

粉末涂料聚酯树脂合成研究*

范真祥 龙永福 周旭章 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的配方中,重点研究了催化剂、抗氧化剂、酸值、醇的损失对聚酯树脂玻璃化温度的影响,并将合成产品进行表征,主要性能指标与美国同类产品接近。

关键词 粉末涂料、聚酯树脂、玻璃化温度

分类号 TQ 630

A Study of Synthesis of Polyester Resin Powder Coating

Fan Zhenxiang Long Yongfu Zhou Xuzhang An Lihua

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

Abstract In the Study of the recipients of polyester resin of powder Coatings, Stress is laid on the effect of Catalysts, Oxygen-resistant agents, acid value, alcohol loss 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

粉末涂料是本世纪60年代发展起来的一类节省资源、节省能源、无溶剂污染的新型涂料品种,含有100%的固体成分,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、耐候性、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^[1~2]。

在粉末涂料问世初期,环氧粉末涂料是热固性粉末涂料主要产品,但环氧中的双酚A在光照下降解而粉化,丙烯酸粉末涂料以具耐候性和耐污染广泛应用于建材,但价格高,聚氨酯粉末涂料在喷涂过程中散发出有毒物质异氰酸,用途受到限制。聚酯粉末涂料兼顾了环氧、丙烯酸和聚氨酯粉末涂料的优点,涂层具有较好的装饰性和耐候性,特别适用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。但是,粉末涂料产品在贮存过程中,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。据国内外粉末涂料的研究报道,聚酯树脂的 $T_g = 328 \sim 338\text{K}$ 最为理想,保证涂层丰满、流畅光亮^[4]。

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,合成中对原料的选择参照了Van Krevelen和Hoflyzer的方法^[3,5],选择了新戊二醇和对苯二甲酸作为主要原料合成聚酯树脂。本文着重从合成工艺上来研究对粉末涂料聚酯树脂性能指标的影响。

1 实验

1.1 试剂

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

* 1998年1月16日收稿

第一作者:范真祥,男,1965年生,讲师

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 反应 16~ 20h (小时), 当反应物产品的酸值达到一定值时, 加入适量的羧基化试剂, 直到反应酸值达到 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 10K /min

(2) 分子量和分子量分布的测定 仪器: 美国 Waters 公司高效色谱仪; 溶液浓度 0.5%, 进样 0.5ml

(3) 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 (秒) 内颜色不消失即为终点

$$\text{② 计算: } Ar = \frac{(V_1 - V_2) \cdot N \cdot 56.1}{G}$$

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); Ar : 酸值 (mgKOH /g)

2 结果讨论

按 VanKrevelen 和 Hoflyzer 方法, 根据单体基团 r_{ig} 值的大小对聚酯树脂玻璃化温度的估算, 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, 来研究工艺条件对聚酯树脂性能指标的影响^{[6][7]}。

2.1 酸值的跟踪与分子量及 T_g 关系

聚酯树脂反应程度的控制, 可以通过检测树脂的酸值或粘度方法来进行。当反应开始时, 羧基和羟基的浓度很高, 随着反应的进行酸值开始下降, 树脂的粘度逐渐增加, 同时当酯化反应程度增加时更多的基团结合在一起, 酸值降低更大, 分子量也不断地增加。特别是在反应后期, 酸值的检测便要跟踪, 这样才能使合成树脂的分子量和玻璃化温度在粉末涂料性能指标范围。本实验就是采用跟踪酸值来控制反应进行的程度, 合成的聚酯树脂的分子量 $M_n > 3000$ $T_g \geq 323K$ 。

表 1 跟踪酸值、分子量、玻璃化温度关系

酸值	30	20.6	15.6	10.8
M_w	2925	3690	4420	5301
M_n	2168	2626	3022	3525
T_g (K)	303.0	312.0	322.0	340.0

表 1 的实验结果表明, 随着反应的进行, 酸值降低, 分子量不断增大, 玻璃化温度增加。从表 1 的数据来看, 当跟踪聚酯树脂酸值 < 10.8 (mgKOH /g) 时, 聚酯树脂的分子量和玻璃化温度在恰当范围。因此用跟踪聚酯树脂的酸值方法来控制反应进行的程度, 控制分子量和玻璃化温度的大小是最理想的方法。

2.2 催化剂的加入量对反应程度的影响

在聚酯树脂合成反应中, 催化剂的加入量影响很大, 如果不使用催化剂酯化反应很难进行, 而且与反应的用量有关。用量多少是指当反应聚酯树脂的酸值 < 10 (mgKOH /g) 时 (这样才能保证聚酯树脂的分子量 $M_n > 3000$ $T_g > 323K$) 为反应的终止时间与催化剂的用量来讨论催化剂的加入量与反应时间关系。

表 2 催化剂占总重量的百分含量与反应终止时间关系

重量% (总)	0.01	0.05	0.1	0.5	1
时间 (h)	28	20	16	15	14

实验结果表明, 当加入量少于 0.0%, 反应时间长, 催化剂用量超过 0.5%, 虽然反应时间缩短, 但聚酯树脂颜色加深。经过多次实验得出: 当催化剂加入为总重量的 0.1% 时, 反应 18 小时左右, 合成树脂颜色较理想, $M_n > 3000$, $T_g > 323\text{K}$ 。

2.3 抗氧剂的加入量对聚酯树脂性能影响

粉末涂料所需聚酯树脂的性能指标要求 $M_n > 3000$, $T_g > 323\text{K}$, 尤其要求其白度和亮度较理想, 因此在聚酯树脂的合成中, 应加入抗氧剂, 而且抗氧剂的加入量应考虑其产品综合性能。在反应中发现, 当加入抗氧剂量过多, 虽然白度和亮度较理想, 但分子量和玻璃化温度不符合粉末涂料性能指标要求, 加入抗氧剂量太少, 分子量和玻璃化温度达到性能指标要求, 但不能保证合成树脂的白度和亮度良好, 因此对加入抗氧剂的用量必须由实验得出结果, 如表 3。

表 3 抗氧剂的加入量、玻璃化温度、白度或亮度间关系

总重量%	0.02	0.04	0.06	0.08	0.15	0.5	1.0
T_g (K)	338.0	337.0	330.0	323.0	303.0	302.0	296.0
\bar{M}_n	3895	3616	3525	3108	2168	1957	1215
\bar{M}_w	5571	5421	5303	4194	2925	2557	2010
亮度和白度	△	△	0	0	0	0	0

附: △ 表示亮度白度差, 0 表示亮度白度好。

从表 3 看出: 适当地加入抗氧剂是保证聚酯树脂有理想的分子量、玻璃化温度、白度和亮度的重要因素。当加入体系总量的 0.06~0.08% 时, 既起到抗氧作用又保证聚酯树脂白度亮度和性能指标要求。实验结果表明, 当加入量超过 0.15%, 会严重地阻止反应进行, 最后合成树脂所得分子量 $M_n = 2168$, $T_g = 303\text{K}$ 。这主要是由于过多地加入抗氧剂抑制了聚酯树脂的合成反应, 使聚合物处于低分子状态, 虽然白度和亮度理想, 但所合成的聚酯树脂不能用作粉末涂料所要的树脂。所以抗氧剂的加入量最佳范围为总重量的 0.06~0.08%。

2.4 反应过程中醇的损失与补充

对于聚酯合成反应中出现聚酯树脂的胶化或在酸性较高的情况下过早地粘度增长原因是: 酯化反应过程中易挥发的二元醇通过低效率的冷凝器随同水蒸气馏出来而损失掉, 使平均官能度 F 增大 (或巴顿常数 K 降低), 这些损失掉的二元醇必须补加才能保证原配方的组成一定。反应过程醇损失检测的最简单方法是: 收集反应释放出水的重量和理论上生成的水重进行比较, 但这种方法比较粗糙。本文采用一种比较准确的方法测出生成水的折光率, 按照标准曲线从而计算出要补加的二元醇的损失量。实验中是新戊二醇为主的二元醇, 标准曲线绘制如下。分别对配制好含新戊二醇 2%、4%、6%、8%、10%、12% (重量百分比) 的水溶液, 测定其溶液的折光指数。以新戊二醇的重量百分比为纵坐标, 折光指数为横坐标作标准曲线如图 (1)。

表 4

二元醇 (%)	2	4	6	8	10	12
n_D	1.3355	1.3370	1.3405	1.3430	1.3450	1.3458

二元醇损失量计算公式:

二元醇损失量 = 完全分离水中二元醇百分含量 × 预期的反应总量

用阿贝折光仪测出分离水的折光指数大都在 1.340~1.345 间, (n_D 测定时的温度为 298K), 如根据最佳配方在反应过程中测得分离水的折光指数为 1.3425, 通过标准曲线查得分离水中醇含量为 8.4%, 预期的反应水总量为 0.45mol, 故二元醇补充量 = 0.45 × 8.4% = 0.0378mol。

2.5 合成产品与美国 UCB 公司产品性能指标对比

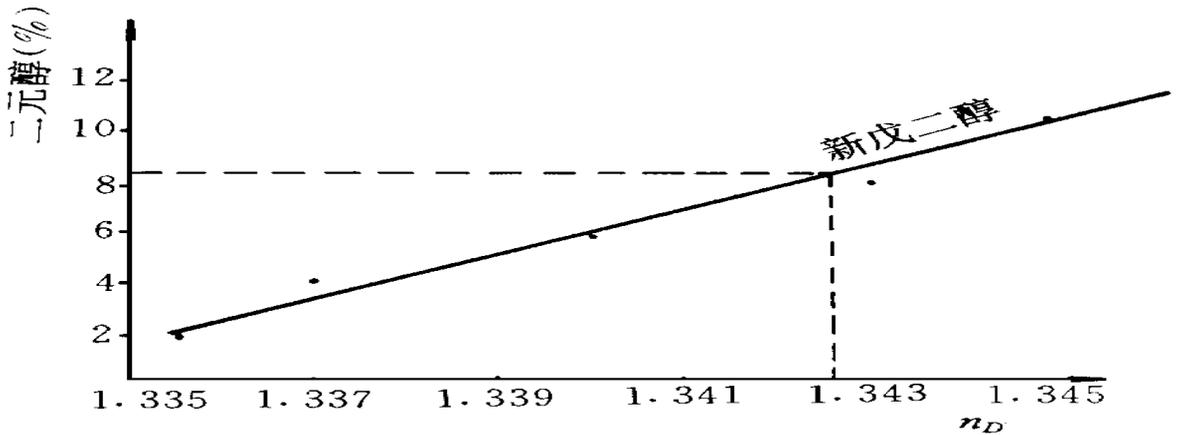


图 1 折光指数与新戊二醇的重量百分含标准曲线

表 5 合成产品与美国 UCB 公司产品主要性能指标对比

	T_g (K)	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n
合成产品	329	3895	5571	1.48
UCB 产品	335	4079	6214	1.523

按照如下最佳配方合成的聚酯树脂性能标准, 与美国 UCB 公司产品的主要性能指标接近, 而且这两种产品均能溶于二甲苯和乙醇的混合溶剂中, 并形成无色透明溶液。这进一步说明两种产品的主要性能接近。

3 结 论

为满足粉末涂料聚酯树脂性能指标要求: $\bar{M}_n = 3000 - 4000$ $T_g = 328 - 338K$

酸值 = 50~80mgKOH/g, 优化聚酯树脂的合成工艺, 采取如下措施:

- (1) 跟踪聚酯树脂酸值 < 10 mgKOH/g, 作为反应终止时间
- (2) 催化剂的加入量为总重量的 0.1%, 合成树脂颜色理想
- (3) 抗氧剂的加入量为总重量的 0.06~0.08%, 合成树脂的白度和亮度理想
- (4) 测定分离水的 n_D , 补充二元醇的损失, 使树脂合成配方不变。

参考文献

- 1 Patter T A and Williams J I. Journal of Coatings Technology, 1987, 59: 63-72
- 2 M iser T A. powder coatings chemistry and Technology, 1991
- 3 Van krevelen, D. W and Hoflyzer, P J unpublished, 1975
- 4 Polym eric M aterials science and Engineering, 1990, 63: 833-40
- 5 D. W. 范克雷维. 聚合物性质. 北京: 科学出版社: 72-80
- 6 刘银彩. 粉末涂料配方设计方法. 涂料技术, 1992 (2)
- 7 范真祥, 安立华. 粉末涂料聚酯树脂性能研究, 国防科技大学学报, 1996, 18 (3)