

环氧丙烯酸电泳涂料的研究进展

孙家娣^{1,2}

(1.江南大学化学与材料工程学院,无锡 214122;2.中海油常州涂料化工研究院有限公司,常州 213016)

摘 要 电泳涂料的合成与应用是涂料行业的一个突破性进展。综述了环氧丙烯酸电泳涂料的研究进展,主要介绍了环氧丙烯酸树脂的合成方法,环氧丙烯酸电泳涂料研究的概况,简要概述了环氧丙烯酸电泳涂料的应用领域及未来展望。

关键词 环氧丙烯酸,电泳涂料,进展

Research progress in epoxy-acrylic electrophoretic coating

Sun Jiadi^{1,2}

(1.School of Chemical and Material Engineering,Jiangnan University,Wuxi 214122;2.CNOOC Changzhou Paint and Coating Industry Research Institute Co.,Ltd.,Changzhou 213016)

Abstract The synthesis and application of electrophoretic coatings were breakthrough in the coating industry. The research progress of epoxy-acrylic electrophoretic coatings was reviewed. The synthesis methods of epoxy-acrylic resin and the research situation of epoxy acrylic electrophoretic coatings were introduced. Then, the application fields and future prospects of epoxy-acrylic electrophoretic coatings were also briefly summarized.

Key words epoxy acrylate, electrophoretic coating, research progress

电泳涂装是基于电化学理论和胶体化学理论发展起来的涂装方法,最早出现于 1960 年,人们发现溶液中带电的胶体粒子在电场作用下会发生定向移动的现象,此现象称为电泳现象。依据电泳现象随后开发出电泳涂装及电泳涂料,并逐步应用于涂料工业,具有涂料利用率高^[1]、节能环保^[2]、涂装效率高^[3]等优点,同时对于复杂零件具有较好的涂装效果且涂层的附着力强^[3]。因此,电泳涂料一经问世便得到了快速发展,最早由美国福特公司在 1961 年实验并生产了世界上第一条电泳涂装生产线,两年后在汽车车身上实现电泳涂装^[4]。随后,欧洲和日本的电泳涂装也得到了大力发展,电泳涂料的应用领域也从汽车逐渐扩展到家电、五金等行业^[5-6]。

随着国民经济和科学技术的迅速发展和进步,新的电泳涂料品种和工艺也不断涌现^[7],如厚膜型粉末电泳涂料及高装饰性彩色电泳涂料等^[8]。新产品的出现使电泳涂装有了更大的应用空间,电泳涂料也从原来的底漆应用逐渐发展到底面合一的程度^[9]。底面合一电泳涂料是用来替代传统意义上的底漆和面漆涂料,即一次电泳涂装实现底漆的防腐

蚀性能和面漆的装饰性及耐候性^[10],不但可以减少涂装次数和烘烤时间,大大缩短了样件的下线时间,从而提高生产效率,缩短生产周期,降低生产成本。

就目前而言,底面合一电泳涂料树脂主要采用环氧丙烯酸树脂体系。其中环氧树脂具有高模量、高强度,以及优良的防腐性、耐化学品性,常作为底漆使用,但缺点是硬而脆,且耐候性和装饰性不足;丙烯酸树脂具有耐候性好、光泽高、装饰性好等特点,常用作面漆,但防腐蚀性能不足^[11]。而环氧丙烯酸树脂体系则具备上述两种树脂体系的综合性能,兼具防腐性、耐候性好和装饰性^[12]。本文主要综述了环氧丙烯酸树脂体系的制备方法,环氧丙烯酸电泳涂料的开发现状,并阐述了环氧丙烯酸电泳涂料的应用现状及前景。

1 环氧丙烯酸树脂的合成方法

对于环氧丙烯酸电泳涂料而言,环氧丙烯酸树脂是不可或缺的重要组分,因此主体树脂的设计及合成是研制环氧丙烯酸电泳涂料的关键组成部分。树脂体系的制备方法有 3 种,即环氧树脂和丙烯酸

树脂冷拼法、酯化反应和接枝共聚法^[13]。

1.1 冷拼法

冷拼法是环氧丙烯酸电泳涂料主体树脂常用的方法之一,主要是通过物理混合的方式将环氧树脂和丙烯酸树脂共混。但由于环氧树脂和丙烯酸树脂表面张力不同,两种树脂的相容性差。因此,通过冷拼法制备的环氧丙烯酸树脂体系用于电泳涂料时,存在乳液贮存期短、电泳槽液不稳定等问题^[14]。

1.2 酯化法

酯化法是指环氧树脂上的环氧环在氢离子的进攻下发生极化,然后酸根离子再进攻使环氧环开环,即环氧树脂主链上环氧基与丙烯酸树脂中羧基的开环进行酯化反应。目前,针对环氧树脂与含羧基的丙烯酸单体或含羧基的甲基丙烯酸单体的酯化反应过程已有所研究^[15],通过酯键将丙烯酸接枝到环氧树脂上或者两种树脂发生酯基转移反应。例如将(甲基)丙烯酸单体在引发剂作用下先进行聚合,再利用丙烯酸聚合物主链上酸根基团与环氧树脂反应,形成分子链含有酸根基团的环氧丙烯酸树脂,然后经氨水中和并加水乳化形成透明树脂或稳定的乳液。

Matthews 等^[16]先将丙烯酸单体聚合制备含羧基的丙烯酸树脂,然后在叔胺催化下将丙烯酸树脂通过酯化过程反应到环氧树脂主链上,最终形成富含羧基基团的环氧丙烯酸树脂。后续诸多研究者也采用类似的方法制备环氧丙烯酸树脂^[17-21]。例如,马洪芳^[22]采用甲基丙烯酸、苯乙烯和丙烯酸丁酯等单体聚合制备主链含羧基的丙烯酸树脂,将其进一步与环氧树脂反应 3~4h,最终树脂经氨水中和并加去离子水得到白色乳液,即环氧丙烯酸乳液。杨瑞芹等^[23]采用乳液聚合制备环氧丙烯酸树脂乳液,其中丙烯酸树脂的硬单体选用甲基丙烯酸甲酯,软单体选用丙烯酸丁酯和丙烯酸-2-乙基己酯,功能单体选用丙烯酸,甲基丙烯酸 β -羟乙酯环氧树脂为改性剂。

杨卫疆等^[24]则将环氧树脂溶解于甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸和少量丙烯酸 β -羟丙酯的混合溶液中,加入乳化剂高速搅拌,并在过硫酸铵的催化下合成环氧树脂和丙烯酸树脂混合物乳液;再加入适量固化剂,使混合物乳液在常温下形成互穿网络聚合物,可作为 IPN 材料。此外,环氧树脂与丙烯酸单体的酯化反应产物也是一种感光齐聚物,在光固化涂料领域应用广泛,其固化膜光泽高、附着力优良、固化程度高、硬度大、柔韧

性好、耐化学药品性优异。如何东宝等^[25]采用 N,N -二甲基苄胺催化环氧树脂和丙烯酸树脂反应,制备了含有不饱和双键的环氧丙烯酸预聚物,可用于紫外光固化涂料领域。

1.3 接枝共聚法

环氧丙烯酸树脂接枝聚合法包括乳液聚合和溶液聚合两种方式,其接枝反应原理是由于环氧树脂主链上醚键邻位碳原子上的 α -H 原子和叔碳原子上的 H 原子相对较活泼,在引发剂作用下可形成自由基引发接枝聚合反应。采用乳液接枝聚合方法制备环氧树脂和丙烯酸树脂复合乳液,不需要添加有机溶剂,首先将环氧树脂分散加热,然后加入表面活性剂和水进行乳化制备环氧树脂乳液;随后加入丙烯酸、苯乙烯、丙烯酸丁酯、乳化剂和水,并加入过硫酸铵和碳酸氢钠的水溶液,在 60~70℃ 下引发反应制备环氧丙烯酸树脂乳液。但由于乳化剂的存在,漆膜的耐水性会受到影响^[26]。

溶液接枝聚合方法首先由 Robinson 和 Woo 等^[27-33]报道了研究成果,在他们的工作中以环氧树脂分子链上的亚甲基—CH₂—或—CH—为活性点,加入丙烯酸单体及引发剂,加热引发丙烯酸单体在环氧树脂主链上发生自由基接枝聚合反应,从而合成耐水解的水性环氧丙烯酸树脂。结果表明,得到的树脂产物由接枝环氧树脂、未接枝的环氧树脂和丙烯酸类聚合物三部分组成,接枝率达不到 100%;进一步加入胺中和并用去离子水稀释,可制得环氧丙烯酸树脂乳液。

吴静等^[34-36]以环氧 E-44 为环氧主体树脂,通过自由基接枝聚合将甲基丙烯酸接枝到 E-44 主链上,考察了甲基丙烯酸用量、引发剂用量、反应温度和引发剂分解温度等因素对接枝反应效率的影响,并采用傅里叶红外光谱仪确认接枝聚合物的结构。朱国民等^[37-38]先用磷酸酯化环氧树脂,再与丙烯酸单体接枝共聚,所得的乳液稳定性更佳。研究表明,增加磷酸用量和环氧树脂分子量均可提高乳液的稳定性,但影响乳液稳定性最主要的因素是丙烯酸单体的用量。

综上所述,环氧丙烯酸树脂的制备已取得诸多研究成果,为环氧丙烯酸树脂在涂料领域的应用奠定了基础。

2 环氧丙烯酸系电泳涂料的开发

环氧丙烯酸共聚物应用于电泳涂料具有良好前景,它既具有环氧树脂的高模量、高强度、耐化学品

性、优良的防腐性,又兼有丙烯酸树脂的光泽、丰满、耐候性好等特点,以其为基料制备的涂料具备优良的使用性能^[39-40]。其漆膜形成机理主要是由于环氧树脂和丙烯酸树脂具有不同的表面张力,漆膜在固化过程中,表面富集的是丙烯酸树脂组分,底层则以环氧树脂为主,这样得到的涂层具有优异的耐老化性和耐腐蚀性,且光泽丰满。另外,涂层由于树脂浓度的分布呈梯度变化,较之多层涂装,避免了层与层之间的附着不良问题。

张燕^[41]合成了阳离子环氧丙烯酸树脂,从扩链剂、引发剂、溶剂、有机胺、丙烯酸酰胺和酸等的用量及种类方面,系统探讨了影响树脂合成工艺及漆膜性能的因素,确定了电泳漆的配方及施工工艺条件。结果表明,以聚丙二醇为扩链剂,乙二醇单丁醚添加量为树脂总质量的10%~15%,采用过氧化苯甲酰(BPO)和偶氮二异丁腈(AIBN)质量比为1:3的复合引发体系,丙烯酰胺用量为1.9%,中和度在85%~95%,所得漆膜的柔韧性、硬度和耐冲击性能较好。

郭秀兰^[42]的研究表明,环氧树脂的种类、丙烯酸单体、引发剂、反应工艺、电泳槽液的固体分和pH、电泳电压、电泳温度等对环氧丙烯酸树脂的水溶性、槽液的稳定性及电泳漆膜的性能有很大影响。选用6064环氧树脂,其与丙烯酸单体质量比为5:2,反应温度控制在120℃,引发剂添加量为4%,漆液固体分为18%~21%,pH在5.5~6.5范围内,所得漆膜综合性能优良。刘玉^[43]以阳离子环氧丙烯酸树脂、颜填料、紫外光吸收剂及屏蔽剂为基料,研制LH-3001A丙烯酸环氧型阴极电泳涂料,所研制的产品外观平整光滑,附着力为1级,耐酸耐碱性能优良,耐户外老化大于500h,耐盐雾性能达到720h,可用在汽车、机械和重工等领域,达到底漆面漆合一的效果。

李田霞等^[44]采用接枝聚合的方法将丙烯酸酯类单体甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、苯乙烯和丙烯酰胺接枝在环氧树脂主链上,制备出自交联型阴极电泳涂料用环氧丙烯酸树脂,以其为基体树脂配以颜填料制得白色阴极电泳涂料。在电泳施工电压为90V,漆液固体分为16%,漆液pH=5.8,电泳时间2~3min时,可获得综合性能良好的电泳涂膜。周子鹄等^[45]研究了环氧E-42为母体,丙烯酸类单体甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、苯乙烯和甲基丙烯酰胺接枝共聚物组成的自交联阴极电泳涂料的配方和合成工艺条件,确定环氧树脂的用量为70%~80%

(相对分子质量在400~500),甲基丙烯酸甲酯用量8%~13%,丙烯酸丁酯5%~7%,苯乙烯5%~7%,甲基丙烯酰胺2%;以BPO作为引发剂,反应温度控制在110~115℃最为合适,聚合时间达到6h时,共聚反应已基本完成。同时,二乙醇胺与环氧的最佳反应温度为100℃,反应时间为2h。在以上条件下,所得漆膜综合性能最优。

张思奇^[46]采用甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯与环氧E-06进行接枝共聚制备环氧丙烯酸树脂,确立反应时间为5h,反应温度为115℃,引发剂体系选择AIBN和BPO复配,通过FT-IR和DSC谱图分析可知,环氧树脂和丙烯酸树脂为化学接枝并非物理混合。进一步对电泳涂装工艺进行优化,槽液温度达到28℃,电泳时间3min,电泳电压220V,固含量20%,消泡剂和分散剂用量为1%和2.5%时,达到最佳电泳涂装效果。

胡军等^[47]采用阳离子环氧树脂和阳离子丙烯酸酯冷拼共乳化制备阴极电泳涂料用乳液:将丙烯酸树脂、乳酸、去离子水、二氧化钛、炭黑和硅酸铝等研磨制备色浆;乳液、色浆、去离子水按照6:1:6比例混合制备槽液并制板。研究表明,当树脂酸值为28~35mgKOH/g,乳液粒径在100nm左右,乳液稳定性较好;溶剂含量在2%~3%时,漆膜返溶性及外观性能较优良。实验室和工业化涂装结果表明,电泳涂料在应用过程中丙烯酸树脂与环氧树脂比例基本维持在70:30时,漆膜耐盐雾达500h,耐候性为504h。Kim等^[48]合成环氧丙烯酸微凝胶并将其添加到环氧树脂乳液当中,研究表明,微凝胶的尺寸在10~52nm,当微凝胶在乳液中的添加量达到7%时,刀片168h盐雾实验表明,刀片边缘无锈点,说明添加微凝胶的乳液可以显著提高漆膜的边缘耐盐雾性能。

王海侨等^[49]采用聚丙二醇增韧改性DER-331J环氧树脂,进一步用双酚A进行扩链制备环氧基体树脂,然后接枝丙烯酸单体甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、苯乙烯、丙烯酰胺制备环氧丙烯酸主体树脂。环氧丙烯酸树脂经二乙醇胺开环,乳酸中和(中和度90%),加入去离子水乳化,得到阴极电泳涂料。发现制得的漆膜外观平整光滑,附着力1级,铅笔硬度3H,柔韧性0.5mm,耐水性高于300h,光泽121.7度,贮存稳定性大于6个月。而钟萍等^[50]和李文庄等^[51]也采取类似的方法分别制备了阳离子环氧树脂乳液和阳离子丙烯酸乳液,将两种乳液冷拼后和色浆配套,进而制备电泳漆膜,得到的漆膜各项性能

良好。

严刚等^[52]采用聚酯多元醇和双酚 A 对环氧树脂 128E 进行改性,所制备的环氧树脂环氧当量达到 $1050 \pm 10 \text{ g/eq}$,经乙二醇胺开环后加入助剂和中和剂乙酸,乳化后得到阳离子环氧乳液;以偶氮二异丁腈为催化剂,引发甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸二甲氨基乙酯和甲基丙烯酸环己酯聚合,然后加入助剂和乙酸,乳化后得到阳离子丙烯酸树脂。将上述两种乳液按照 4:6 进行混合再与色浆配套使用制板。结果表明,采用聚酯多元醇改性的环氧树脂漆膜耐老化性能明显提升;全部采用六亚甲基二异氰酸酯(HDI)三聚体作为交联剂,可提升漆膜耐盐雾性和耐候性;甲基丙烯酸环己酯替代部分甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯,可改进漆膜耐候性能;同时,炭黑的用量增加时,涂膜耐候性增加明显;漆膜最终耐盐雾可达到 600h,耐紫外老化达到 800h。

3 结语及展望

近年来,环氧丙烯酸电泳涂料的开发应用发展较快,以其优异的防腐蚀性、装饰性和耐候性能,在汽车底盘、户外建筑、农机、机电、家具和压缩机等行业得到了广泛应用。环氧丙烯酸树脂的合成及其在电泳涂料领域的应用将是相关产业的重要研究领域之一,也将是今后电泳涂料开发利用的重要研究课题。未来,环氧丙烯酸电泳涂料的发展应注重以下方向:(1)加快环氧丙烯酸树脂合成的基础研究;(2)开发环氧丙烯酸电泳涂料,满足农用机械、运输车辆等大型设备的涂装要求;(3)进一步进行环氧丙烯酸电泳涂料的成膜机理及漆膜性能的影响因素研究。

参考文献

- [1] Das G, Karak N, Mesua L. Seed oil based amido-amine modified nanoclay/epoxy nanocomposites[J]. J Appl Polym Sci, 2012, 124(3): 2403-2414.
- [2] 万涛, 吴让君, 吴绍林, 等. 光固化聚氨酯型阴极电泳清漆的研究[J]. 涂料工业, 2009, 39(7): 1-3.
- [3] Lee P C, Kim S, Hwang T, et al. Tunable surface hardness and dielectric constant of SiC_xO_y thin film converted from solution-processed organosilicon compound[J]. J Mater Sci, 2012, 47(11): 4540-4545.
- [4] 狄文伟, 陈卫东, 周伟博, 等. 电泳漆专用色浆的研制[J]. 涂料工业, 2011, 41(12): 26-29.
- [5] Poh B T, Cheong S K. Adhesion behavior of natural rubber-based adhesives crosslinked by benzoyl peroxide[J]. J Appl Polym Sci, 2012, 124(2): 1031-1035.
- [6] Rabea A M, Mirabedini S M, Mohseni M. Investigating the surface properties of polyurethane based anti-graffiti coatings against UV exposure[J]. J Appl Polym Sci, 2012, 124(4): 3082-3091.
- [7] 李金艳, 王胜军, 李再亮, 等. 聚氨酯嵌段环氧阳极电泳树脂的制备及烘烤工艺[J]. 聚氨酯工业, 2008, 23(3): 18-21.
- [8] 胡美芳, 邹治能, 尤毅, 等. NAVECO 车架电泳漆改型混槽试验与生产应用[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(1): 23-26.
- [9] Armstrong G, Thornton R, Ryan M P, et al. Formulation of epoxy-polyester powder coatings containing silver-modified nanoclays and evaluation of their antimicrobial properties[J]. Polym Bull, 2012, 68(7): 1951-1963.
- [10] Wang X M, Wang J W, Li Q, et al. Synthesis and characterization of waterborne epoxy-acrylic corrosion resistant coatings[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 2013, 52: 751-761.
- [11] 张玉芳, 孔令奇, 周春华. 水性环氧丙烯酸乳液的合成与表征[J]. 济南大学学报, 2009, 23: 162-165.
- [12] Abbasian A, Ghaffarian S R, Mohammadi N. Investigation of factors affecting stratification phenomenon in epoxy-acrylic coatings[J]. Iranian Polymer Journal, 2004, 13(1): 61-68.
- [13] Sun S H, Sun P Q, Liu D Z. The study of esterifying reaction between epoxy resins and carboxyl acrylic polymers in the presence of tertiary amine[J]. European Polymer Journal, 2005, 41: 913-922.
- [14] Ewa L, Helena K, Elzbieta K T, et al. Changes of solubility parameters during evaporation of solvents as a factor influencing the self-stratification of epoxy/acrylic systems[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 66: 228-234.
- [15] Sun S H, Sun P Q, Liu D Z. Esterification in preparation of epoxy/acrylate composite aqueous coatings[J]. Modern Chemical Industry, 2004, 24(10): 35-37.
- [16] Matthews J F, Sommerfeld E G. Water-borne coating composition made from epoxy resin, polymeric acid and tertiary amine: US 4247439[P]. 1981.
- [17] Chu S C. Aqueous coating comprising dispersible epoxy resin-acid polymer ester and diluent polymer, and method of preparation: US 4446258[P]. 1984.
- [18] Ting V W, Marcinko R M. Aqueous epoxy ester emulsions: US 4480058[P]. 1984.
- [19] Noda, Sumio. Aqueous coating of carboxyl acrylic resin-epoxy resin produce: US 5780532[P]. 1998.
- [20] Azarnia, Farah D. Aqueous epoxy resin dispersions for can coating use: US 4623680[P]. 1986.
- [21] Ratna D, Simon G P. Mechanical characterization and morphology of carboxyl randomized poly(2-ethylhexylacrylate) liquid rubber toughened epoxy resins[J]. Polymer, 2001(42): 7739-7747.
- [22] 马洪芳. 水性涂料用环氧丙烯酸树脂的研究[J]. 山东建筑工

- 程学院学报,2002,17(3):74-77.
- [23] 杨瑞芹,崔天放,陈尔凡.环氧-丙烯酸酯乳液的研制[J].化学世界,2002(1):23-24.
- [24] 杨卫疆,王铺先.环氧树脂-丙烯酸酯 IPN 材料的合成与表征[J].高分子材料与工程,1998,14(11):24-27.
- [25] 何东保,李庆云,范昌烈,等.紫外光固化的环氧丙烯酸酯的合成及其性能的研究[J].武汉大学学报,1999,45(4):415-418.
- [26] 潘桂荣,武利民,张朱青,等.缩聚物/加聚物复合胶乳的制备 I:环氧树脂/丙烯酸树脂乳液接枝聚合反应[J].高分子材料科学与工程,2002,18(3):39-42.
- [27] Pan G R, Wu L M, Zhang Z Q, et al. Synthesis and characterization of epoxy-acrylate composite latex[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, (83): 1736-1743.
- [28] 刘铁虎,韩巨岩,邱俊.新型水性防腐涂料的开发与研究[J].涂料工业,1999,(5):31-33.
- [29] Woo J T K. Synthesis and characterization of water-reducible graft epoxy copolymers[J]. Coat Tec, 1982, (54): 41-55.
- [30] Woo J T K, Toman A. Water-based epoxy-acrylic graft copolymer[J]. Progress in Organic Coatings, 1993, 21(4): 371-385.
- [31] Johnson R N. Water-borne phenoxy resins low VOC coatings with excellent toughness[J]. Flexibility and Adhesion, 1988 (2): 3-5.
- [32] Evans J M, Ting V. Modified epoxy resins, processes for making and using same and substrates coated therewith: US 4212781[P]. 1980.
- [33] Ting, Vincent. Polymerization process and product: US 4285847[P]. 1981.
- [34] 吴静,刘常青,傅海军,等.甲基丙烯酸接枝改性环氧树脂的研究[J].沈阳化工学院报,2002,16(3):209-212.
- [35] 陈尔凡,程远杰,赵常礼,等.接枝环氧水溶性涂料[J].涂料工业,1997(5):16-18.
- [36] 李翠英,彭志杰.水性环氧丙烯酸浸涂漆的研制[J].涂料工业,2003(4):26-27.
- [37] 朱国民,王善琦.环氧酯-丙烯酸接枝共聚物水性化的研究[J].涂料工业,1994,(5):3-6.
- [38] 朱国民,王善琦,席海萍.环氧磷酸酯-丙烯酸接枝共聚反应的研究[J].涂料工业,1995(2):5-8.
- [39] Schaeur E, Berglund L, Pena G, et al. Morphological variations in PMMA-modified epoxy mixtures by PEO addition[J]. Polymer, 2002, 43: 1241-1248.
- [40] Shikha D, Kamani P K, Shukla M C. Studies on synthesis of water-borne epoxy ester based on RPO fatty acids[J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 47: 87-94.
- [41] 张燕.丙烯酸酯改性环氧阴极电泳涂料的研究[D].北京:北京化工大学,2006.
- [42] 郭秀兰.丙烯酸-环氧阳离子树脂及阴极电泳漆的研究[D].广州:华南理工大学,2000.
- [43] 刘玉.丙烯酸环氧树脂高耐候环保型阴极电泳涂料的研究[J].现代涂料与涂装,2010,13(9):7-9.
- [44] 李田霞,陈峰.环氧丙烯酸阴极电泳涂料的研制及涂装工艺对漆膜性能的影响[J].材料保护,2011,44(1):35-37.
- [45] 周子鹄,涂伟萍,杨卓如,等.环氧-丙烯酸阴极电泳涂料的实验研究(I)—合成工艺和配方[J].化学工业与工程,2000,17(4):235-239.
- [46] 张思奇.环氧丙烯酸电泳涂料的制备与性能研究[D].沈阳:东北大学,2012.
- [47] 胡军,吴绍林,刘静,等.底面合一阴极电泳漆的研究[J].涂料工业,2007,37(6):49-51.
- [48] Kim Y B, Kim H K, Hong J W. Epoxy-acrylic microgels in electrodeposition coating films[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 153: 284-289.
- [49] 王海侨,张燕,李效玉.丙烯酸酯改性环氧阴极电泳涂料的研究[J].涂料工业,2006,36(6):11-15.
- [50] 钟萍,邓继勇,易翔,等.底面合一型阴极电泳涂料的制备方法:中国发明专利,200710035454.2[P].
- [51] 李文庄,高睿,何愿文,等.一种底面合一阴极电泳涂料及其制备方法和使用方法:中国发明专利,201310229789.3[P].
- [52] 严刚,吴田,湛辅城.新型底面合一阴极电泳漆的合成与研究[J].涂层与防护,2018,39(7):44-47.

收稿日期:2019-01-21

(上接第 52 页)

- [27] Muñoz-Fernandez L, Sierra-Fernandez A, Flores-Carrasco G, et al. Solvothermal synthesis of Ag/ZnO micro/nanostructures with different precursors for advanced photocatalytic applications[J]. Advanced Powder Technology, 2017, 28: 83-92.
- [28] Lam S M, Quek J A, Sin J C. Mechanistic investigation of visible light responsive Ag/ZnO micro/nanoflowers for enhanced photocatalytic performance and antibacterial activity[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2018, 353: 171-184.
- [29] 刘胜楠,黄六莲,肖禾,等.海绵状 $\text{Ag}_2\text{O}/\text{ZnO}$ 的制备及对甲醛的可见光降解[J].复合材料学报,2018,10.13801/j.cnki.fh-clxb.20181009.002.
- [30] Rajabopathi S, Thambidurai S. Enhanced photocatalytic activity of Ag-ZnO nanoparticles synthesized by using Padina gymnospora seaweed extract[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 262: 148-160.
- [31] 杨为森,简绍菊,左甜,等. Ag/ZnO 复合中空材料的制备及光催化降解罗丹明 B[J]. 化工新型材料, 2018, 46(4): 140-143.
- [32] Lv J G, Zhu Q Q, Zeng Z, et al. Enhanced photocurrent and photocatalytic properties of porous ZnO thin film by Ag nanoparticles[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2017, 111: 104-109.

收稿日期:2019-02-24