

# 自愈合微胶囊在电泳涂料中的应用

陈豪杰, 刘薇薇, 柳昀, 林海莲, 苏献兰, 黄磊

(浩力森涂料(上海)有限公司, 上海 201802)

**摘要:** **目的** 提高阴极电泳涂料漆膜在受到外力损伤时的自愈合能力。**方法** 采用原位聚合法, 以 KH-550 改性环氧树脂为囊芯, 以密胺树脂添加脲醛树脂为囊壁, 形成耐化学性好和粒径小的微胶囊, 并加入到阴极电泳涂料中, 从而增加漆膜在受到外力损伤后的自愈合能力。通过偏光显微镜、SEM 对微胶囊的粒径和形貌进行了表征, 通过铅笔硬度测试、附着力测试、粗糙度测试、耐盐雾试验, 分别评价了电泳漆膜的硬度、附着力、粗糙度、漆膜耐蚀性。**结果** 在阴极电泳涂料中加入微胶囊后, 槽液性能指标未受影响, 漆膜物理机械性能基本未受影响, 粗糙度由 0.174 变为 0.201, 标准磷化板在 1000 h 的 NSS 后, 划叉处明显要好于普通漆膜的防腐性。**结论** 以 KH-550 改性环氧树脂为囊芯, 以密胺树脂添加脲醛树脂为囊壁的微胶囊, 加入阴极电泳涂料后, 有效提高了漆膜在受到外力损伤后的自愈合能力。

**关键词:** 改性环氧树脂; 脲醛树脂; 密胺树脂; 微胶囊; 电泳涂料; 自愈合

**中图分类号:** TU56+1.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)04-0114-05

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.04.019

## Application of Microcapsule as Self-healing Materials in Electrophoretic Coating

CHEN Hao-jie, LIU Wei-wei, LIU Yun, LIN Hai-lian, SU Xian-lan, HUANG Lei

(Haolisen Coating (Shanghai) Co., Ltd, Shanghai 201802, China)

**ABSTRACT:** The work aims to improve the self-healing capability of cathodic electrophoretic coating subject to external damage. Microcapsules were prepared with melamine resin containing urea formaldehyde resin as shell material, and modified epoxy resin (KH-550) as core material by virtue of in situ polymerization. The microcapsules of good tolerance and small grain size were formed and added to the cathodic electrophoretic coating, so as to increase self-healing capability of the coating. The particle size and morphology of the microcapsules were characterized by means of polarizing microscope (PM) and scanning electron microscope (SEM). Hardness, adhesion, roughness and corrosion resistance of coating were evaluated by virtue of pencil hardness test, adhesion test, roughness test and salt spray test. The performance indices of bath solution as well as physical and mechanical properties of the coating were not affected when microcapsules were added to the cathodic electrophoretic coating. Roughness of the coating increased from 0.174 to 0.201, corrosion resistance at the cross was better than that of ordinary paint film after NSS 1000 h test on standard phosphating plate. Self healing ability of the coating subject to external damage can be increased effectively provided that cathodic electrophoretic coating is added to microcapsules prepared with melamine resin containing urea formaldehyde resin as shell material and modified epoxy resin (KH-550) as core material.

收稿日期: 2016-08-17; 修订日期: 2017-02-23

Received: 2016-08-17; Revised: 2017-02-23

作者简介: 陈豪杰 (1987—), 男, 硕士, 工程师, 主要研究方向为功能性高分子材料。

**Biography:** CHEN Hao-jie(1987—), Male, Master, Engineer, Research focus: functional polymer materials.

通讯作者: 刘薇薇 (1983—), 女, 高工, 主要研究方向为功能性高分子材料、高分子纳米复合材料的改性研究及应用。

**Corresponding author:** LIU Wei-wei, (1983—), Female, Senior engineer, Research focus: research and application of functional polymer materials and polymer nanocomposites.

**KEY WORDS:** modified epoxy resin; melamine resin; urea formaldehyde resin; microcapsules; electrophoretic coating; self-healing capability

近年来,国内对环境保护越来越重视。为顺应市场需求,在涂饰涂装方面,水性涂料得到了快速发展,尤其是性能优越的电泳漆。电泳漆(又称电泳涂料)包括阳极电泳涂料和阴极电泳涂料。在 20 世纪 60 年代,由英国卜内门公司和里兰公司共同研究出了一种阳极电泳涂料,作为汽车底漆,首先在福特公司投产,实现工业化应用<sup>[1]</sup>。阴极电泳涂料是 20 世纪 70 年代中期发展起来的一种防腐蚀涂层,相比阳极电泳涂料,在泳透力及防腐性方面具有更优异的性能,并得到工业化应用,它具有低 VOC、环境污染小、安全、利用率高、自动化程度高的特点。阴极电泳涂料不但应用在汽车行业中,还广泛地应用在其他行业中,如建筑材料、五金行业、家电行业等,都取得了令人满意的效果<sup>[2-5]</sup>。

随着工业的发展,不同行业对涂料的性能要求越来越高,对其防腐性能的要求也越来越高,这就需要对涂料配方进行不断地改进。在工件生产或使用过程中,不可避免地发生磕碰、划伤等问题,从而大大降低了涂料保护的功能,影响了漆膜的整体防腐性,所以需要增加漆膜的自愈合能力。自愈合智能材料由美国军方在 20 世纪 80 年代提出,并很快成为研究重点。自愈合应用于很多方面,比如自愈合抗氧化涂层、水泥基微裂缝自愈合、金属基自愈合等。目前普遍采用的有四种制备方法:热压焊接技术、可逆高交联聚合物自修复技术、液芯纤维自修复技术、微胶囊自愈合技术,其中以微胶囊原位聚合法最易实现工业化<sup>[6-9]</sup>。微胶囊是通过成膜材料包裹固、液或气而形成核壳结构的微粒,其中成膜物质称为囊壁,被包裹的物质称为囊芯<sup>[10]</sup>。微胶囊技术的优势在于,可以通过囊壁将囊芯包裹而与外界隔离,从而保护囊芯不被影响,在适当的条件下(如压力、加热、辐射)使囊壁破裂释放囊芯。微胶囊在复合材料中的应用,为微胶囊提供了广阔的应用前景。目前微胶囊主要的合成方法包括界面聚合法、原位聚合法、锐孔法、喷雾干燥法、空气悬浮法、沸腾床涂布法、离心挤压法、旋转悬挂分离法等<sup>[11-15]</sup>。

本文开创性地在电泳涂料中引入具有自愈合功能的微胶囊,以 KH-550 改性环氧树脂为囊芯,以密胺树脂添加脲醛树脂为囊壁,利用原位聚合法,合成耐化学性好和粒径小的微胶囊,然后结合电泳涂料的特性,在实验室成功地实现了自愈合电泳涂料的制备,使漆膜烘干后在受到损伤时能及时自我修复,有效提高了漆膜的整体防腐性。

## 1 试验

### 1.1 主要原料及试剂

基础环氧树脂 E51、双酚 A、KH-550、三聚氰胺、尿素、37%甲醛溶液、OP-10 乳化剂,均为工业级;三乙醇胺、氯化铵、氯化钠、稀盐酸,均为化学纯;阴极电泳涂料 OHT-835LB 乳液的半成品、OHT-835 色浆,浩力森涂料(上海)有限公司。

### 1.2 微胶囊及乳液的合成

#### 1.2.1 微胶囊的合成

在装有温度计、搅拌器和回流冷凝管的四口烧瓶中,依次加入配方量的基础环氧树脂 E51、双酚 A,升温扩链后,加入 KH-550,反应 2 h,反应温度为 120 ℃,然后真空干燥并密封保存。将规定量的三聚氰胺、尿素、37%甲醛和纯水加入四口烧瓶中,搅拌充分混合,用三乙醇胺调节 pH 值至 8.0~9.0,升温至 70 ℃,直至全部溶解,得到无色透明预聚体。然后降温至室温,在预聚体中加入一定量的氯化铵、间苯二酚、氯化钠和 OP-10 乳化剂,搅拌完全溶解后,用三乙醇胺调节 pH 值为 7.0,再加入 KH-550 改性的环氧树脂,在搅拌速率为 500 r/min 的条件下,乳化 1 h。最后用稀盐酸调至 pH 值为 3,并缓慢升温至 60 ℃,保温 2 h。反应结束后,洗涤、过滤、干燥,得到粉末状的微胶囊。

#### 1.2.2 乳液的合成

在装有温度计、搅拌器的四口烧瓶中,加入 OHT-835 的半成品及微胶囊粉末,在规定的温度下搅拌充分,然后加入中和剂乳化,及加入纯水稀释至规定固体份。

### 1.3 槽液的配制及涂膜的制备

将合成的乳液、OHT-835 色浆、纯水按规定比例混合,电泳槽液配制成 12%~16%的固体份。常温熟化 24 h 后,槽液升温至 28~35 ℃,按规定的电泳电压和电泳时间进行电泳。最后将试样放进 140~150 ℃烘箱,烘烤 20 min,进行测试。

## 2 结果及分析

### 2.1 微胶囊的表征

#### 2.1.1 微胶囊的粒径分布

使用 XP-213 偏光显微镜对合成的微胶囊的粒径

进行表征,如图 1 所示。由图 1 可以看出,微胶囊粒径分布在 5~10  $\mu\text{m}$  范围内,主要集中在 7~8  $\mu\text{m}$  范围内,相对比较均一。这说明使用密胺树脂添加脲醛树脂为囊壁,能合成出粒径相对比较小的微胶囊。由于电泳涂料漆膜比其他工艺的漆膜薄,一般都在 50  $\mu\text{m}$  以下,故小粒径是微胶囊能在电泳涂料中使用的首要条件,但同时要考虑囊壁所包裹囊芯起自愈作用的最小量,所以首先考虑一个粒径分布合适的微胶囊。

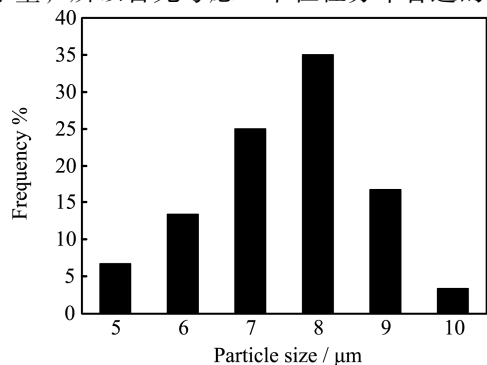


图 1 微胶囊的粒径分布

Fig.1 Sizes distribution of the microcapsules

### 2.1.2 微胶囊的表面形貌

将合成的微胶囊经过后处理干燥后,用电子扫描电镜 SEM 观察其粒径及外貌形态,如图 2 所示。从图 2 可以看出,合成的微胶囊外形比较光滑,形状比较规则,大小及分布均匀,微胶囊的成囊率比较高,粒径一般为 7~9  $\mu\text{m}$ ,与偏光显微镜测得的粒径分布相一致。

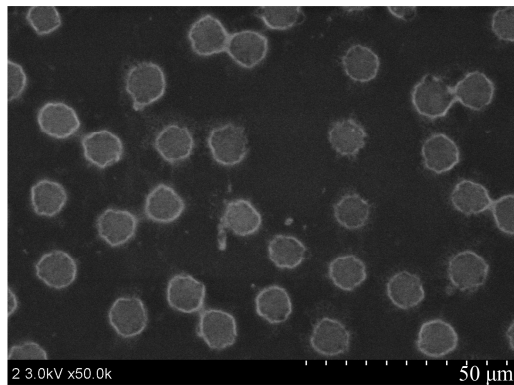


图 2 微胶囊的外貌形态

Fig.2 SEM of the microcapsules

## 2.2 微胶囊在电泳涂料中的应用

### 2.2.1 微胶囊对槽液指标的影响

由于微胶囊本身的特点,相当于作为一种填料加入到涂料中,又由于电泳涂料相对其他种类的涂料,在涂装方面具有自身的特殊性,故需要考虑其加入后对槽液性能的影响。由表 1 可知,随着微胶囊的加入量不断增加,从乳液质量的 5%到 15%,槽液指标 pH 值和电导率没有发生明显的变化,再溶性都比较低,和不加微胶囊的相比,没有受到影响,原因是微胶囊本身没有离子化,不带电,显中性,故对槽液指标影响不大。槽液的泳透力有上升的趋势,这可能与微胶囊的不导电性有关。随着微胶囊的加入,湿膜电阻不断增加,从而导致泳透力上升,此性能的提升有助于复杂工件内腔及遮蔽部位上膜。槽液循环稳定性对电泳涂料的使用有很大的影响,将直接决定电泳涂料的好坏,从结果来看,随着微胶囊的加入,槽液循环稳定性良好,并未受到明显的影响。

### 2.2.2 微胶囊对漆膜性能的影响

由表 2 可知,随着微胶囊加入量的增加,上膜能力会变差,漆膜由平整光滑变得稍微桔皮,这是由微胶囊本身的结构特征决定的。在热流动过程中,由于微胶囊结构有抑制漆膜热流动的作用,阻止漆膜流平,从而使漆膜变桔皮。从粗糙度数据也能看出,随着微胶囊的不断加入,当加入量达到 15%时,漆膜的粗糙度明显变大。微胶囊在电泳涂料的使用过程中,由于其粒径已达到微米级以上,所以要想达到光滑平整的漆膜外观,漆膜膜厚要求尽量做厚,至少在 25  $\mu\text{m}$  以上。

在物理机械性能方面,随着微胶囊加入量的增加,当加入量在 10% (含 10%) 以下时,对漆膜的硬度、杯突、附着力和耐冲击性都没有负面影响,而当加入量达到 15%时,硬度保持在 2H,冲击保持在 50 cm,附着力明显变差,由 0 级降为 1 级,杯突也有所下降,降至 8.00 mm,说明微胶囊过量会影响漆膜的附着力及延展性。若微胶囊的加入量过少,无法起自愈合的作用,故在不影响性能的情况下,微胶囊越多越好。从以上数据看,微胶囊的最佳加入量为 10%。

表 1 微胶囊不同加入量的槽液指标

Tab.1 Influence of microcapsules in the bath and the paint film performance

Simples	Resin/g	Pigment/g	Water/g	Microcapsules/g	pH	Conductivity/ ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	Solid content/%	Re-solubility/ %	Throwing power /% <sup>[a]</sup>	Stability of the bath (one month)
1	340.0	85.0	575.0	0	6.01	1011	15.0	5.2	55.20	OK
2	340.0	85.0	575.0	17	6.01	1051	15.1	4.7	60.71	OK
3	340.0	85.0	575.0	34	5.99	1040	15.1	4.4	65.00	OK
4	340.0	85.0	575.0	51	6.03	1065	15.1	5.0	67.19	OK

Noted: [a] Four gold box throwing power test.

表 2 微胶囊不同加入量的漆膜性能  
Tab.2 Influence of microcapsules in the paint film performance

Simples	Electrodeposi- tion condition	Appearance	Thickness /μm	Hardness	Roughness /μm	Cupping value/mm	Stickiness	Impact/cm
1	150 V/30 s	smooth	27	2H	0.174	9.01	0	50
2	150 V/30 s	smooth	26	2H	0.180	8.98	0	50
3	170 V/30 s	no smooth	27	2H	0.185	9.02	0	50
4	180 V/30 s	no smooth	28	2H	0.201	8.00	1	50

2.2.3 微胶囊的加入对耐腐蚀性的影响

加入微胶囊的主要目的是使受损伤的漆膜可以自愈合，从而提高漆膜整体的防腐性。本文所研究的微胶囊包裹的囊芯是 KH-550 改性环氧树脂，当漆膜受外力出现裂缝或破损时，流出的囊芯在环境氧气及水汽共同作用下，发生水解反应，然后和底材发生作用力，从而产生了自愈合的效果，保护底材不被侵蚀。图 3a 和 b 分别为未加微胶囊和加了微胶囊（乳液量的 10%）后的盐雾板，板材为标准磷化板，图 3c 和 d 分别为图 3a 和 b 经过刮除锈斑、酒精擦拭后的板面。结果显示：经过 1000 h 的 NSS 测试后（1000 h 对于 OHT-835 产品是破坏性测试，目的是更好地验证加入微胶囊后的效果），发现未加微胶囊的漆膜在划叉处的腐蚀特别厉害，单边腐蚀宽度>2 mm，而加了微胶囊的漆膜在划叉处的耐腐蚀性明显变好，单边腐蚀宽度<1.5 mm，且二次附着力比较好。说明加入微胶囊后，能有效地提高漆膜的自愈合作用，从而提高了整体防腐性。

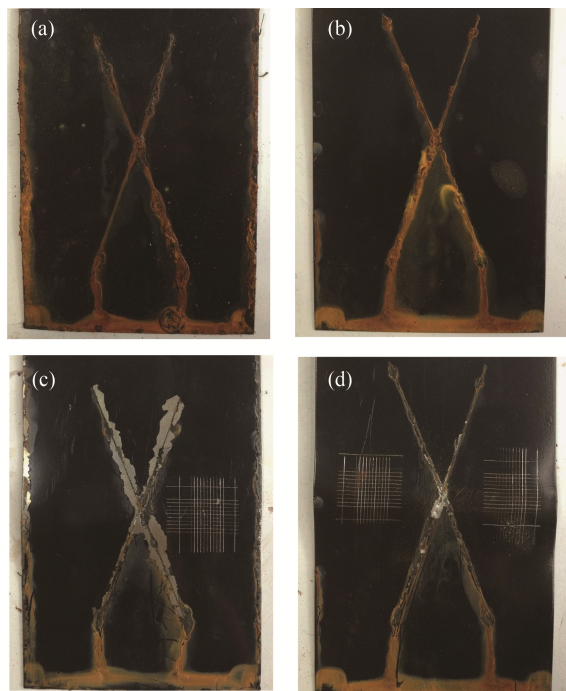


图 3 加入微胶囊前后的盐雾测试比较

Fig.3 Comparison of salt- spray test before and after micro- capsules are added

3 结论

- 1) 以 KH-550 改性环氧树脂为囊芯，以密胺树脂添加脲醛树脂为囊壁的微胶囊，其粒径大小均匀分布，成囊率较高，粒径及形貌适合加入到电泳涂料中。
- 2) 在电泳涂料中加入以 KH-550 改性环氧树脂为囊芯，以密胺树脂添加脲醛树脂为囊壁的微胶囊，加入量为 10%时，对槽液性能不产生负面影响，尤其是槽液循环的稳定性；不影响漆膜的物理机械性能，再增加加入量，会损失漆膜的附着力及延展性；漆膜划叉处在盐雾环境中防腐性明显增强，说明漆膜有自愈合的作用，整体上防腐性提高。

参考文献：

[1] WISMER M, PIERCE P E, CHRISTENSON R M, et al. Cathodic Electrodeposition[J]. Journal of Coatings Technology, 1982, 54(5): 35—44.

[2] 周子鹄, 涂伟萍, 陈焕钦. 电泳涂料的研究进展[J]. 化工进展, 2000, 19(4): 28—29.

ZHOU Zi-hu, TU Wei-ping, CHEN Huan-qing. Progress of Electrophoresis Coatings[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2000, 19(4): 28—29.

[3] 宋华, 王锡春. 国内外阴极电泳涂料的进展[J]. 涂料工业, 1994(6): 33—37.

SONG Hua, WANG Xi-chun. Progress of Cathodic Electrophoretic Coatings at Home and Abroad[J]. Paint & Coatings Industry, 1994(6): 33—37.

[4] 吴广峰, 李志岩. 阴极电泳涂料用主体树脂[J]. 化工新型材料, 2000, 28(10): 21—23.

WU Guang-feng, LI Zhi-yan. Basic Resins for Cathodic Electrodeposition Paint[J]. New Chemical Materials, 2000, 28(10): 21—23.

[5] 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.

KE Yue-hu, YANG Zhuo-ru. Current Status and Development Trend for Cathodic Electrophoretic Coatings[J]. Electroplating & Finishing, 2003, 22(1): 48—50.

[6] SALAUN F, DEVAUX E, BOURBIGOT S, et al. Influence of Process Parameters on Microcapsules Loaded with n-hexadecane Prepared by in Situ Polymerization[J]. Chemical Engineering Journal, 2009, 155(1/2): 457—465.

[7] KESSLER M W , WHITE S R. Self-activated Healing of

- Delamination Damage in Woven Composites[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2001, 32(5): 683—699.
- [8] NEWNHAM R E, RUSCHAU G R. Electromechanical Properties of Smart Materials[J]. Journal of Intelligent Material Systems & Structures, 1993, 4(3): 289—294.
- [9] 赵晓鹏, 周本濂, 罗春荣, 等. 具有自修复行为的智能材料模型[J]. 材料研究学报, 1996, 10(1): 101—104.
- ZHAO Xiao-peng, ZHOU Ben-lian, LUO Chun-rong, et al. A Model of Intelligent Material with Self-repair Function[J]. Chinese Journal of Materials Research, 1996, 10(1): 101—104.
- [10] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Autonomic Healing of Polymer Composites[J]. Nature, 2001, 409(415): 794—797.
- [11] KELLER M W, WHITE S R, SOTTOS N R. A Self-healing Poly(Dimethyl Siloxane) Elastomer[J]. Advanced Functional Materials, 2007, 17(14): 2399—2404.
- [12] KELLER M W, WHITE S R, SOTTOS N R. Torsion Fatigue Response of Self-healing Poly(Dimethylsiloxane) Elastomers[J]. Polymer, 2008, 49(13/14): 3136—3145.
- [13] SURYANARAYANA C, RAO K C, KUMAR D, et al. Preparation and Characterization of Microcapsules Containing Linseed Oil and Its Use in Self-healing Coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2008, 63(1): 72—78.
- [14] 王立新, 任晓亮, 任丽, 等. 原位聚合法制备相变材料微胶囊及其致密性[J]. 复合材料学报, 2006, 23(2): 53—58.
- WANG Li-xin, REN Xiao-liang, REN Li, et al. Preparation and Penetrability of Microencapsulated Phase Change Materials[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(2): 53—58.
- [15] 姜美佳, 周米米, 汪盛藻, 等. 应用于自愈合涂料中微胶囊制备工艺的研究[J]. 中国涂料, 2014, 29(2): 21—29.
- JIANG Mei-jia, ZHOU Mi-mi, WANG Sheng-zao, et al. Study on the Preparation of Microcapsule Used in Self-healing Coating[J]. China Coatings, 2014, 29(2): 21—29.