

中红外光谱在醇酸聚酯粉末涂料行业中的应用

冯跃华, 焦金牛, 汪如琴

(安徽神剑新材料股份有限公司, 安徽 芜湖 241008)

摘要: 借助仪器表征中的中红外光谱, 对工作中遇到的有关聚酯粉末涂料行业中的若干问题进行分析, 如在聚酯树脂合成过程中的应用、对聚酯树脂和粉末中关注物质的分析、对醇酸聚酯粉末固化类型和固化机理的探究及对涂层缺陷的分析, 为快速解决粉末涂料的若干问题具有一定的借鉴作用。

关键词: 中红外; 醇酸聚酯; 粉末涂料

中图分类号: 630.7+2

文献标志码: A

文章编号: 1007-9548(2024)07-0012-03

The Middle Infrared Spectroscopy Application in Alkyd Polyester Powder Coating Industry

FENG Yue-hua, JIAO Jin-niu, WANG Ru-qing

(Anhui Shenjian New materials Co., Ltd., Wuhu 241008, Anhui, China)

Abstract: This article summarized solving problems in alkyd powder coating industry by using middle infrared spectroscopy (MIR), such as the application in alkyd producing procedures, the analysis of the concerned materials in alkyd and powder coatings, the mechanism research in curing procedures, the defect analysis of powder coatings, etc. A fast problem solving way was given to powder coating industries by using MIR.

Key words: middle infrared spectroscopy; alkyd polyester; powder coating

0 引言

聚酯树脂是由多元酸和多元醇直接酯化反应, 通过一种组分物质的量过量来制备羧基或羟基封端的聚酯。聚酯树脂作为粉末涂料的主要成膜物质, 其性能决定了粉末涂料的性能。随着科学技术的发展以及人们对安全健康产品的需求, 出现越来越多的改性聚酯树脂, 如不含偏苯三酸酐(TMA)的树脂、解决耐候性的含硅树脂、氟碳树脂等。因而, 对其指标及其结构的要求越来越严苛, 需要对粉末涂料的整个生产过程进行层层把控, 方可满足客户需求。

红外光谱属分子光谱, 分子光谱是四大谱学之一, 和核磁共振光谱、质谱、紫外可见吸收光谱一样,

是确定分子组成和结构的有力工具。根据未知物红外光谱中吸收峰的强度、位置和形状, 可以确定该未知物分子中包含哪些基团, 从而推断该未知物的结构。红外光谱具有灵敏度高、波数准确、重复性好等优点, 广泛应用于各行业。本文运用中红外光谱, 对实验室遇到的粉末涂料工作中的若干问题进行探究。

1 聚酯树脂反应过程监测

聚酯树脂合成大致分为 3 个阶段: 酸和醇在催化剂下催化、封端、抽真空进一步反应后加助剂。树脂合成过程中, 依靠常规的酸碱滴定控制酸值, 以及黏度计测试黏度。有些阶段反应较为迅速, 需不断监控酸值、黏度指标, 消耗大量时间, 且不够及时。对于前两个阶段, 都可以用中红外光谱进行跟踪, 观察反应的进行程度。

本试验监控第一个阶段(原料为对苯二甲酸、新戊二醇)的变化, 在反应过程中进行测试, 红外光谱见图 1 所示。

收稿日期: 2023-10-10

作者简介: 冯跃华(1985—), 男, 硕士, 助理工程师, 主要从事聚酯树脂合成、应用及相关材料的分析工作。E-mail: fyh2006813@126.com。

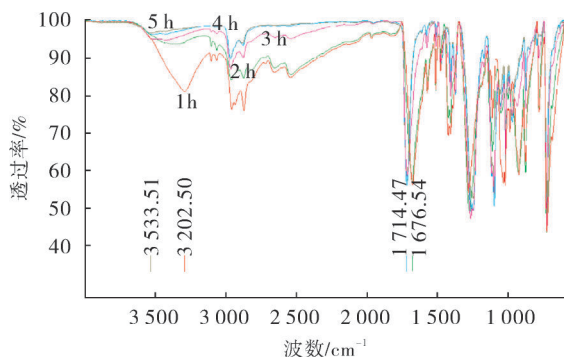


图1 树脂合成反应第一阶段的红外光谱

从图1可以看出,开始阶段,羧酸的C=O基在 $1\ 677\ \text{cm}^{-1}$ 处的振动吸收峰很快减小,形成酯的C=O基在 $1\ 714\ \text{cm}^{-1}$ 处的振动吸收峰也很快增大。后期, $1\ 714\ \text{cm}^{-1}$ 处的振动吸收峰变化不大。与此同时,可以看到新戊二醇的O—H基以及对苯二甲酸的O—H基在 $3\ 252\ \text{cm}^{-1}$ 处的伸缩振动吸收峰都逐渐减小。这说明一开始在催化剂的作用下,前期阶段对苯二甲酸消耗的速度很快,随着酯化反应的继续,主要反应为小分子酯逐渐聚合成大分子酯。

2 醇酸聚酯粉末涂料的固化类型、固化机理

醇酸聚酯树脂与固化剂结合,通过一定的条件(如烘箱、红外灯)加热进行固化反应。常见的固化类型,按照固化剂不同可以分为以下几类。

2.1 异氰脲酸三缩水甘油酯(TGIC)固化

异氰脲酸三缩水甘油酯(TGIC)是(纯)聚酯粉末涂料中用量最多的固化剂。TGIC分子由异氰脲酸和环氧氯丙烷反应而成,结构中有脲基和环氧基等。TGIC与多羟基型聚酯树脂的主要反应是TGIC的环氧基与树脂端羧基之间反应交联固化。

反应前后红外光谱会出现如下变化:1)由于羧基反应后大量减少,固化后 $3\ 400\sim 2\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 位置的羧基吸收峰会减弱;2)固化反应后TGIC中的环氧环消失;3)固化后环氧环消失使TGIC中羰基化学环境发生变化,羰基吸收峰向高频移动。

2.2 羟烷基酰胺(HAA)固化

由于TGIC具有潜在遗传毒性和高刺激性,许多国家和地区已限制使用和禁用TGIC,2011年我国工信部也将其列入淘汰落后生产工艺装备和产品,因此作为TGIC替代品的HAA也得到更快速的发展,并逐渐取代TGIC成为户外纯聚酯粉末的主要固化剂。羟烷基酰胺(HAA)固化剂是(纯)聚酯粉末涂料中常用的固化剂,工业中用量仅次于TGIC固化剂。HAA为四(β -羟乙基)己二酰胺,分子结构中含酰基、叔胺基、羟

基、亚甲基。

HAA通过4个羟基与聚酯树脂的羧基反应,固化机理为: $\text{R}'\text{—OH}+\text{R}''\text{—COOH}\rightarrow\text{R}'\text{—COO—R}''+\text{H}_2\text{O}$,反应脱水缩聚,因此固化后羟基吸收峰强度明显降低。主要原因是:1)固化后羟基含量下降,羟基对HAA酰胺的氢键效应减弱,使得HAA中C=O基吸收峰明显减弱;2)固化后HAA结构中伯醇吸收峰消失。

2.3 环氧树脂固化

常见的环氧树脂是双酚A环氧树脂,由双酚A和环氧氯丙烷反应而成,分子中有双酚A主体结构、醚键、羟基、环氧基。环氧树脂与羧基树脂固化反应主要是羧基使环氧开环,氢转移加成生成羟基,同时羧基转化为酯基。

其红外光谱会出现如下变化:1)羧基峰中的羟基吸收带波数较低,脂肪族羟基吸收波数较高。固化后羧基峰减弱,羟基峰增强,羟基吸收峰向高频方向移动。表现为环氧开环后,氢转移加成生成羟基;2)固化后羧基变成酯基,酯基中有醚键,产生一个新的峰——芳香族醚基吸收峰;3)由于环氧基被开环,所以环氧基吸收峰消失。

2.4 封闭型多异氰酸酯固化

封闭型多异氰酸酯是多异氰酸酯用己内酰胺等封端形成的化合物,由于封端后异氰酸酯基暂时失去活性,封闭型多异氰酸酯对水、醇、酸等活性氢类化合物不再敏感,具有优良的耐溶剂和耐水性能。封闭型多异氰酸酯在加热到 $140\ ^\circ\text{C}$ 以上开始分解为多异氰酸酯和己内酰胺,分子结构中有脲基、酰胺基、甲基、亚甲基等。

多异氰酸酯与羟基型聚酯的端羟基反应生成酰胺酯结构 $\text{R}_1\text{—NH—COO—R}_2$ 而固化,其固化机理如下: $\text{R}_1\text{—N=C=O}+\text{R}_2\text{—OH}\rightarrow\text{R}_1\text{—NH—COO—R}_2$ 。其固化后的红外光谱会有如下变化:1)固化反应消耗羟基,羟基强度明显下降;2)封闭型多异氰酸酯分解产生的己内酰胺有部分受热挥发,C—N键吸收峰强度减弱;3)固化后样品中酰胺吸收带强度减弱。

2.5 应用实例

2.5.1 树脂中残留偏苯三酸酐(TMA)鉴别

偏苯三酸酐在混合型聚酯树脂合成过程中,常作为一种封端物质,使得体系的官能度较高。然而,TMA对人体有一定的伤害,如与人体皮肤接触,会造成轻度皮肤疼痛;吸入会刺激呼吸膜,甚者会造成哮喘等呼吸系统疾病,因此,TMA被欧盟委员会确定为高度关注物质(SVHC)。对于树脂中残留的TMA,可通过中红外光谱方法快速鉴别是否含有TMA。某一含TMA的聚酯树脂与某一不含TMA的聚酯树脂的红外光谱

见图 2 所示。

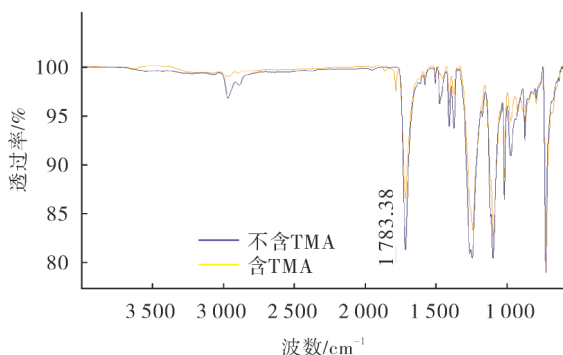


图 2 含 TMA 和不含 TMA 的聚酯树脂的红外光谱

从图 2 可以看出,含 TMA 的聚酯树脂在 1783 cm^{-1} 处出现 TMA 酸酐的 $\text{C}=\text{O}$ 基伸缩振动峰,而不含 TMA 的聚酯树脂在此无吸收峰。

2.5.2 粉末中含硅物质鉴别

中红外光谱在粉末涂料的物质鉴别中也有一定的应用。如客户送样,需要判断其中是否含有有机硅物质,可通过红外光谱进行分析,其红外光谱见图 3 所示。

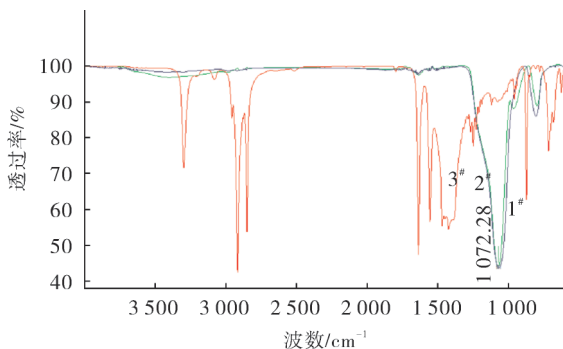


图 3 1# 含硅标准物质与 2#、3# 未知粉的红外光谱

从图 3 可以看出,1# 含硅标准物质和 2# 未知粉在 1072 cm^{-1} 和 880 cm^{-1} 均有 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 的伸缩振动吸收峰,3# 未知粉在此处无红外吸收峰。

2.5.3 未知粉固化类型判别

基于上述固化类型及机理的综述,对客户送来一未知粉进行红外光谱分析,探究其是户内还是户外粉。客户未知粉的红外光谱见图 4 所示。

通过与上述 4 种固化剂的红外光谱进行比较,可以发现 1678 cm^{-1} 处无峰,不是 TGIC 固化; 1690 cm^{-1} 处无峰,不是封闭型多异氰酸酯固化;同时,在 $1357\sim 1259\text{ cm}^{-1}$ 的 HAA 特征峰也没有。然而,在图中均能发现环氧的吸收峰,故推断该未知样为环氧固化。

进一步进行紫外老化 UVB 测试 (GSB AL631—2012),发现该粉固化后的涂层不到 48 h 保光率就降至 50% 以下,此与户外树脂不符。

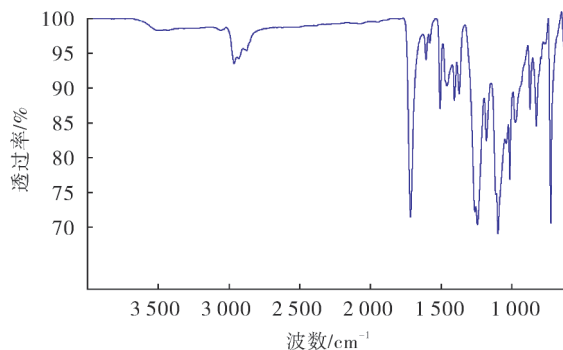


图 4 未知粉的红外光谱

3 涂层缺陷(显微红外)

在粉末涂料行业中经常会遇到涂层异常的情况,如缩孔、针孔、气孔、涂膜表面有颗粒疙瘩等问题。显微红外分析是一种将显微镜和红外光谱相结合的精密仪器,可以对微小样品或微小区域进行红外分析,并可利用谱图检索、差谱等软件功能,定性判断未知物。对某一涂层含有的异物进行的显微红外光谱见图 5 所示。

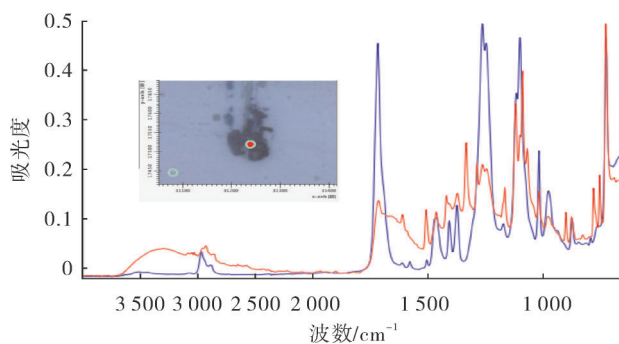


图 5 涂层异物显微红外光谱

异物可见光照片及红色实心点异物对应红色光谱,蓝色是聚合物膜的谱图,仔细对比发现,异物光谱中还是包含了聚合物膜的红外信息。做差谱后再进行谱图检索得知,该异物为蓝色染料。

4 结语

本实验室借助于中红外光谱分析方法,就醇酸聚酯树脂合成、粉末及其固化过程中遇到的问题进行了分析并总结。结果表明,中红外光谱分析对聚酯树脂粉末涂料行业中遇到的若干问题的快速解决具有极好的协助作用。