

亚光粉末涂料用 60/40 混合型聚酯的制备及其性能研究

谢静^{1,2}, 曾历^{1,2}, 马志平^{1,2}, 李小强^{1,2}, 陈观文^{1,2}, 陈卓^{1,2}

(1.中国电器科学研究院股份有限公司, 广州 510300; 2.擎天材料科技有限公司, 广东 东莞 523988)

摘要: 研究了三羟甲基丙烷、二甘醇和乙二醇对聚酯树脂消光性能的影响, 制备了一种适用于聚酯/环氧体系亚光粉末涂料用 60/40 聚酯树脂, 同时针对该聚酯在亚光粉末涂料中的应用展开了与消光剂适应性和烘烤炉温适应性的研究。试验结果表明: 合成的 60/40 消光聚酯与不同种类消光剂匹配性好, 同时烘烤炉温波动对粉末涂料性能影响较小, 利用该聚酯制备的亚光粉末涂料还具有良好的机械性能和平整细腻的外观。

关键词: 消光; 粉末涂料; 聚酯树脂

中图分类号: TQ630.4

文献标志码: A

文章编号: 1007-9548(2024)04-0001-04

Preparation and Performance Study of 60/40 Blended Polyester for Matte Powder Coatings

XIE Jing^{1,2}, ZENG Li^{1,2}, MA Zhi-ping^{1,2}, LI Xiao-qiang^{1,2}, CHEN Guan-wen^{1,2}, CHEN Zhuo^{1,2}

(1.China National Electric Apparatus Research Institute Co., Ltd., Guangzhou 510300, China;

2.Kinte Material Technology Co., Ltd., Dongguan 523988, Guangdong, China)

Abstract: The effects of trimethylolpropane, diethylene glycol, and ethylene glycol on the matting properties of polyester resin were studied, and a 60/40 polyester resin suitable for polyester/epoxy system matting powder coatings was prepared. At the same time, the application of this polyester in matting powder coatings was studied for its adaptability to matting agents and baking furnace temperature. The experimental results show that the 60/40 matte polyester synthesized in this article has good compatibility with different types of matte agents, and the fluctuation of baking furnace temperature has little impact on the performance of the powder coating. The matting powder coating prepared using this polyester also has good mechanical properties and a smooth and delicate appearance.

Key words: matting properties; powder coating; polyester

0 引言

不同于传统溶剂型涂料, 粉末涂料是一种 100% 固体分、不含 VOC 的涂料, 由于其环保、经济高效和综合性能优异等特性, 是行业公认的绿色环保涂料, 也是涂料行业重点研究和发展的方向之一^[1-2]。作为粉末涂料重要组成部分之一的聚酯/环氧体系粉末涂料, 其具

备防腐性能好、机械性能好和装饰性能佳等特点, 特别符合金属基材对于防护和装饰等涂装性能的要求。随着审美要求的转变和对环境舒适性要求的不断提高, 聚酯/环氧消光粉末涂料所呈现出来的柔和舒适性逐渐受到消费者的青睐, 并逐渐发展为粉末涂料的主要品种之一, 在室内建材、家具家电、办公家具和车辆工程等领域有广泛应用^[3-5]。

目前室内涂装使用的聚酯/环氧消光粉末涂料中, 用量最大的是 50/50 粉末涂料体系, 其主要是由 50/50 混合型聚酯树脂和环氧树脂作为成膜材料, 搭配其他助剂组成。近年来粉末涂料用环氧树脂的价格波动较

收稿日期: 2023-11-06

作者简介: 谢静(1986—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事粉末涂料用聚酯树脂的开发与应用研究工作。E-mail: xj1550@sina.com。

大且明显高于混合型聚酯树脂,在后疫情时代社会消费能力恢复缓慢,客户对产品价格较为敏感,因此 50/50 混合型聚酯树脂在室内涂装领域性价比并不高。与 50/50 混合型聚酯相比,60/40 混合型聚酯固化时环氧树脂用量明显降低,有更高的性价比和成本稳定性,也符合市场的需求。与 50/50 消光体系相比,目前户内 60/40 粉末涂料消光体系在消光技术上更加困难,同时在消光效果和机械性能等方面需要进一步提高。

本研究从聚酯分子结构设计出发,探索了不同原材料对 60/40 混合型聚酯消光性能的影响,合成了一款亚光粉末涂料专用混合型聚酯树脂,同时搭配不同类型消光剂制备成亚光粉末涂料,研究了聚酯的各项消光性能。

1 试验部分

1.1 主要原材料

乙二醇(EG):浙江石化;二甘醇(DEG):山东创赢化工;对苯二甲酸(PTA):恒力石化;己二酸(ADA):新疆天利;三羟甲基丙烷(TMP):吉林石化;偏苯三酸酐(TMA):正丹股份;新戊二醇(NPG):万华化学;单丁基氧化锡:阿科玛;安息香、消光剂、硫酸钡(PM228)、炭黑、环氧树脂(E-12)、金红石型钛白粉、流平剂(GLP588),以上材料均为工业级产品。

1.2 主要试验设备

25 L 反应釜:自制;双螺杆挤出机:SLJ-32,凌宇粉末机械;高压静电喷枪: HANZHE-901,汉哲涂装;锥板黏度计:DV2TB,美国博勒飞;光泽仪:YJD-380,英检达;冲击仪:BGD304,广州标格达。

1.3 聚酯树脂的制备

将多元醇、催化剂和多元酸按照表 1 配方进行投料,在惰性气体保护环境下采用逐步升温方式至酯化水生成并馏出,升温至 248 °C 反应 4 h 后,将釜内温度降至 230 °C,在 -0.096 MPa 下抽真空缩聚反应 1.5 h;降温至 220 °C 加入偏苯三酸酐进行末端羧基化反应 1 h;继续降温至 198 °C 加入助剂搅拌分散 25 min 后出料,冷却得到 60/40 混合型聚酯树脂。

1.4 粉末涂料的制备

将制备的聚酯树脂、环氧树脂、颜填料、流平剂、消光剂和安息香等按表 2 配比预混均匀,将预混料依次进行挤出、压片、破碎、筛粉等步骤后得到粉末涂料。采用静电喷涂方式将粉末涂料涂覆于冷轧板上,经过 200 °C/10 min 固化后得到涂层样板。

1.5 分析与测试

聚酯酸值依据 HG/T 2708—1995 标准进行测试;熔体黏度依据 ASTM D4287:1988 标准进行测试;玻璃化转变温度依据 ASTM D3418:2008 标准进行测试,升

温速度为 10 K/min;涂膜冲击性能依据 GB/T 1732—2020 标准进行测试,主要观察涂膜的开裂和脱落情况;依据 ISO 2813:1994 标准测试涂层 60°光泽。

表 1 60/40 混合型聚酯基础配方

原材料	质量分数/%
NPG	18~40
EG	0~20
DEG	0~15
TMP	0~3
PTA	60~70
ADA	0~5
单丁基氧化锡	0.1
TMA	5~12
助剂	0.5~1.0

表 2 消光粉末涂料基本配方

原材料	质量/g
聚酯树脂	270~360
环氧树脂	240~330
颜填料	336
流平剂	10
安息香	4
消光剂	50

2 结果与讨论

2.1 乙二醇(EG)对聚酯消光性能的影响

乙二醇(EG)是聚酯合成工业中常用的原材料,其具有结构简单和活性较高的特性,由于室内使用环境对耐候性要求不高,这为乙二醇应用在混合型聚酯制备中提供了可行性。本文在聚酯配方中引入部分 EG 替代 NPG 合成了不同 EG 用量的聚酯树脂,探索 EG 对聚酯消光性能的影响,结果见表 3 所列。

表 3 EG 对聚酯消光性能的影响

项目	EG 质量分数/%				
	0	5	10	15	20
酸值/(mgKOH·g ⁻¹)	48.6	47.1	49.1	47.8	48.3
200 °C 熔体黏度/(mPa·s)	4 960	4 510	4 350	4 150	3 930
T _g /°C	59.2	59.3	59.9	60.3	60.5
消光光泽(60°)/%	8.8	9.2	9.9	10.9	12.1
耐正反冲击/cm	+50/-40	+50/-40	+50/-40	+50/-40	+40/-40
涂层外观	轻微	轻微	轻微	明显	严重
	橘皮	橘皮	橘皮	橘皮	橘皮

从表 3 结果可知,在保持聚酯酸值同等条件下,聚

酯的黏度随 EG 用量的增加呈逐渐下降的趋势, T_g 反而呈现逐步上升的趋势,但整体来说提高不明显。从分子结构看,相较于 NPG 单体,EG 链段更短且没有侧基,这种特殊的结构导致其对聚酯熔融黏度(分子链的移动)和 T_g (链段自旋转)产生截然相反的影响。对比聚酯的消光性能测试结果可知,涂膜的消光光泽随 EG 用量的增加呈现上升的趋势,表明 EG 的加入会降低聚酯的消光性能,同时过多 EG 的加入对涂膜的耐冲击性能和外观也会产生一定的负面作用。周坚等^[6]研究表明,相对于 NPG,采用 EG 制备的聚酯树脂具有更高的表面张力,较高的表面张力不利于对颜填料包覆和润湿,影响涂膜的外观和抗冲击性能,同时由于 EG 位阻较小,对称性较高,与配方中新戊二醇较多的聚酯树脂相比,其合成的聚酯更容易形成结晶状态,少量微晶的存在或冷却过程中形成的结晶也是造成粉末涂料表面较差的另一原因。因此,想要制备性能良好的聚酯树脂,配方中 EG 的添加量不宜过高。

2.2 二甘醇(DEG)对聚酯消光性能的影响

在混合型聚酯的制备中,为了调节聚酯的黏度和 T_g ,通常会加入适量的二甘醇(DEG),DEG 的加入不仅可以极大丰富聚酯的性能,同时较低的材料价格可以提高聚酯在市场中的产品竞争力。本文在聚酯合成中使用 DEG 替代部分 NPG 合成了不同 DEG 用量的聚酯树脂,探索 DEG 对聚酯消光性能的影响,结果见表 4 所列。

表 4 DEG 对聚酯消光性能的影响

项目	DEG 质量分数/%				
	0	3	6	9	15
酸值/(mgKOH·g ⁻¹)	48.6	49.1	48.6	49.5	47.3
200 °C熔体黏度/(mPa·s)	4 960	4 210	3 650	3 050	2 530
T_g /°C	59.2	57.3	55.6	52.3	49.4
消光光泽(60°)/%	8.8	7.6	6.1	5.7	5.5
耐正反冲击/cm	+50/-40	+50/-40	+50/-50	+50/-50	+50/-40
涂层外观	轻微	轻微	平整	平整	平整
	橘皮	橘皮	细腻	细腻	细腻

从表 4 结果可知,在保持聚酯酸值同等条件下,树脂的黏度和 T_g 随 DEG 用量的提高都呈现下降的趋势,分析 DEG 的分子结构可知,DEG 是一种长直链型的柔性单体,其链段柔顺性要优于新戊二醇(NPG),在配方中加入一定量的 DEG 有利于增加整个树脂链段的柔顺性,这就使得树脂的黏度和 T_g 都有不同程度的下降。对比涂膜的消光光泽可知,随着 DEG 用量的增加,涂膜的消光光泽呈现下降的趋势,表明 DEG 的加

入会提高聚酯的消光性能,同时作为一种柔性单体,适量 DEG 的加入也改善了涂膜的外观流平和机械性能。虽然 DEG 的加入对提高聚酯的消光性能有积极作用,同时也有利于涂膜外观和耐冲击性能的改善,但为了使树脂的 T_g 保持在较高的水平,以防止树脂和粉末涂料在应用过程中产生结块现象,建议 DEG 的添加量不宜太多。

2.3 三羟甲基丙烷(TMP)对聚酯消光性能的影响

在消光粉末涂料的制备中,由于消光剂的加入会降低涂膜的机械性能,为了解决机械性能下降的问题,一般会在聚酯合成中引入支化单体来提高涂膜的交联密度,以抵抗消光剂带来机械性能下降的影响。本文探索了 TMP 用量对聚酯消光性能的影响,结果见表 5 所列。

表 5 TMP 对聚酯树脂性能的影响

项目	TMP 质量分数/%				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
酸值/(mgKOH·g ⁻¹)	48.5	48.4	49.5	49.3	48.7
200 °C熔体黏度/(mPa·s)	3 140	3 510	3 950	4 450	4 930
T_g /°C	53.3	53.9	54.5	55.3	56.1
消光光泽(60°)/%	6.5	5.8	5.3	6.4	8.4
耐正反冲击/cm	+50/-40	+50/-40	+50/-50	+50/-40	+50/-40
涂层外观	平整	平整	平整	轻微	明显
	细腻	细腻	细腻	橘皮	橘皮

从表 5 结果可知,在酸值相当的情况下,树脂的熔融黏度随 TMP 用量的增加而提高,其 T_g 也出现逐步升高的趋势。从 TMP 单体结构可知其含有 3 个反应性基团,引入聚酯主链后会改变主链的线性结构,使部分主链从线性结构变成网状结构,这种网状结构会限制分子链的旋转和移动,网状结构的密度随 TMP 用量的增加而提高,导致分子链段运动更加困难,树脂 T_g 和熔融黏度表现得更高,尤其是熔融黏度上升更加明显。对比涂膜的消光光泽可知,涂膜的消光光泽随 TMP 用量的增加呈现先下降后升高的现象,表明适当用量 TMP 的加入有利于聚酯消光性能的提高。当配方中 TMP 用量提高至 1.5%,此时聚酯中的网状结构密度过高使树脂的黏度明显增大,导致粉末涂料流动性下降,涂膜产生明显橘皮现象;而且网状结构密度过高导致聚酯刚性明显提高,反而不利于涂膜的耐冲击性能;同时空间网状结构密度过高会阻碍消光剂在固化过程中向表面定向迁移,增加了涂膜表面的连续性,从而使涂膜光泽表现得更高^[7]。因此,综合粉末涂料的消光性能、耐冲击性能以及涂膜外观来看,TMP 在聚酯配方

中添加量在 1.0% 比较适宜。

2.4 消光聚酯在粉末涂料中的性能研究

2.4.1 聚酯的消光剂适应性研究

与市场不同牌号消光剂的适应性是衡量一款消光聚酯应用范围的重要指标之一,对本文制备的消光粉末涂料用 60/40 混合型聚酯的消光剂适应性进行试验,结果见表 6 所列。

表 6 搭配不同牌号消光剂制备的粉末涂料涂膜光泽 %

消光剂类型	牌号	60/40 消光聚酯	50/50 消光聚酯
纯物理类	消光剂 1	5.1	5.4
	消光剂 2	6.1	5.6
	消光剂 3	4.6	4.7
	消光剂 4	3.6	3.4
半化学类	消光剂 5	6.1	6.3
	消光剂 6	5.7	5.1
	消光剂 7	4.5	4.7
	消光剂 8	4.8	4.4

本文选取了目前市面上常用的几种代表性消光剂产品进行测试,其中消光剂 1~4 为纯物理类消光剂,消光剂 5~8 为半化学类消光剂,在粉末配方中分别添加 4% 的消光剂进行研究。从表 6 结果可以看出,搭配 8 种不同牌号的消光剂,制备的 60/40 消光聚酯的消光光泽均较为稳定,基本可以实现 5% 左右的消光光泽,在这 8 种不同种类的消光剂中,纯物理类消光剂 4 的消光效果最优,半化学类消光剂 7 的消光效果最优。从消光试验对比结果可知,60/40 消光聚酯的消光效果与 50/50 消光聚酯差别不大,达到了常规 50/50 消光聚酯的性能水平。

2.4.2 聚酯的烘烤炉温适应性研究

聚酯树脂要获得理想的消光效果,其在固化时对烘烤温度的控制有较高的依赖性,由于设备长期运行过程中存在的不稳定现象和施工过程中操作不严格的问题,烘烤温度偶尔也会存在一些偏离控制指标的情况,因此有必要考察其对烘烤炉温的适应性,这对于后续制备的粉末涂料在实际应用过程中具有重要的施工指导意义。所以本项目选取了消光剂添加量为 4% 的黑色体系消光粉末进行研究,消光剂选取的是泽和助剂的 3390 和 X8,结果见表 7 所列。

从表 7 结果可知,在 180~210 °C 的炉温范围内,随着烘烤炉温的上升,涂膜光泽均呈现下降趋势,但是下降程度并不明显,涂膜光泽基本维持稳定,该测试结果表明 60/40 消光聚酯基本可以克服在实际应用中固化炉温度波动带来的影响。涂膜冲击测试结果显示 190

°C 固化后涂膜可以获得良好的耐冲击性能,表明该温度下粉末涂料基本可以达到较为充分的固化程度。

表 7 烘烤炉温对涂膜光泽和耐冲击性能的影响

聚酯	消光剂	项目	固化炉温度/°C			
			180	190	200	210
60/40 消光聚酯	3390	60°光泽/%	6.9	6.4	6.1	5.9
		耐冲击/cm	+40/-40	+50/-40	+50/-50	+50/-50
50/50 消光聚酯	X-8	60°光泽/%	7.2	6.7	6.3	6.0
		耐冲击/cm	+40/-40	+50/-40	+50/-50	+50/-50
60/40 消光聚酯	3390	60°光泽/%	5.5	5.2	4.8	4.7
		耐冲击/cm	+50/-40	+50/-50	+50/-50	+50/-50
50/50 消光聚酯	X-8	60°光泽/%	5.7	5.3	5.1	4.9
		耐冲击/cm	+50/-40	+50/-50	+50/-50	+50/-50

注:耐冲击膜厚 60~80 μm,固化时间 10 min。

3 结语

1)EG 的加入会影响聚酯的消光性能,但考虑其对平衡配方成本有积极作用,因此建议其用量不超过 15%;

2)DEG 的加入有利于聚酯的消光性能,但用量过多会降低聚酯 T_g ,综合来看其用量不宜超过 10%;

3)适当用量 TMP 的加入有利于聚酯消光性能的提高,为了兼顾消光性能、机械性能和涂膜外观,其添加量宜控制在 1.0% 左右;

4)通过对消光剂适应性和炉温适应性等有关聚酯消光性能的研究可知,本文制备的 60/40 消光聚酯各项消光性能基本接近常规 50/50 消光聚酯,可以替代其应用于户内亚光粉末涂料的制备。

参考文献:

- [1] 郭黎晓.汽车涂装“油改粉”及相关新技术[J].现代涂料与涂装,2019(10):65-70.
- [2] 危遥义,李永.集装箱粉末涂料及涂装工艺研究[J].涂层与防护,2022(4):35-39.
- [3] 曾历,刘亮,李勇,等.固化促进剂对聚酯/环氧粉末涂料消光性能的影响研究[J].合成材料老化与应用,2022(3):17-19.
- [4] 吴宗栓,李光,叶永权,等.一种电热水壶用食品级粉末涂料的研究[J].现代涂料与涂装,2021(5):13-16.
- [5] 南仁植,闵自强,季虎,等.内装饰铝型材用消光粉末涂料的研究[J].现代涂料与涂装,2001(1):5-7.
- [6] 周坚,王胜鹏,钟明强,等.低成本聚酯粉末涂料表面改进的研究[J].涂料工业,2017(1):55-60.
- [7] 曾历,李勇,刘亮,等.户内消光粉末涂料用混合型聚酯树脂的合成研究[J].合成材料老化与应用,2018(3):28-32. ◆