

透明粉末涂料用氟改性丙烯酸树脂的研究

阳铭铭¹, 陈仕箐², 吴水连², 李会宁², 曹德榕¹

(1.华南理工大学化学与化工学院, 广州 510641; 2.肇庆千江新材料科技股份有限公司, 广东 肇庆 526238)

摘要: 分析了热固型粉末涂料用树脂, 以三氟丙烯酸乙酯(TFEA)作为改性单体, 合成了含氟烷基侧基丙烯酸粉末涂料用树脂。利用红外光谱(FT-IR)对树脂进行了表征, 对涂膜进行了接触角(CA)、UVB人工加速老化测试, 结果表明保光性和耐水性能有比较好的提升。

关键词: 粉末涂料; 丙烯酸树脂; 三氟丙烯酸乙酯

中图分类号:TQ633 文献标志码:A 文章编号:1007-9548(2024)10-0015-04

Research on Fluorine-modified Acrylic Resin for Transparent Powder Coating

YANG Ming-ming¹, CHEN Shi-qing², WU Shui-lian², LI Hui-ning², CAO De-rong¹

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China;

2.Zhaoqing Qianjiang High-tech Materials Technology Co., Ltd., Zhaoqing 526238, Guangdong, China)

Abstract: In this paper, resins for thermosetting powder coatings were analyzed, and 2,2,2-trifluoroethyl acrylate (TFEA) was used as a modified monomer to synthesize fluoroalkyl side acrylic powder coating resins. Infrared spectroscopy (FT-IR) was used to characterize the resin. the contact angle (CA) and UVB artificial accelerated aging tests were carried out on the coating film, and the results showed that the gloss retention and water resistance were well improved.

Key words: powder coating; acrylic resin; 2,2,2-trifluoroethyl acrylate

0 引言

随着环保意识的增强, 粉末涂料以其无溶剂无污染的显著优势受到人们的青睐, 粉末涂料的类型多种多样, 广泛应用于各类防腐和装饰场所。粉末涂料根据其固化机理的不同可以大致分为热固型和热塑型两大类。热塑型粉末涂料在成膜时没有发生化学反应, 只是涂料遇热熔融流动再遇冷固化成膜, 加工过程较为简单, 主要包括聚乙烯和聚氯乙烯等; 而热固型粉末涂料配方中包括树脂和固化剂, 在熔融过程中树脂和固化剂之间发生固化交联反应, 形成致密稳定的三维网状结构, 其性能较前者更为优越, 在粉末涂料市场占据了主导地位。

如图1所示, 热固型粉末涂料根据树脂的不同又可以大致分为环氧型、聚酯型、丙烯酸型三大类, 这三大类占据了热固型粉末涂料的绝大部分市场, 除此之外还有聚氨酯型等^[1]。在这三种粉末涂料中, 环氧型粉末涂料存在耐候性差、易黄变的不足, 而透明粉末涂料需要具备高耐候、高透明、高流平的性能, 环氧类粉末涂料显然不合适, 因此目前在该领域的应用主要使用丙烯酸和聚酯粉末涂料两类。其中聚酯型粉末涂料在耐候和流平性方面比丙烯酸型差一些, 故丙烯酸型更加适用于铝轮毂粉末涂装。丙烯酸型粉末涂料根据其固化反应的不同又可以分为环氧型丙烯酸、羟基型丙烯酸、羧酸型丙烯酸^[2], 环氧型丙烯酸以其优异的性能占绝对主导地位, 但起步较晚, 还有很大发展空间。葛棋等^[3]使用夺氢能力较弱的过氧化醋酸叔戊酯作为引发剂, 制备了一种流动性和耐盐雾较好的丙烯酸树脂。王韶顺等^[4]通过引入一种双官能团单体乙二醇二甲基丙烯酸酯制备了一种高流平丙烯酸树脂, 其流动性能

收稿日期: 2024-06-28

作者简介: 阳铭铭(1999—), 男, 硕士在读, 主要从事透明粉末涂料用丙烯酸树脂制备与改性研究工作。E-mail: mingmyang@163.com。

可以达到 8 级。汪一波等^[9]通过引入一种含羟基单体丙烯酸羟乙酯制备了一种兼顾流平性和附着力的新型丙烯酸树脂。

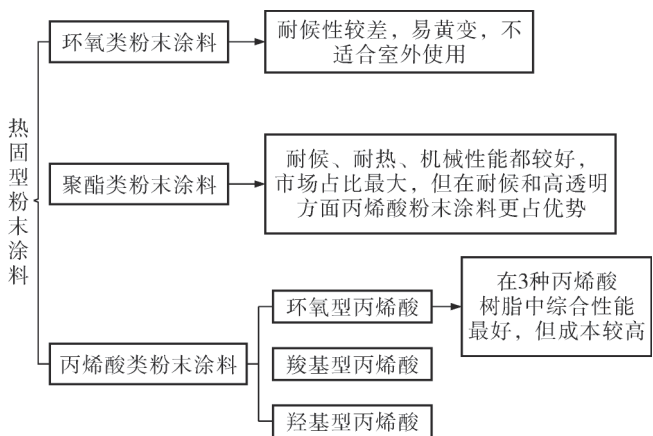


图 1 热固性粉末涂料主要类别

本文开发了一种适用于粉末涂料的含氟烷基侧基丙烯酸树脂, 由于三氟丙烯酸乙酯(TFEA)均聚物较低的玻璃化转变温度, 分子链柔韧性较好, TFEA 的枝连不仅有效提升了涂膜的耐水性及耐候性, 还提高了涂膜的流平性能, 具有较好的应用前景。

1 试验部分

1.1 主要原材料

三氟丙烯酸乙酯(TFEA): 分析纯, 乐研; 甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA): 分析纯, 百灵威; 甲基丙烯酸甲酯(MMA): 分析纯, 乐研; 过氧化二叔丁基(DTBP)分析纯, 阿拉丁; 丙二醇甲醚醋酸酯(PMA), 工业级, 市售; 十二烷二酸(DDDA): 麦克林, 分析纯; 安息香、流平剂: 工业级, 市售。

1.2 树脂合成及涂层制备过程

在装有机械搅拌器、恒压滴液漏斗、冷凝管和温度计的四口烧瓶中, 加入有机溶剂 PMA 并启动搅拌, 升温至 135 °C, 以达到聚合所需的温度。将 90% 的引发剂与全部单体 (TFEA:GMA:MMA=(1~5):(6~15):(1~9)) 混合均匀形成混合物料, 通过蠕动泵以恒定速度在 3 h 内缓慢滴加到反应烧瓶中。滴加完毕后, 保温反应 1 h, 再补加剩余的 10% 引发剂, 并继续保温约 2 h。反应结束后, 将温度升至 145 °C 并开始抽真空, 逐步增加真空度至 0.096~0.098 MPa 以去除大部分溶剂。然后趁热将聚合产物倒出, 并在真空干燥箱中干燥 8~10 h, 最终得到自制的透明丙烯酸树脂。取 300 g 树脂与 60 g DDDA 固化剂、3 g 流平剂、1.2 g 安息香混合, 经熔融挤出和粉碎后, 采用静电粉末喷涂的方式制备涂层。

1.3 试验测试方法

UVB 老化测试: 按 GB/T 14522—2008 的规定进行。

水接触角测试: 在合适的试验环境下, 设置水滴体积为 2 μL, 采用座滴法在样品的 5 个不同区域分别进行测试。

XPS 测试: 使用赛默飞 Thermo Kalpha 型 X 射线光电子能谱仪对涂层表面元素进行分析。

吸水率测试: 喷涂前将底板置于天平上进行称量, 记录底板质量, 然后进行喷板, 待样板烘烤冷却后再进行称量, 记录喷板后样板质量; 将样品放置于水中, 水温保持在 (23±2) °C, 一段时间后取出, 使用滤纸擦干表面然后进行称重, 根据试验前后质量计算吸水率。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

对制备的 TFEA 改性树脂进行了红外光谱测试, 结果如图 2 所示。3 440 cm⁻¹ 是 O—H 的吸收峰, 2 953 cm⁻¹ 是 CH₂ 中 C—H 的吸收峰, 1 730 cm⁻¹ 是 C=O 的吸收峰, 910 和 847 cm⁻¹ 是来自于单体 GMA 中环氧基, 1 241 cm⁻¹ 处是来自 C—F 键的吸收峰, 说明含氟单体 TFEA 已经参与了聚合反应, 成功合成了一种透明粉末涂料用含氟烷基丙烯酸树脂。

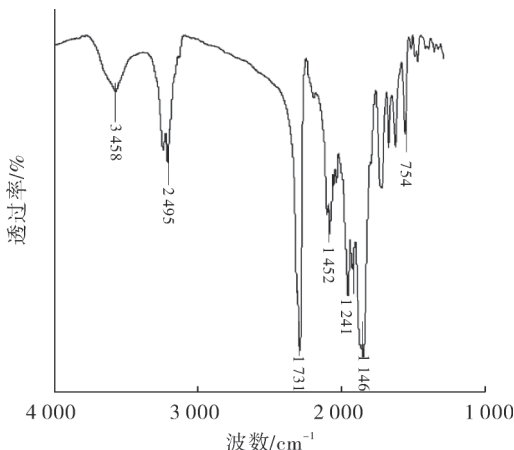


图 2 氟改性树脂红外光谱

2.2 接触角测试

如图 3 所示, 使用自制的含氟烷基丙烯酸树脂在铝板上制备了 TFEA 改性涂层, 对涂层进行了水接触角测试。从图 3 可以看到 TFEA 改性后的涂层水接触角更大, 当 TFEA 加入量为 30% 时, 涂层的水接触角超过 100 °达到了 103.5 °, 表现出了疏水性, 而原丙烯酸树脂涂层接触角仅为 75.2 °, 相较而言涂层疏水性有明显增加。这说明氟烷基的加入明显增强了涂层的憎水性, 而涂层憎水性的提高有利于阻碍外界水分子对涂层的渗透, 从而使涂层耐水性增加。

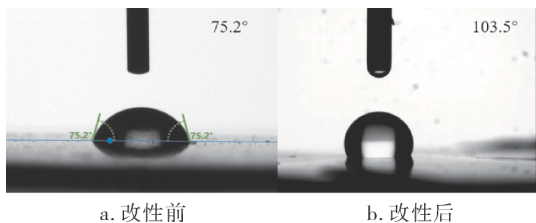


图3 TFEA 改性涂层水接触角

2.3 涂层表面元素分析

使用 DDDA 作为固化剂制备了氟改性透明粉末涂层, 利用 XPS 对氟改性透明涂层表面元素进行分析, 在不考虑转化率, 单体完全枝连的情况下 TFEA 单体中氟元素质量分数为 35.1%, 由单体配比可以计算出树脂中氟元素质量分数为 11.1%, 涂层中氟元素质量分数为 9.3%。如图 4 所示, 涂层氟元素质量分数达到 24%, 远大于理论值, 这说明氟元素在涂层中存在表面富集效应, 这主要是因为丙烯酸树脂分子链上引入的氟烷基侧基会向涂层表面移动, 这一现象与一般氟改性涂层类似^[6], 大量的氟元素会富集在涂层表面有效降低了涂层的表面能, 涂层表面的疏水效果也主要来自于此。

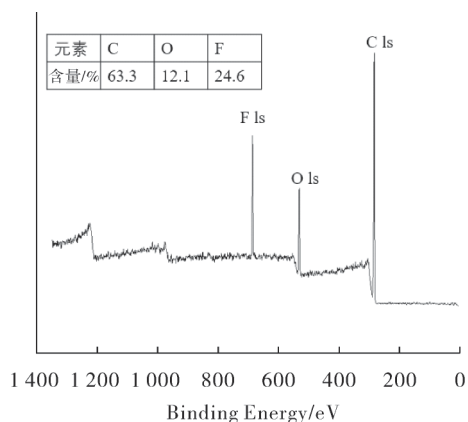


图4 涂层表面 XPS 测试

2.4 TFEA 添加量对涂层吸水率的影响

耐水性越好则外界水分子更难以渗入涂层内部, 对应吸水率也就越低, 因此试验通过测试不同 TFEA 含量涂层吸水率来反映 TFEA 对涂层耐水性能的影响。如图 5 所示, 可以看到随 TFEA 用量的增加, 涂层的吸水率逐渐降低, 当添加量增加至 30% 时吸水率迅速降低至 5% 左右, 再增加用量时吸水率变化趋于平缓。这主要是因为 TFEA 在丙烯酸树脂分子量链中引入了憎水的氟烷基侧基, 降低了涂层的亲水性, 外部的水分子更难以渗入到涂层内部, 涂层的耐水性能得到

提高。同时可以发现 TFEA 添加量较少时涂层吸水率下降较快, 而进一步增加 TFEA 用量时吸水率变化趋于平缓, 涂层耐水性能提高并不明显, 考虑到含氟单体一般价格较高, 因此 TFEA 的添加量应合理控制。

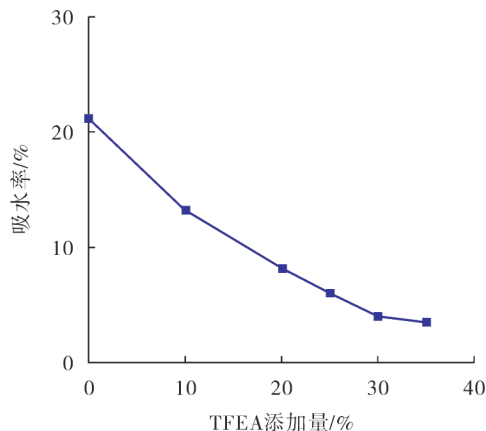


图5 涂层吸水率随 TFEA 添加量的变化

2.5 加速老化试验

对氟改性透明粉末涂层进行 UVB 老化测试, 结果如图 6 所示。可以看到在试验初期涂层光泽度会出现一定程度的上升, 从而导致保光率超 100% 的情况, 可能是由于涂层的树脂会在受热情况下变软, 在涂层表面树脂比例增大所致。UVB 老化 1 000 h 时 TFEA 改性涂层保光率仍保持 96%, 比丙烯酸粉末涂层保光率更好。这是由于 C—F 键具有极高的键能, 因此含氟聚合物往往具有极好的耐候性, 氟烷基的引入有利于提高涂层整体的抗老化性能, 对于制备高保光透明粉末涂料意义重大。

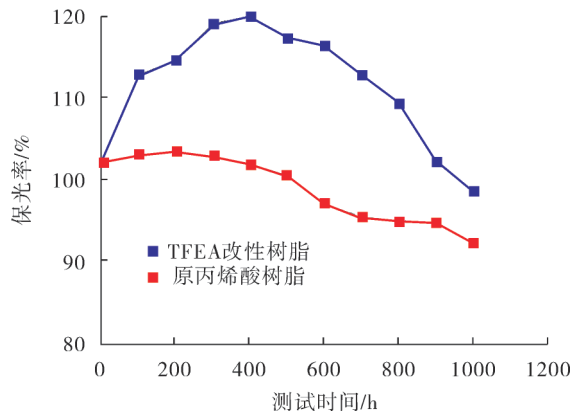


图6 涂层保光率随时间的变化情况

2.6 透明粉末涂料主要性能对比

使用自制氟改性树脂以及 DIC 公司的进口丙烯酸树脂分别搭配 DDDA 固化剂制备透明粉末涂料, 对

其基本性能进行测试,固化条件为 180 °C、10 min。测试结果如表 1 所列。可以看到使用氟改性树脂制备的粉末涂层性能优良,附着力 0 级,耐冲击性 40 cm,铅笔硬度 H,综合性能与进口树脂产品接近,且由于 TFEA 均聚物较低的玻璃化转变温度,分子链柔韧性较好,涂膜流动性好,氟改性丙烯酸树脂的水平流动性超过了进口丙烯酸树脂。综上,表明成功合成了一种高性能的透明粉末涂料用氟改性丙烯酸树脂。

表 1 综合性能对比

性能	进口丙烯酸树脂	TFEA 改性树脂
面板外观	平整透明度高	平整透明度高
附着力/级	0	0
耐冲击性(40 cm)	微裂	微裂
铅笔硬度	HB	H
3 mm 弯曲	通过	通过
水平流动/cm	3.60	3.65
流长/cm	>15	>15
胶化时间/s	52	55
1 000 h UVB 保光率/%	90	96

(上接第 11 页) 储罐,MEK 擦拭试验必须达到 5 级才能装载化学品。

表 4 实际应用中的涂装数据

温度/°C	表干时间/h	硬干时间/h	适用期/h	最小重涂间隔/h
5	2.0	24	6	48
15	1.5	24	4	24
25	1.0	8	4	24
40	0.5	4	2	24

4.3 实际使用过程中的注意事项

1)对涂覆有该涂料的结构进行切割时会产生烟尘,应做好适当的防护。

2)配漆时先将 A 组分搅拌均匀,再按配比加入 B 组分混合均匀,根据施工需要和环境变化调节稀释剂的用量,充分搅匀并熟化,使用过程中应持续搅拌。

3)施工时应尽量避免干喷或涂覆过厚,在“干喷”的涂层之上涂覆下一道涂层可能会出现针孔。该涂层建议只涂覆一道,50~120 μm 干膜厚度是适合的,即可获得良好的防腐蚀性能,当涂层超过 120 μm 时会造成开裂。如果需要多道涂覆,必须保证前一道涂层完全

3 结语

1)本文分析了热固型粉末涂料用树脂。2)以三氟丙烯酸乙酯(TFEA)作为改性单体,合成了含氟烷基侧基丙烯酸粉末涂料用树脂,利用红外光谱(FT-IR)对树脂进行了表征。3)对涂膜进行了接触角(CA)、吸水率和 UVB 人工加速老化测试,结果表明保光性和耐水性能有比较好的提升。

参考文献:

[1] 周庆丰.GMA 型丙烯酸酯共聚树脂的合成及其粉末涂料制备[D].天津:河北工业大学,2007.

[2] 刘景霞.环境友好型汽车涂料[D].郑州:郑州大学,2013.

[3] 葛棋,顾宇昕,李勇,等.透明粉末涂料用丙烯酸树脂的合成及性能研究[J].涂料工业,2018(10):20-24.

[4] 王韶顺,马志平,李勇,等.高流平罩光粉末涂料用丙烯酸树脂的合成及性能研究 [J]. 合成材料老化与应用,2022(3):23-26.

[5] 汪一波,柯方伟,杨志萍,等.粉末涂料用新型丙烯酸树脂的合成及应用研究[J].中国涂料,2020(10):38-43.

[6] 徐小龙,李保松,乌学东.甲基丙烯酸六氟丁酯接枝环氧粉末涂料研究[J].涂料工业,2010(4):56-59.

固化至 MEK 擦拭试验 5 级或在 2 h 内未固化前进行自身的重涂。

5 结语

研制的醇溶性无机富锌底漆,具备优异的力学、耐高温性、防腐性和配套性,产品性能满足实际使用过程中的各种需求。同时,耐高温防腐性能、固化时间与力学性能这三者的关系,必将是今后重点研究的问题。此外,在新环境、新要求、新发展的未来方向上,醇溶性无机富锌底漆将会向水性化、高固体分化、低 VOC、无溶剂化、绿色环保经济的方向发展。

参考文献:

[1] 李梅林.新一代的耐高温车间底漆特点及其应用[J].上海造船,2007(1):50-51

[2] 黄淑芬,王小妹,马志平,等.正硅酸乙酯制备无机耐高温涂料的研究[J].涂料工业,2012(1):46-49

[3] 解蓓蓓,张盈盈,韩文礼,等.醇溶性无机富锌涂料的研究与应用[J].现代涂料与涂装,2011(7):10-13.

[4] 温静卫,王同赛,叶爱玲,等.醇溶性无机富锌底漆固化程度的影响因素研究[J].中国涂料,2010(10):25-27.