

粉末涂料聚酯树脂性能研究*

范真祥

(国防科技大学图书馆 长沙 410073)

安立华

(国防科技大学材料科学与应用化学系 长沙 410073)

摘要 在合成粉末涂料聚酯树脂配方中,着重研究了醇、酸对聚酯树脂玻璃化温度的影响,同时将合成产品进行表征,结果表明,合成产品的主要性能指标与国际同类产品相近。

关键词 粉末涂料, 聚酯树脂, 玻璃化温度

分类号 TQ630

A Study of the Properties of Polyester Resin Powder Coating

Fan Zhenxiang

(Library of NUDT, Changsha, 410073)

Aa Lihua

(Department of Materials Engineering and Chemistry, NUDT, Changsha, 410073)

Abstract In the study of the recipients of synthesis of polyester resin of powder coating, stress is laid on the effect of alcohol and acid on glass transition temperature of polyester resin. The result shows that synthetic polyester has property specifications similar to the U. S. products.

Key words powder coating, polyester resin, glass transition temperature

粉末涂料是从六十年代发展起来节省资源、节省能源、无溶剂污染的新型涂料品种,含有100%的固体组分,完全不含溶剂,以干粉状态涂装形成涂层。涂层有着优异的附着力、防腐性、硬度、柔软性和抗冲击强度,应用广泛,受到国内外专家的普遍关注^{[2][6]}。

粉末涂料问世初期,环氧粉末涂料是热固性粉末涂料的重点产品,但耐候性差;丙烯酸粉末涂料以其耐候性好广泛应用于建材方面,但价格高;聚酯粉末涂料兼顾了环氧

* 1996年4月3日收稿

和丙烯酸粉末涂料优点,其涂层具有较好的装饰性和耐候性,特别适用于户外耐紫外线要求高的地方。普遍认为,聚酯粉末涂料是目前最理想的粉末涂料。西欧、北美一些国家粉末涂料产量以每年10—15%的速度增大,而我国尚处于起步阶段。但粉末涂料产品贮存过程中容易结块,涂饰过程出现流挂、桔皮、针孔,影响了它的装饰性,这主要是由于聚酯树脂玻璃化温度(T_g)不适所致^[4]。据国内外粉末涂料的研究报道,聚酯树脂的 $T_g=328-338\text{K}$ 最为理想^{[1][5]},这样能保证涂层丰满,流畅光亮。

高分子的 T_g 主要受原料结构单元中柔性基团与刚性基团比例关系的影响,增加柔性基团的比例则 T_g 降低,增加刚性基团的比例则 T_g 升高。本文参考了Van. Krevelen和Hoftyzer的方法^{[2]、[3]},选择了几种玻璃化转变函数 $Y_{i,g}$ 相互配比的醇、酸作为主要原料,研究了影响聚酯树脂 T_g 的因素。

1 实验

1.1 试剂

对苯二甲酸,间苯二甲酸,邻苯二甲酸,偏苯酸酐,乙二酸;新戊二醇,乙二醇,二甘醇,三羟甲基丙烷;乙醇、二甲苯,氢氧化钾。

1.2 合成

按照配方将原料投入反应釜中,氮气保护,反应温度控制在453—523K进行反应18—22h,当反应物产品酸值达到一定值时,加入适量的羧基化试剂直到反应产物酸值达30—80mg KOH/g。

1.3 表征

- (1) 玻璃化温度 T_g 测定。仪器:日本理学TG/DTA热分析仪;升温速度283K/min;
- (2) 分子量和分子量分布测定。仪器:美国Waters公司高效色谱仪;溶液浓度0.5%,进样0.5ml;
- (3) 红外谱图。仪器:日本HITACHI公司;
- (4) 酸值测定(非水滴定)。

①混合溶剂滴定法:准确称取0.5000g产品于100ml锥形瓶中,加入25ml溶剂溶解至清亮,滴加2—3滴酚酞指示剂,以0.1000N标准KOH乙醇溶液滴定至溶液呈粉红色并在10s内颜色不消失即为终点。

②计算: $A_r = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 56.1}{G}$ 。 V_1 :试样消耗标准液体积(ml); V_2 :空白消耗标准液体积(ml); G :试样重量(g); A_r 酸值(mgKOH/g)。

2 结果与讨论

按Van Krevelen和Hoftyzer方法,依据单体基团 $r_{i,g}$ 值的大小的对聚酯树脂玻璃化温度的贡献估算,选择了新戊二醇和对苯二甲酸作为合成聚酯树脂的主要原料来研究醇、酸等因素对聚酯树脂 T_g 和其它性能指标的影响。

2.1 二元醇对聚酯树脂 T_g 影响

- (1) 不同结构的二元醇对 T_g 影响

按照配方，以对苯二甲酸为二元酸，选择不同的二元醇，测定结果见表 1。

表 1 不同结构的二元醇对 T_g 影响

| 二元醇 | 新戊二醇 | 乙二醇 | 2-甲 1, 3-丙二醇 | 二甘醇 | 1, 6-己二醇 |
|-----------|------|-----|--------------|-----|----------|
| T_g (K) | 335 | 330 | 328 | 313 | 299 |

结果表明：在所选择的二元醇中，新戊二醇合成的聚酯树脂的 T_g 最高，短链和链中带有极性基团的其它二元醇有利于提高 T_g ，1, 6-己二醇因链长自由度大而使 T_g 降低。

(2) 过量醇对聚酯树脂 T_g 和分子量影响。

为了控制聚酯树脂的分子量在 2000~5000，需醇过量，但是醇过量太多反而使分子量降低而导致 T_g 降低，所以醇过量必须适当。

表 2 过量醇对 T_g 和分子量影响

| 新戊二醇过量% | 5.0 | 10. | 20. | 30. |
|-----------|------|------|------|------|
| T_g (K) | 325 | 330 | 324 | 321 |
| M_n | 3101 | 3525 | 3085 | 2626 |
| M_w | 4592 | 5303 | 4152 | 3690 |

注：醇过量% = (投料多元醇羟基摩尔数/投料多元酸酸基摩尔数 - 1) × 100。

表 2 的实验结果表明：醇过量的控制最好在 10% 左右，这样才能使合成的聚酯的树脂的 $M_n > 3000$, $T_g > 323K$ ；若醇过量 > 30%，不但损失原料，同时使产品的分子量低， $T_g < 323K$ 。

2.2 二元酸对聚酯树脂 T_g 影响

表 3 的实验结果表明，芳香酸中，对苯二甲酸更有利于聚酯树脂的玻璃化温度的

表 3 芳香二元酸对聚酯树脂 T_g 影响

| 二元酸 | 对苯二甲酸 | 间苯二甲酸 | 邻苯二甲酸 |
|-----------|-------|-------|-------|
| T_g (K) | 337 | 327 | 293 |

表 4 脂肪二元醇对聚酯树脂 T_g 影响

| 二元酸 | 1, 6-己二酸 | 癸二酸 | 十二双酸 |
|-----------|----------|-----|------|
| T_g (K) | 300 | 293 | 288 |

提高。这是由于对称结构的羧基阻碍链段运动，邻位链段运动最容易。所以芳香性对提高聚酯树脂 T_g 由大到小的顺序为：对苯二甲酸、间苯二甲酸、邻苯二甲酸。表 4 的实验结果表明，脂肪酸随着链段长度增加，链段的自由运动加强，因此合成的聚酯树脂产品的 T_g 很低。但是脂肪酸的

表 5 脂肪含量对聚酯树脂 T_g 影响

| 对苯二甲酸 (%) | 80 | 70 | 60 |
|--------------|-----|-----|-----|
| 1, 6-己二酸 (%) | 20 | 30 | 40 |
| T_g (K) | 320 | 308 | 295 |

要求也是适量，它虽然降低 T_g ，但对聚酯树脂粉末涂料具有流平性和光亮度必不可少，一般控制在 5% 左右。

表 5 实验结果表明, 刚性基团减少, 柔性基团增加, 聚酯树脂的 T_g 降低。所以为了保证聚酯树脂良好性能, 应适当地控制好柔性基团含量。

2.3 三官能团物质对聚酯树脂 T_g 影响

三官能团物质包括三官能团醇和三官能酸, 它的作用是使聚酯产品进行轻度交联, 使线型结构聚酯转变为网状结构的聚酯树脂, 这样使聚酯树脂的 T_g 提高, 加入量大, T_g 提高。但是, 过多地加入三官能团物质往往在没有得到足够聚合之前就产生了胶化现象。

表 6 偏苯酸酐的加入量与 T_g 关系

| 偏苯酸酐 mol% | 0 | 3 | 5 | 8 | 10 | 14 |
|-----------|-----|-----|-------|-----|-------|----|
| T_g (K) | 330 | 334 | 335.5 | 338 | 340.5 | 胶化 |

表 7 三羟甲基丙烷的加入量与 T_g 关系

| 三羟甲基丙烷 mol% | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
|-------------|-----|-----|-----|-------|----|
| T_g (K) | 321 | 329 | 331 | 335.5 | 胶化 |

由表 6 知, 偏苯酸酐的加入量超过总物质 14%mol 时, 聚酯树脂便产生了胶化。所以偏苯酸酐的加入量不超过总物质量 8%mol 时, 才使聚酯树脂 T_g 控制在 328—338K 间, 同时防止胶化。

由表 7 三羟甲丙烷的加入量超过总物质量 10%mol 时, 聚酯树脂便产生了胶化, 而且实验中发现当超过总物质量 10%mol 时, 聚酯酸脂颜色加深。三羟甲基丙烷的加入量不但要防止胶化, 而且要防止颜色加深。本实验控制在 8% 以下。

2.4 其它因素对合成反应影响

聚酯反应过程中, 催化剂、温度、通入氮气对合成产物均有影响。催化剂的加入大大地缩短反应时间; 反应温度升高, 大大加快反应速度, 但是温度超过 523K 时树脂颜色加深; 氮气的通入保证产物不受氧化使得聚酯树脂颜色加深。

2.5 合成产品与美国产品的结构和性能指标对比

表 8 合成产品与美国产品主要性能指标对比

| | T_g (K) | M_n | M_w | D |
|------|-----------|-------|-------|-------|
| 合成产品 | 329 | 3895 | 5571 | 1.48 |
| 美国产品 | 335 | 4079 | 6214 | 1.523 |

通过红外谱图(附图)对照, 它们的结构基本相同, 而且其特征峰 1500cm^{-1} , 1600cm^{-1} 均有芳基峰, 1250cm^{-1} 有饱和羧基酯键。同时测定其 T_g 和分子量分布, 这说明合成产品与美国产品性能指标相近。

2.6 最佳配方

| | |
|----------------|-----------------------------|
| 新戊二醇: 0.22mol | 得聚酯树脂: |
| 乙二醇: 0.18mol | $T_g = 329\text{K}$ |
| 二甘醇: 0.013mol | $M_n = 3895$ |
| 对苯二甲酸: 0.21mol | $M_w = 5571$ |
| 己二酸: 0.01mol | $D = 1.43$ |
| 偏苯酸酐: 0.028mol | 酸值 $A_v = 53\text{mgKOH/g}$ |

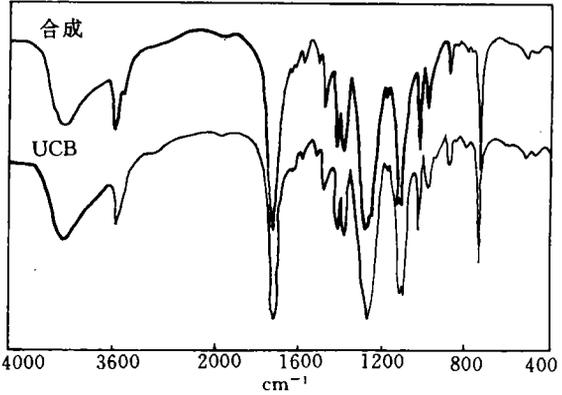
三羟甲基丙烷: 0.006mol

按照最佳配方合成的产品除了IR谱图与美国产品结构相似外,而且它们都能溶解于二甲苯和乙醇的混合溶剂中,并形成无色透明溶液。这进一步说明,这两者的性能指标接近。

3 结 论

(1) 粉末涂料聚酯树脂的最佳配方: 对苯二甲酸占总酸量 85%mol 以上, 己二酸 5%mol; 新戊二醇占总醇量 85%mol 以上, 乙二醇和二甘醇用量均小于总量 10%mol; 三官能团物质总和应少于 10%mol。

(2) 按最佳配方合成产品的主要性能指标与美国同类产品相近, $T_g = 328 \sim 338K$, 分子量分布 $M_w = 3000 \sim 4000$, 分子量分布系数 $D = 1.4 - 1.5$, 酸值 $A_r = 50 \sim 80mgKOH/g$ 。



附图 合成产品与美国 UCB
产品红外光谱对比

参 考 文 献

1. Patter T A and W illiams J I. Journal of Coatings Technology, 1987, 59: 63~72
2. Miser T A. powder coabings chemistry and Technology (1991)
3. Van Krevelen, D. W. Hoftyzer P. J. unpublished (1975)
4. 陈安轴, 陈振发. 粉末涂料与涂装技术. 合肥: 安徽科技出版社, 1986
5. 王仁珠. 耐候性粉末涂料用聚酸树脂, 涂料技术 1991(4)
6. 刘银彩. 粉末涂料配方设计方法. 涂料技术 1992(2)

(责任编辑 石少平)