

有机硅改性水性聚酯的制备与性能

崔建东, 李培礼, 罗 闯, 张长川, 朱广军*
(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要:以新戊二醇(NPG)、三羟甲基丙烷(TMP)、间苯二甲酸(IPA)、己二酸(AA)、偏苯三酸酐(TMA)等为主要原料,通过熔融法制备端羟基水性聚酯树脂(HWPR),再以有机硅单体甲基三乙氧基硅烷(MTES)为改性剂,合成有机硅改性水性聚酯树脂(Si-HWPR),并与高甲醚化氨基树脂(HMMM)固化剂配制成有机硅改性水性聚酯烘漆。利用 FT-IR、¹H-NMR 与 XRD、TGA 分别对聚合物结构与性能进行表征,研究了不同 MTES 质量分数对水性聚酯和 Si-HWPR 涂膜性能的影响。结果表明,随着 MTES 质量分数的增加,Si-HWPR 的黏度逐渐降低,粒径逐渐增大,涂膜的吸水率和拉伸强度逐渐降低,水接触角和断裂伸长率不断增大。当体系中 MTES 质量分数为 10% 时,涂膜的综合性能最佳,耐热耐水性能显著提高。

关键词:有机硅;水性;聚酯树脂;烘漆

中图分类号:TQ323.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)04-0160-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.04.037

Preparation and properties of silicone-modified waterborne polyester resin

CUI Jian-dong, LI Pei-li, LUO Chuang, ZHANG Chang-chuan, ZHU Guang-jun*

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Firstly, hydroxyl terminal waterborne polyester resin (HWPR) is prepared by melting process using neopentyl glycol (NPG), trimethylol propane (TMP), isophthalic acid (IPA), adipic acid (AA) and trimellitic anhydride (TMA) as main raw materials, and then reacts with methyl triethoxysilane (MTES) to obtain silicone-modified waterborne polyester resin (Si-HWPR). Finally, silicone modified waterborne polyester baking paint is formed by mixing Si-HWPR with high methylated melamine resin, a curing agent. The structure and properties of polymer are characterized by FTIR, ¹H-NMR, XRD and TGA. The effects of MTES content on the performance of Si-HWPR and Si-HWPR coating film are studied. The results show that with the increase of MTES content, the viscosity of Si-HWPR decreases, the particle size in dispersion increases, both the water absorption rate and tensile strength of coating film decrease and both the water contact angle and elongation at break of coating film increase. The coating film has the best comprehensive performance and the significantly-improved heat and water resistances when the mass fraction of MTES is 10%.

Key words: silicone; waterborne; polyester resin; baking paint

聚酯树脂作为成膜物质具有高硬度、高抗冲、高光泽、高附着、良好的耐候性能等特点,广泛应用于汽车、罐头、建材、家电等各行业领域^[1]。为了环境保护和限制可挥发性有机物(VOC)的排放,水性聚酯涂料应运而生,发展前景良好^[2-6]。但水性聚酯(HWPR)中存在易水解的酯键,导致其耐水性差、贮存稳定性不足等缺点^[7-8],应用范围受到了一定程度的限制。因此,对 HWPR 的水性化和相应改性研究具有重要意义^[9-10]。

有机硅中富含 Si—O 键,其表面能低,可在成膜时向膜表面富集形成富含 Si—O—Si 链的稳定保护层,赋予改性聚合物涂层优异的耐水性、耐候性和耐高温性能^[11]。Garima^[12]利用端羟基聚二甲基硅氧烷(HO—PDMS)改性水性聚酯,并与氨基树脂(HMMM)固化制得烘烤漆,改性后的涂层抗紫外、抗划伤性和疏水性均提到提高。张丽丽^[13]、钱

涛^[14]、史海兵等^[15]用含甲氧基或乙氧基的有机硅中间体改性水性聚酯,得到的改性聚酯的热硬度、耐水性均有相应的提高,但存在溶剂量较多、高能耗等缺陷。周达朗^[16]用 MTES 单体接枝改性水性醇酸树脂,制得常温自干型有机硅改性水性醇酸树脂,改性后产品具有优良的耐水性和耐热性,产品稳定性良好。目前关于 MTES 改性水性聚酯的报道较少。

笔者利用有机硅单体 MTES 接枝改性端羟基聚酯树脂并水性化,得到有机硅改性水溶性聚酯树脂,并与高甲醚化氨基树脂固化反应得到有机硅改性水性聚酯涂膜,考察了 MTES 质量分数对水性聚酯性能和 Si-HWPR 涂膜性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要实验原料与实验仪器

新戊二醇(NPG)、三羟甲基丙烷(TMP)、间苯

收稿日期:2017-09-14

作者简介:崔建东(1991-),男,硕士生,主要从事水性涂料研究与开发,njustjd@163.com;朱广军(1963-),男,研究生,教授,主要从事水性树脂及表面活性剂的研究与开发,通讯联系人,025-84315514, zhugj@njust.edu.cn。

二甲酸(IPA)、二月桂酸二丁基锡(DBTDL)、乙二醇丁醚(BCS)、*N,N*-二甲基乙醇胺(DMEA),均为化学纯;己二酸(AA),分析纯;偏苯三酸酐(TMA),质量分数为97%;甲基三乙氧基硅烷(MTES),质量分数为98%;高甲醚化氨基树脂(HMMM),工业级。

Vertex 70型红外光谱仪;D8 Advance型X射线衍射仪,德国Bruker生产;Avance III型500 MHz核磁共振谱仪,瑞士Bruker生产;Zetasizer Nano ZS90型粒度分析仪,英国Malvern生产;SL200型接触角仪,美国Kino生产;CMT-2000微型控制电子万能试验机,深圳新三思材料检测公司生产;TGA/SD-TA851e型热重/同步差热分析仪,瑞士mettlertoledo生产。

1.2 有机硅改性水性聚酯的制备

向四口烧瓶中加入配方量的NPG、IPA、AA、TMP、DBTDL, N_2 氛围下加热至140℃,待物料大部分熔融并具有流动性,开始缓慢搅拌,通冷凝水,程序升温到210℃,反应至体系酸值降低到10 mg(KOH)/g以下,降温至160℃,加入TMA升温至180℃反应40 min,控制酸值在45~55 mg(KOH)/g,阶梯式降温至90℃,加入MTES并均匀搅拌20 min,匀速滴加配方量的去离子水,滴加完成后反应2 h,加入BCS降低黏度,调整体系固含量为85%,降温60℃下,加入DMEA中和反应0.5 h,最后加入去离子水调整固含量为40%,搅拌出料。

1.3 有机硅改性水性聚酯涂膜的制备

将配方量的水性聚酯与氨基树脂、消泡剂混合均匀,分别涂在马口铁板与载玻片上烘干制得漆膜。

1.4 水性聚酯涂膜性能测试

耐水性:根据GB/T 5209—1985,在(40±1)℃的条件下浸泡漆膜,并观察其有无发白起泡现象。

耐酸、耐碱、耐乙醇性测试:取1.3中所述方法制备的涂膜,根据GB/T 9274—1988,将铁板的2/3处分别浸泡在0.5 mol/L的HCl、0.5 mol/L的NaOH、95%工业酒精中,观察涂膜表面变化。

其他测试:吸水率、附着力、硬度、耐冲击性等均按相应国标进行测试。

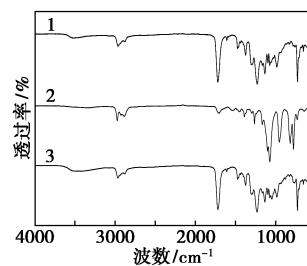
2 结果分析与讨论

2.1 水性聚酯结构分析

水性聚酯(HWPR)和改性水性聚酯(Si-HWPR)的红外光谱图如图1所示。

由图1中谱线1可以看出,3 516 cm^{-1} 处为—OH特征吸收峰;1 720 cm^{-1} 处是聚酯骨架上C=O

的伸缩振动吸收峰,1 608 cm^{-1} 处为苯环上C=C振

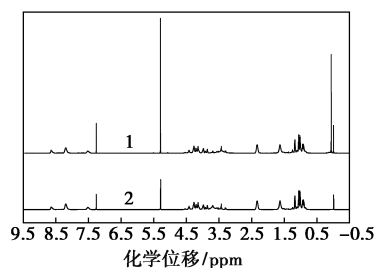


1—HWPR;2—MTES;3—Si-HWPR

图1 MTES改性水性聚酯树脂的FT-IR谱图

动吸收峰;1 230、1 096、1 073 cm^{-1} 为C—O—C伸缩振动吸收峰,说明聚酯链中有醚化现象,1 134 cm^{-1} 处为IPA中C—O伸缩振动吸收峰^[18]。由图1中谱线2可以看出,1 259 cm^{-1} 处为Si—C对称变形振动吸收峰,1 073 cm^{-1} 处为Si—O—C伸缩振动吸收峰,953 cm^{-1} 处为—OC₂H₅的特征吸收峰,818 cm^{-1} 处为Si—C平面摇摆振动吸收峰。由图1中谱线3可以看出,3 523 cm^{-1} 处为—OH伸缩振动峰,1 073、1 047 cm^{-1} 处分别为Si—O—C伸缩振动吸收峰和Si—O—Si伸缩振动吸收峰,两峰与C—O—C吸收峰部分重叠导致峰形较宽;另外,879 cm^{-1} 处出现Si—C摇摆振动吸收峰,953 cm^{-1} 处Si—OC₂H₅的特征峰消失,这些结果都证实了有机硅单体和聚酯树脂之间发生脱水脱醇的缩聚反应,表明有机硅已经成功接入聚酯骨架链中。

水性聚酯树脂的¹H-NMR谱图如图2所示。



1—Si-HWPR;2—HWPR

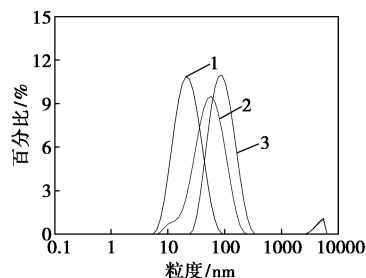
图2 MTES改性水性聚酯的¹H-NMR谱图

图2中谱线1、谱线2均出现以下相同的特征峰:δ 7.5、8.2、8.7 ppm为IPA苯环上C—H特征峰;δ 4.27、1.8 ppm为NPG的CH₂、CH₃特征峰;δ 2.34、1.65 ppm为AA上2个相连的CH₂特征峰;δ 1.3 ppm三重峰附近为TMP上—CH₂CH₃吸收峰^[19]。同时,谱线1在δ 0.06 ppm附近出现新峰,为Si—CH₃上H的特征峰,说明MTES已经成功接入水性聚酯分子链中,这也与红外分析结果相互佐

证。另外,根据 δ 4.2、4.0 ppm 两峰为同一个 NPG 单元的 2 个 CH_2 峰,即为 IPA-NPG-AA 连接时 NPG 单元的氢谱峰^[20],确定聚酯骨架中含有 IPA-NPG-AA 单元,对于聚酯骨架的确定提供一定的基础。

2.2 粒径分布

MTES 改性水性聚酯树脂的粒径分布如图 3 所示。



1— $w(\text{MTES})=0$; 2— $w(\text{MTES})=5\%$; 3— $w(\text{MTES})=10\%$

图 3 MTES 改性水性聚酯树脂的粒径分布图

从图 3 中可以看出,制备水性聚酯的平均粒径分别为 12.93、39.97、48.65 nm,粒径逐渐增大;该粒径均处于胶体溶液 1~100 nm 范围内,分散性良好; PDI 分别为 0.195、0.339、0.352,证明制得的水性聚酯树脂粒径分布比较集中,稳定性较好,能稳定储存^[16]。

2.3 MTES 质量分数对水性聚酯树脂性能的影响

MTES 质量分数对水性聚酯性能的影响如表 1 所示。

表 1 MTES 质量分数对水性聚酯树脂性能的影响

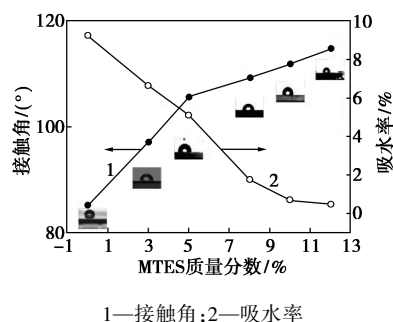
MTES 质量分数/%	黏度/ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	粒径/ nm	水分散性	外观	储存 稳定性/ 月
0	1438	12.93	澄清透明蓝光	淡黄色透明	>6
3	832	26.34	澄清透明蓝光	淡黄色透明	>6
5	445	39.97	澄清透明泛蓝光	淡青色透明	>6
8	405	44.64	澄清透明泛蓝光	淡青色透明	>6
10	311	48.65	轻微乳白半透明 泛蓝光	淡青色透明	>6
12	324	57.86	乳白色半透明轻 微蓝光	淡青色透明	>6
15	—	—	乳白色不透明	淡青,底部 有沉淀	<6

从表 1 可以看出,随着 MTES 质量分数的增大,改性水性聚酯树脂的黏度逐渐降低,粒径逐渐变大。这是因为随着 MTES 质量分数的增大,分子链中疏

水性 Si—O 链越多,聚酯大分子链疏水作用越强,相应的水合作用变弱,从而导致大分子不易分散,粒径变大。黏度与流体受到剪应力变形的难易度相关,当 MTES 质量分数逐渐增大时,粒径逐渐变大,在剪应力下越容易变形,从而表现出有机硅质量分数越大,黏度越低^[17]。当 MTES 质量分数为 15% 时改性树脂放置几天后底部便有部分沉淀,综上,MTES 质量分数为 10%~12% 时,水分散性良好并能够稳定储存。

2.4 MTES 质量分数对涂膜耐水性的影响

接触角和吸水率是衡量涂膜表面耐水性的重要指标。MTES 质量分数对涂膜接触角和吸水率的影响如图 4 所示。



1—接触角; 2—吸水率

图 4 MTES 质量分数对聚酯涂膜接触角和吸水率的影响

由图 4 可以看出,未改性的 HWPR 的吸水率为 9.24%,接触角为 85.06°。随着 MTES 质量分数的增大,涂膜的水接触角逐渐增加,吸水率大幅下降。这是因为 MTES 的接枝引入疏水性的 Si—O 基团,成膜时 Si—O 基富集到涂层表面,从而导致涂膜疏水性增加,接触角逐渐增加;涂膜疏水性增大致使水分子被吸附到涂层内部的难度增大,所以吸水率下降。当 MTES 质量分数低于 8% 时,涂膜的接触角和吸水率变化幅度较大,MTES 的质量分数进一步增大时,涂膜接触角和吸水率变化较小,这是因为富集在涂膜表面的有机硅链段趋于饱和^[21],再添加对涂膜的疏水性影响甚微。因此,MTES 最佳质量分数为 10%~12%。

2.5 MTES 质量分数对涂膜力学性能的影响

MTES 质量分数对涂膜力学性能的影响如表 2 所示。

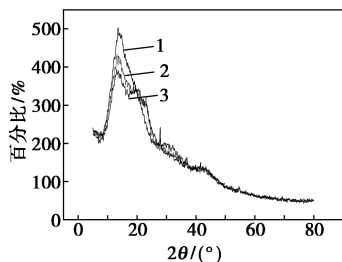
表 2 MTES 质量分数对聚酯涂膜力学性能的影响

MTES 质量分数/%	0	3	5	8	10	12
拉伸强度/ MPa	18.23	17.61	16.73	15.57	14.02	11.24
断裂伸长率/%	68.06	72.96	82.87	92.83	123.40	126.75

由表2可以看出,随着MTES质量分数的增加,聚酯涂膜的拉伸强度逐渐减小,断裂伸长率不断增大。一方面,有机硅MTES水解后,自身可以脱水缩合形成低分子质量有机硅聚合物链,即形成柔性的Si—O—Si链,加入适量的MTES使得聚酯涂膜的拉伸强度减小,断裂伸长率增加;另一方面,聚酯和有机硅组分的相容性不好,在成膜时聚酯链与有机硅链会发生微相分离^[22],从而进一步降低涂膜的拉伸强度。当MTES质量分数为8%~10%时,微相分离效应显著,拉伸强度下降幅度较大。当有机硅质量分数为10%时,涂膜的拉伸强度为14.02 MPa,断裂伸长率为123.4%。

2.6 涂膜 XRD 分析

不同质量分数的MTES改性Si—HWPR涂膜的XRD曲线如图5所示。



1— $w(\text{MTES})=0$; 2— $w(\text{MTES})=5\%$; 3— $w(\text{MTES})=10\%$

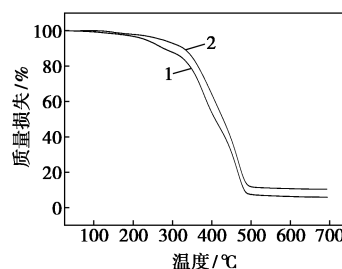
图5 不同MTES含量改性HWPR的XRD谱图

从图5中可以看出,HWPR样品衍射角(2θ)在 14.6° 存在1个尖锐的衍射主峰,表明聚酯内部规整性良好,具有一定的结晶性^[23]。随着MTES质量分数的增加,Si—HWPR的衍射峰强度减小。这是因为MTES接枝改性水性聚酯使得聚酯分子链交联形成致密网状结构,在空间上限制改性分子链的活动能力,导致分子链取向能力降低,使分子链段形成有序结构的几率变小,一定程度上干扰结晶结构的形成,使衍射峰也变弱。

2.7 涂膜 TG 分析

未改性涂膜和10% MTES改性水性聚酯涂膜的TG曲线如图6所示。

由图6可以看出,聚合物损失初始重量的10%的温度(T_{d10})为聚合物初始分解温度;热分解起始温度(T_{onset})是TG下降段切线与基线的交点,外推终止温度(T_{end})是TG曲线下降段的切线与完全失重后的基线的交点;由于 T_{onset} 重现性较好, T_{onset} 越高,材料稳定性越好^[24];Re代表残留量(%)。不同MTES质量分数改性水性聚酯的TG曲线主要特征参数如表3所示。



1—未改性涂膜;2—改性涂膜

图6 未改性涂膜和10% MTES改性水性聚酯涂膜的TG曲线

表3 不同MTES质量分数改性水性聚酯的TG曲线主要特征参数

MTES 质量分数/%	$T_{d10}/^\circ\text{C}$	$T_{onset}/^\circ\text{C}$	$T_{end}/^\circ\text{C}$	Re/%
0	278	259	382	5.93
10	331	325	412	10.46

由表3可以看出,改性与未改性的聚酯有相似的热分解趋势,HWPR的起始分解温度(T_{d10})为 278°C ,经10% MTES改性后的 T_{d10} 为 331°C ,提高了 53°C ; T_{onset} 由未改性的 259°C 提高到改性后的 325°C ,可见改性后的聚酯热稳定性得到很大提高。此外,未改性的HWPR样品在 700°C 下的残留质量为5.93%,而改性样品为10.46%。随着有机硅质量分数的增加,降解曲线趋于缓和,残渣增加。这是由于MTES部分水解后产生大量的Si—OH,后者生成更加稳定的Si—O—Si键、Si—O—C键,在共聚物表面生成富含Si—O—Si键、Si—O—C键的热保护层,从而大大提高聚酯的热稳定性,并且随着有机硅质量分数的增加,在共聚物表面形成的Si—O—Si键的质量分数也越多,改性聚酯的热稳定性也进一步增强,综合考虑,有机硅质量分数为10%为宜。

2.8 涂层综合性能分析

不同质量分数MTES对涂层综合性能的影响如表4所示。

从表4中可以看出,随着MTES质量分数的增加,涂膜硬度、附着力、抗冲击强度基本无本质变化,但耐水耐酸碱油污等性能显著提升,当MTES质量分数为10%时,涂膜在 $(40\pm 1)^\circ\text{C}$ 耐水性由未改性的4 d提高到11 d,耐水性能得到极大提升。这是因为MTES接枝引入具有耐候性的有机硅链段,在固化成膜时,在共聚物的表面生成了富含Si—O—Si键的保护层,不仅增强了材料的耐热性,而且材料的

耐酸碱性和耐水性也得到增强。

表 4 MTES 质量分数对水性聚酯涂层综合性能的影响

有机硅质量分数/%	0	3	5	10
铅笔硬度/H	2H	2H	2H	2H
附着力/级	0	0	0	1
耐冲击性/cm	50	50	50	50
耐水性(40±1)℃/d	4	5	8	11
耐酸性(48 h)/(0.5 mol·L ⁻¹)	不通过	不通过	通过	通过
耐碱性(48 h)/(0.5 mol·L ⁻¹)	不通过	通过	通过	通过
耐乙醇性(48 h)	发软,不起皮	无变化	无变化	无变化
油珠滑落时间/s	121	95	81	52

3 结论

(1) 采用 MTES 作为有机硅源接枝改性水性聚酯,并与高甲醚化氨基树脂(HMMM)固化配制成有机硅改性水性聚酯烘漆。红外和核磁分析表明,MTES 成功接入聚酯分子链中。

(2) 随着 MTES 质量分数的逐渐增大,改性水性聚酯黏度降低,粒径增大,涂膜的水接触角和断裂伸长率升高,吸水率和拉伸强度下降,结晶性降低,耐水耐热性提高。当 MTES 质量分数为 10% 时,涂膜的综合性能最佳,水接触角达到 111.88°,40(±1)℃耐水性提高到 11 d。涂膜失重 10% 时,改性后 T_{d10} 由 278℃ 提高到 331℃,热分解温度提高 53℃,耐热耐水性能显著提高。

(3) 10% MTES 改性的 Si-HWPR 涂膜不仅硬度和附着力较强,而且耐酸碱耐醇良好,耐油污性能较佳,可运用于汽车、卷材等领域。

参考文献

- [1] 欧阳鑑,王炼石,张安强,等.自乳化聚酯树脂汽车中涂漆的合成及性能研究[J].热固性树脂,2008,(4):25-29.
- [2] 闫福安.水性聚酯树脂的合成研究[J].涂料工业,2003,33(3):9-12.
- [3] Ashish Pratap Singh, Suryanarayana C, Balaji Naik R, et al. Development of hyperbranched polyester polyol-based waterborne anticorrosive coating[J]. J Coat Technol Res, 2016, 13(1):41-51.
- [4] Bao C L, Wang L S, Zhang A Q. Synthesis and properties of waterborne hyperbranched aliphatic polyester clear coats[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2009, 40:174-179.
- [5] 许振阳,陈唯,陆均杰,等.水性聚酯树脂合成及水性卷材涂料研究[J].涂料技术与文摘,2017,38(3):24-28.
- [6] 梁乃杰,项金阳,许振阳,等.高性能水性聚酯树脂的合成[J].热固性树脂,2015,30(6):6-10.
- [7] 王纲,严业崧,张军.聚酯水分散体的合成研究[J].中国涂料,2004,19(10):10-13.
- [8] Basu M, Pradhan S C, Ghosh S, et al. Recent development in water-based resins for surface coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 1988, 16(1):19-49.
- [9] 陈俊,华成明,肖玉新.高性能水性聚酯树脂的合成及性能研究[J].涂料技术与文摘,2015,36(10):24-28.
- [10] 黄松.水性聚酯涂料的制备及其在汽车中涂漆中的应用[D].广州:华南理工大学,2011.
- [11] Yilgor E, Yilgor L. Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications[J]. Prog Polym Sci, 2014, 39:1165-1195.
- [12] Garima Verma, Dhoke S K, Khanna A S. Polyester based-siloxane modified waterborne anticorrosive hydrophobic coating on copper[J]. Surface and Coatings Technology, 2012, 212:101-108.
- [13] 张丽丽,曾敬荣,江俊鸿,等.水性有机硅改性聚酯树脂的制备与应[J].化学工程师,2013,208(1):55-57.
- [14] 钱涛,刘海龙,李希,等.一种疏水耐热的有机硅改性聚酯树脂及其制备方法:CN 106622083A[P].2016-12-14.
- [15] 史海兵,史航.有机硅改性水性聚酯树脂及其制备方法:CN 104829819A[P].2015-08-12.
- [16] 周达朗.有机硅改性水性醇酸树脂的合成研究[D].广州:华南理工大学,2015.
- [17] 李培礼,李鹏浩,崔建东,等.有机硅改性双组分水性聚氨酯的制备与性能[J].精细化工,2016,33(4):377-382.
- [18] Yi C, Guang S Z, Wen Y L, et al. Study on the synthesis and characters of waterborne polyester resin[J]. Advanced Materials and Engineering Technology, 2012, 1(3):92-96.
- [19] Dai J Y, Ma S Q, Liu X Q, et al. Synthesis of bio-based unsaturated polyester resins and their application in waterborne UV-curable coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 78:49-54.
- [20] 吴爱芹,于静,庄健,等.核磁共振鉴定聚酯的组成和结构[J].涂料工业,2006,36(5):49-53.
- [21] Wang B, Qian T, Zhang Q H. Heat resistance and surface properties of polyester resin modified with fluorosilicone[J]. Surface and Coatings Technology, 2016, 304:34-39.
- [22] Yong-Hee Lee, Hyun-Joong Kim, Steven Schwartz, et al. Synthesis and characterization of silicone-modified polyester as a clear coat for automotive pre-coated metals[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77:184-193.
- [23] 朱再盛,涂伟萍,胡剑青,等.聚酯/SiO₂/有机硅复合涂料的合成与性能[J].华南理工大学学报(自然科学版),2011,39(3):38-41.
- [24] 王旭波.有机硅改性聚酯树脂的合成及其性能研究[D].山东大学,2007. ■