

有机硅树脂在粉末涂料中的 改性作用及应用进展

徐震宇 范宏 卜志扬 李伯耿

(浙江大学材料与化学工程学院聚合反应工程国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要:综述了近年来国内外有机硅树脂在粉末涂料中的应用研究进展。讨论了有机硅树脂与有机树脂通过共混、化学结合作为粉末涂料基材以及互为固化剂等不同改性方式的特点。有机硅组分的引入可以改善和提高粉末涂料涂膜性能,特别是耐候性及耐热性能。展望了有机硅改性树脂在粉末涂料中的应用和发展前景。

关键词:有机硅树脂;粉末涂料;改性

中图分类号:TQ324.21

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)05-0013-04

Modification and application of silicone in powder coatings

XU Zhen-yu, FAN Hong, BU Zhi-yang, LI Bo-geng

(State Key Laboratory of Polymer Reaction Engineering, College of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The recent research progress in the silicone modified powder coatings is reviewed. Features of different modification methods for the powder coating system including mixing silicone additive or resin with general organic resin, using silicone containing resin or using silicone resin just as a curing agent are described. The introduction of silicone composition to the powder coatings improves some properties and performance of the cured film especially in the thermal stability and weather resistance. The future development tendency and application of silicone modified powder coatings are previewed.

Key words: silicone resin; powder coatings; modification

粉末涂料作为一类绿色环保型涂料近年来在众多领域特别是金属涂装方面得到了广泛的应用。粉末涂料常以环氧、聚酯、丙烯酸、聚氨酯等有机树脂作为基体,由于受基体树脂自身结构和限制,这些常用粉末涂料在一些性能上存在着不足之处,导致了应用上的局限性^[1]。与通常的有机树脂相比,有机硅树脂有着更为优良的耐热、耐候、耐水性及电绝缘性能^[2-3]。粉末涂料中使用有机硅树脂,可以改进其耐热性及耐候性,但单纯使用有机硅树脂存在价格昂贵,对基材附着力差等问题^[4]。因此,常利用有机硅树脂改性其他有机树脂,可以将有机硅树脂和其他有机树脂的优点结合起来,弥补相互的不足,改善漆膜耐候、耐热等性能,得到性能优异的粉末涂料,这也是发展功能性粉末涂料的一条有

效途径。

1 有机硅改性粉末涂料的原理及其应用

有机硅树脂在涂料行业有着广泛的应用^[5-9],但在作为新兴环保型涂料的粉末涂料中的应用还缺乏系统的研究,目前主要是国外各大公司的专利性研究报道。纵观国内外在此领域的研究开发,有机硅树脂改性粉末涂料主要有3种方式:有机硅树脂与有机树脂共混改性;有机硅树脂化学改性有机树脂;有机硅树脂作为固化剂直接参与粉末涂料成膜。

1.1 有机硅树脂与有机树脂共混改性

简单地将有机硅树脂与有机树脂相混合,对于粉末涂料性能的改善效果往往不佳。这是因为有机硅树脂往往与有机树脂的相容性较差,有机硅出现

收稿日期:2003-01-02;修回日期:2003-03-04

作者简介:徐震宇(1977-),男,硕士;范宏(1963-),男,博士,副教授,主要从事有机硅及高分子改性研究,通讯联系人,0571-87952631, hfan@cmsce.zju.edu.cn。

溢出现象,富集于表面,容易发生明显的微相分离。微相分离对改性树脂的硬度、稳定性及机械性能都有很大的影响,使最终涂膜的总体性能不佳。目前,简单共混方式主要应用在添加少量的有机硅树脂作为助剂使用。如作为粉末涂料的流平剂,使涂料与被涂物具有良好的润湿性,且不至于引起与缩孔的物质之间形成表面张力梯度。常用的有聚酯改性硅氧烷、聚醚改性硅氧烷等。

在粉末涂料中,使用硅烷偶联剂对颜料进行预处理,可以提高涂层的附着力、柔韧性及抗冲击性等物理机械性能^[10]。在其他条件相同的情况下,用偶联剂处理过的涂层附着力从 3 级变为 1 级;柔韧性从 $\Phi 2.5$ mm 开裂提升到 $\Phi 2$ mm 通过。当粉末涂料内存在少量硅烷偶联剂时,在粉末涂覆熔融后,硅烷会迁移到涂层和底材的界面,进而与底材的表面形成氢键或缩合成—Si—M 共价键(M 为无机表面)。氢键和共价键远比界面的范德华力强,因此呈现出很强的对底材界面的初始附着力。另外,由于硅烷偶联剂的存在,使颜料颗粒在粉末熔融流平过程中分布更加均匀、致密,这样可以提高涂层的流平性和光泽。

少量有机硅烷偶联剂也能在有机树脂与有机硅树脂之间起连接作用,为此有学者提出了增加第三相或物质的概念^[11]。另外,通过化学作用将有机硅树脂用有机树脂包覆起来,再与环氧、聚酯等粉末涂料常用树脂混合,亦可提高混合体系的稳定性。

Wacker 公司采用乳液聚合法,制备了以 $(R_2SiO_{2/2})_x (RSiO_{3/2})_y (R_2SiO_{4/2})_z$ ($x = 50\% \sim 99\%$, $y = 1\% \sim 50\%$, $z = 0 \sim 20\%$, R 为烷基、烯基、苯基等)有机硅弹性体为核,以聚甲基丙烯酸甲酯树脂为壳的核壳结构聚合物微粒^[12]。研究表明,核壳型聚硅氧烷微粒能较好地混容并分散于粉末涂料树脂中,并能改善涂层的冲击强度和低温柔韧性,使耐候性有较大的提高。将核壳粒子混入饱和羧基聚酯中,经过 263 h 盐水喷洒对比实验后,发现涂膜附着力及抗冲击性能均有提高。2 000 h 中波紫外线照射后,不加核壳粒子的涂膜失光率是加了 10% 核壳粒子涂膜失光率的 2 倍。另外,在丙烯酸树脂类粉末涂料中添加有机硅弹性体微粒,也可以改善涂膜的抗冲击性能,10% 核壳粒子加入量的涂膜抗冲击性能比 2% 加入量的提高了 50%。在环氧树脂粉末涂料中添加 10% 核壳型有机硅改性剂,涂膜抗冲击性能提高 40%,同时石片破碎抵抗力也有提高。

带有反应性官能团的有机硅树脂在与其他含有

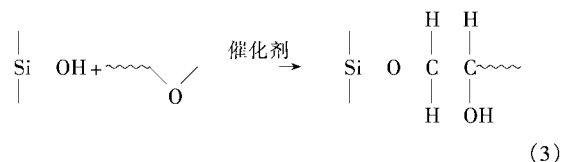
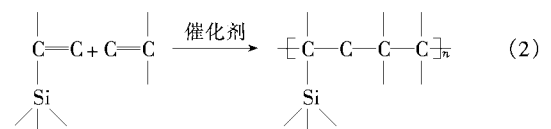
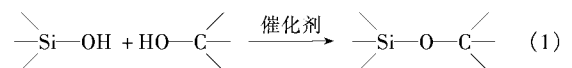
活性基团树脂的共混中,通过化学键合,增强了相互作用和相容性,可以提高相应粉末涂料的性能。Morton 国际公司^[13]提出将带羟基的硅树脂与含羧基的丙烯酸树脂共混,以异氰酸三缩水甘油酯(TG-IC)作为固化剂,在较低的温度下,丙烯酸树脂首先固化,形成良好的膜表面;在高温下硅树脂继续发生自身的交联,形成互穿网络结构。最终涂层被赋予了较好的耐热性能,在 650℃ 下无可见的膜表面损坏。同时,耐候性能也较改性前有了提高。为了提高涂膜的耐热性,Morton 国际公司^[14]还在羟基聚酯及其固化剂、颜填料混合体系中添加有机硅树脂(有机链节取代度 ≤ 1.5)和少量硅橡胶。混合物固化成膜后,所得的平滑粉末涂层在热老化实验中表现优异,不出现剥落、起泡等受损现象。

Dow Corning 公司^[15]用 75 份环氧树脂与 25 份的硅树脂混合,以均苯四酸二酐为固化剂,所得涂层与不加硅树脂相比,耐高温性能优异,250℃ 下 100 h,损失为 7.6%。同时,电气性能、颜料保留能力都得到了提高。

一种改进型粉末涂料组合物——含带有活性羧基的聚硅氧烷、反应性丙烯酸树脂及交联剂^[16-17]组合物用于粉末涂料,可以提高涂膜的耐丝状腐蚀性能。对比试验发现,加入含活性官能团的聚硅氧烷,4 周后涂膜的耐丝状腐蚀指标为 2 mm (ASTM 13368-68),相比之下,不加入聚硅氧烷的涂层的对应性能指标为 4 mm。

1.2 有机硅树脂化学改性有机树脂作为粉末涂料基材

选择适当的反应性硅氧烷及其树脂,通过与传统的有机单体进行共聚反应,可以获得一系列具有优异性能和各种用途的含有机硅接枝或嵌段共聚物。反应途径一种是利用有机硅树脂的羟基与有机树脂的羟基脱水缩合,另一种是利用含硅侧基的不饱和单体或树脂进行加成反应,另外与环氧树脂的开环反应也得到广泛利用,反应方程式如下:



徐健等^[18]用二苯基硅二醇对双酚 A 型环氧树脂进行化学改性,得到一种具有良好的耐热、耐水和机械性能的新型热固性环氧树脂,所得粉末涂料的涂膜可在 250℃ 下长期使用。有机硅树脂含量越高,所得改性树脂起始分解温度升高,极性降低,韧性增强。他们发现硅羟基间存在较大的自缩聚倾向,需选用合适的催化剂促进硅羟基与环氧基之间的共聚反应。乙酰丙酮铝是较合适的催化剂,催化剂用量越多,所得树脂的环氧值越低。

在环氧-聚酯、聚酯粉末涂料中,聚酯树脂都作为基材使用。为了得到较好的树脂流平性能和涂膜表面性能,需要聚酯树脂有较低的软化点和熔融黏度,这就使得聚酯树脂的玻璃化温度不能太高。然而,这会导致聚酯树脂的存贮稳定性不好,特别是在夏季高温天气下容易结块。同时,还会影响到聚酯树脂的耐热性能。Korea Chemical 公司^[19]利用含硅羟基的有机硅中间体和二元醇反应,所得产物是以羟基封端的二元醇,分子链内部含有硅氧烷链段。该物质再与二元酸等进行反应,得到有机硅化学改性聚酯树脂。用其得到的粉末涂料存贮稳定性优良,其涂膜的耐热性亦有所提高,且表面形态很好。Glidden 公司^[20]采用类似方法制得有机硅改性聚酯粉末涂料,以异佛尔酮二异氰酸酯固化后,涂膜有很好的抗冲击性能及良好的粘附性和柔性。

出于环境保护等因素考虑,汽车工业已逐渐放弃溶剂型涂料,寻找其他环保型涂料。水性涂料目前的使用性能不是很理想,所以粉末涂料成了研究重点。日本涂料株式会社^[21]对有机硅中间体改性聚酯树脂作了研究,发现用 20% ~ 40% 的带硅羟基的环状有机硅中间体与二醇和二酸等反应,形成的有机硅改性聚酯用 TGIC 固化,涂膜具有很好的耐候性和耐污染性。以有机硅改性聚酯树脂的酸值(单位质量树脂中 KOH 的质量)为 25 ~ 60 mg/g、软化点为 85 ~ 120℃ 为佳。若树脂酸值过低,涂膜烘烤时交联密度低,涂膜的耐污染性和耐溶剂性不佳;若酸值过高,涂膜交联密度高,不能得到平滑而又有光泽的涂膜表面,涂膜可挠性降低。另外还使粉末涂料容易结块,存贮稳定性差。树脂的软化点若高于上述范围,涂膜烘烤时流动性差,表面不光滑;反之则树脂易结块,存贮稳定性不佳。有机硅的含量也是一个重要的因素。若有机硅中间体的用量低于上述范围,则得不到耐候性、耐污染性优异的涂膜;反之则涂膜易脆,光泽差。用这种方法改性的有机树脂用于粉末涂料后,可得性能优异的涂膜。涂膜主

要性能如表 1 所示。

表 1 有机硅改性树脂形成的涂膜基本性能

	20%有机硅改性	40%有机硅改性	原始树脂
60°光泽保留率/%	88	89	89
外观	好	好	好
硬度	2H	H	H
耐污性			
红	无痕迹	无痕迹	有痕迹
黑	无痕迹	无痕迹	有痕迹
耐候性(光泽保留)/%	87	92	42

注:耐污性是用钢笔涂膜,在阳光下 24 h 后测定;耐候性是在紫外线照射 1 000 h 后测定。

日本钟渊化学工业株式会社将甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷引入到粉末涂料基体树脂中,可提高所得涂膜的耐候性和粉末涂料贮存稳定性^[22]。该粉末涂料静电喷涂于经磷酸锌处理过的钢板上,热固化后所得涂膜经 3 000 h 人工老化实验,外观依旧良好。同时该粉末涂料的贮存稳定性得到很大提高。关西涂料株式会社采用类似的方法制备了可热固化的丙烯酸聚硅氧烷粉末涂料^[23],用其喷涂于基材上,可在 140℃ 下 30 min 内固化。形成的涂膜光泽达到 88%,有很好的耐划伤性,适用于汽车车身的涂装。

1.3 有机硅树脂作为固化剂直接参与粉末涂料成膜

有机硅树脂通过化学反应改性有机树脂,作为粉末涂料的基材,能够显著提高涂膜性能。但如果有机硅树脂含有较多的反应基团,有机树脂的化学改性过程及其产物结构不易控制,反应程度高时,容易形成凝胶。采取直接固化的方法可以解决这个问题,即将含有反应基团的有机树脂和有机硅树脂互为固化剂,在加热情况下交联成膜。

Glidden 公司^[24]用相对分子质量为 3 000 ~ 7 000、玻璃化温度为 55℃ 左右的固体丙烯酸树脂类共聚物(Acrylic)与带有羟基的多官能度环硅氧烷(Z-6018)直接混合,熔融流平后互为固化剂,交联成膜。将改性树脂与一般认为有较好耐候性的丙烯酸/聚氨酯相比,显然 Acrylic/Z-6018 体系所得涂层光泽耐久、抗粉化、耐候性能更优异。在经过水冷凝及人工老化试验后,得到结果如表 2 所示。

H. B. Fuller Licensing & Financing 公司^[25]用带有缩水甘油基的丙烯酸树脂类作为固化剂,对带羟基的聚硅氧烷进行交联成膜,所得涂层表面形态良好,又有很好的耐热性能,在 340℃ 下经过 500 h 测试,性能基本没有变化。Morton 国际公司^[26]将 70% 的

有机硅(硅羟基的质量分数为 2% ~ 4.5%)与 30% 作为固化剂的含羟基有机树脂混合,用其所得粉末涂料的耐热性能很好,在 427℃ 下,仍然表现出优异的粘附性。

表 2 涂膜的耐候性能

	人工老化机	紫外线	南佛罗里达 亚热带气候
暴露时间	1500 h	1500 h	2 年
60°光泽保留率/%			
丙烯酸树脂/IPDI	19	35	66
丙烯酸树脂/Z-6018	62	70	90

注:IPDI 指异佛尔酮二异氰酸酯。

在乙二醇-间苯二甲酸-新戊二醇-对苯二甲酸形成的聚酯体系中^[27],添加 $\text{HSi}(\text{OEt})_3$, 所得涂膜原始光泽保留率为 94%, 经 1 500 h 人工老化实验,涂膜光泽保留率 $\geq 85\%$, 显示了良好的耐候性。

2 展望

综上所述,有机硅改性树脂作为粉末涂料的组分,对提高涂膜的表面性能、耐热性、耐候性等方面有很大的好处。随着粉末涂料朝着低温固化、薄膜化、功能化等方向发展,有机硅改性树脂可以在发展高性能功能化粉末涂料中发挥重要的作用。目前国内在这方面存在的问题是有机硅改性技术的开发和水平有待进一步提高,另一方面改性用硅树脂中间体品种和来源少,主要来自 Dow Corning、GE 等国外大型有机硅生产企业,价格较高,不利于有机硅改性粉末涂料的推广使用。因此,研究开发成本低、活性大、具有合适结构和性能的活性硅树脂中间体将大大促进有机硅改性树脂在粉末涂料行业中的应用。

参考文献

- [1] 南仁植. 粉末涂料与涂装技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
[2] 周宁琳. 有机硅聚合物导论[M]. 北京: 科学出版社, 2000.

- [3] 幸松民. 有机硅合成工艺及产品应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
[4] 许涌深, 唐士立. [J]. 化工进展, 2001, 20(1): 31-35.
[5] 孙争光, 朱杰, 黄世强. [J]. 涂料与应用, 2000, 30(4): 23-26.
[6] 王智和, 丁鹤雁. [J]. 有机硅材料, 2001, 15(4): 29-33.
[7] 邵颖惠, 刘郁杨. [J]. 功能高分子学报, 2000, 13(2): 137-140.
[8] 黄志忠, 董翔. [J]. 现代涂料与涂装, 2001, (6): 4-6.
[9] 张淑玲, 罗慧森. [J]. 涂料工业, 1996, 26(6): 10-11.
[10] 张平亮. [J]. 涂料工业, 1996, 26(1): 15-17.
[11] 储九荣. [J]. 高分子通报, 1999, (2): 66-72.
[12] Wacker-Chemie GmbH. Precross-linked silicone elastomer particles with organopolymer shell as formulation constituent in powder coating materials[P]. US 5981659, 1999-11-09.
[13] Morton International, Inc. Heat-resistance powder coating[P]. US 5422396, 1995-06-06.
[14] Morton International, Inc. Coating powders for producing heat-resistant coatings[P]. US 5563200, 1996-10-08.
[15] Dow Corning Corporation. Epoxy-functional silicone resin[P]. US, 5280098, 1994-01-18.
[16] PPG Industries Ohio, Inc. Powder coating compositions containing functional polysiloxanes[P]. US 6046276, 2000-04-04.
[17] PPG Industries Ohio, Inc. Powder coating compositions containing functional polysiloxanes[P]. US 6376607 B1, 2002-04-23.
[18] 徐健, 孙长高, 王微山. [J]. 山东科学, 1997, 10(4): 57-60, 62.
[19] Korea Chemical Co., Ltd. Process for preparing silicone modified polyester resins and a powder coating composition containing thereof[P]. US 5227435, 1993-07-13.
[20] The Glidden Company. Silicone-ester powder coating compositions[P]. US 4683271, 1987-07-28.
[21] 大日本涂料株式会社. 粉体涂料用树脂组合物[P]. JP 特开平 8-151537, 1996-06-11.
[22] 钟渊化学工业株式会社. 粉体涂料用树脂组合物[P]. JP 特开 2000-026763, 2000-01-25.
[23] 关西ペイント株式会社. 热硬化性粉体涂料の製造方法[P]. JP 特开平 11-80605, 1999-03-26.
[24] The Glidden Company. Acrylic/silicone resins for powder coatings[P]. US 4968751, 1990-11-06.
[25] H B Fuller Licensing & Financing, Inc. Heat resistant powder coating composition[P]. US 5905104, 1999-05-18.
[26] Morton International, Inc. Epoxy functional acrylic powder coatings[P]. US 5543464, 1996-08-06.
[27] 钟渊化学工业株式会社. 新規なポリエステル系粉体涂料用树脂组合物[P]. JP 特开 2000-169759, 2000-06-20. ■

《现代化工》在 2001 年《EI》光盘数据库中的收录情况

据《中国科技期刊研究》2002 年第 5 期报道, 2001 年美国《工程索引(EI)》光盘数据库收录中国科技期刊共有 113 种, 论文数为 9 346 篇, 其中《现代化工》排在第 7 位, 收录论文数为 211 篇。