含了表面粗糙度、表面波纹理度、表面形位误差和多尺度成分等多种不同频率成分。高斯滤波是利用权函数与表面轮廓数据卷积,然后分离出衬套表面形貌中的低频部分,但是由于高斯滤波器权函数的影响,会产生边界效应,从而使评定的基准面在边缘部分出现失真现象,进而影响评定结果。小波法引入了表面形貌的多尺度特性分析,通过小波

的分解和重构原理,提取小波基准面和表面的粗糙度。通过实例对比分析,这两种方法在衬套表面粗糙度的评定中都较为精确,适用于工程实际。其中小波法由于其独特的特性,在时域和频域上具有良好的局部化特性,可以聚焦到表面轮廓的任意细节,用于连杆衬套表面粗糙度的评定中具有更高的精确性。

参考文献

[1] 张耕培,崔长彩.小波滤波在表面形貌评定和分析中的应用[J].华侨大学学报,2010,31(2):141—144.  
ZHANG Geng-pei, CUI Chang-cai. Surface Morphology Evaluation and Analysis Based on Wavelet Filtering[J]. Journal of Huaqiao University, 2010, 31(2): 141—144.

[2] 陈庆虎,李柱.表面粗糙度提取的小波频谱法[J].机械工程学报,1999,35(3):41—43.  
CHEN Qing-hu, LI Zhu. Method of Wavelet for Picking up Surface Roughness[J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 1999, 35(3): 41—43.

[3] 曾文涵,高咏生,谢铁邦,等.三维表面粗糙度高斯滤波快速算法[J].计量学报,2003,24(1):10—13.  
ZENG Wen-han, GAO Yong-sheng, XIE Tie-bang, et al. A Fast Gauss Filtering Algorithm for 3D Surface Roughness[J]. Acta Metrologica Sinica, 2003, 24(1): 10—13.

[4] JIANG X Q, BLUNT L, STOUT K J. Three-dimensional Surface Characterization for Orthopaedic Joint Prostheses[J]. Journal of Engineering in Medicine, 1999, 213: 49—68.

[5] 唐焱,刘栋,侯原亮,等.基于MATLAB GUI的表面粗糙度评定算法的实现[J].机械设计与研究,2012,28(5):52—55.  
TANG Yan, LIU Dong, HOU Yuan-liang, et al. Realizing the Evaluation Algorithm of Surface Roughness Based on MATLAB GUI[J]. Machine Design and Research, 2002, 28(5): 52—55.

(上接第108页)

[3] 刘维民.汽车阴极电泳漆膜缩孔的消除[J].涂料工业,1998,12:24—25.  
LIU Wei-min. Eliminating Craters of Ced Paint Film for Automobile[J]. Paint & Coatings Industry, 1998, 12: 24—25.

[4] YAMOTO S, SUDA K, MURASE K. Crater Inhibiting Method and Crater Inhibiting Agent for Cationic Electrodeposition Coating Composition; US, 6881313[P]. 2005-04-19.

[5] GAM A, MI T. Anticrater Agent for Electrocoat Composition; US, 20120175261[P]. 2012-07-12.

[6] TRINKLEIN D W, MICH R. Method to Evaluate Sheet Metal Lubricants Cratering Potential on Metal Primer; US, 4663007[P]. 1987-05-05.

[7] WICKS D A, WICKS Jr Z W. Blocked Isocyanates III: Part A. Mechanisms and Chemistry[J]. Progress in Organic Coatings, 1999, 36: 148—172.