

有机硅改性聚酯的合成及其粉末涂料的性能

范宏 徐震宇 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:利用有机硅中间体合成了有机硅改性聚酯树脂。通过 IR、GPC、SEM 等分析了改性聚酯的结构与形态,用电子探针分析了改性聚酯的表面组成,考察了有机硅含量对改性树脂玻璃化温度、熔融黏度、对水的接触角及表面张力的影响。研究发现,改性聚酯中的含硅聚酯在表面富集,大大降低了聚酯树脂的表面张力,提高了其粉末涂料的涂膜耐候性。相对于纯聚酯树脂,有机硅质量分数为 1% 可使树脂的表面张力从 49.5 降到 28.4 mN/m;经 216 h 中波紫外线照射后,涂膜的光泽保留率从 81% 上升到 91.3%。含有有机硅质量分数超过 5% 后,涂膜的抗冲性能下降。

关键词:有机硅;聚酯;耐候性;表面;粉末涂料

中图分类号:TQ63

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)06-0032-03

Siloxane-modified polyester: synthesis and features of its powder coatings

FAN Hong, XU Zhen-yu, 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 siloxane-modified polyester resin for powder coatings was synthesized with Z-6018 siloxane intermediate introduced. The structure and morphology of the modified polyester were analyzed by IR, GPC and SEM, and the enrichment of the siloxane component on surface of modified resins was confirmed by electron probe microscopic analysis. The effect of siloxane content in the modified polyester on vitrification point, melting viscosity and contact angle against water as well as the surface tension of the modified resin were investigated. It was found that the surface tension of the modified polyester resin decreased greatly and the weather-resistance performance of the cured film for the corresponding powder coating became better, due to the enrichment of the siloxane containing polyester in the surface layer. As compared with the neat polyester, the surface tension of the modified polyester containing 1% siloxane was decreased from 49.5 to 28.4 mN/m and the gloss retention ratio of the coating film was increased from 81% to 91.3% when exposed to medium ultraviolet wave for 216 hours. But when the siloxane content in the modified resin exceeded 5%, the impact-resistance of the coating film became worse.

Key words: siloxane; polyester; weather resistance; surface; powder coating

聚酯树脂是涂料行业中应用相当广泛的品种,具有光亮、丰满、硬度高等良好的物理机械性能以及较好的耐化学腐蚀性能,但存在耐水性差、施工性能不好等缺陷。而有机硅树脂具有优异的耐热性、耐候性、耐水性能和较低的表面张力,但耐溶剂性能不佳。将二者结合起来可以兼具二者的优点,相互弥补不足,大大提高树脂的性能,扩展其使用范围^[1]。国内外研究主要集中在溶剂和乳液型涂料用有机硅改性树脂^[2-3],有机硅改性聚酯在粉末涂料中的应

用主要见于国外的专利报道^[4-5]。笔者针对粉末涂料用树脂,在聚酯的熔融聚合过程中,添加了少量有机硅活性树脂 Z-6018,得到了有机硅改性聚酯,并对其结构性能进行了分析,同时考察了改性聚酯用于粉末涂料所形成涂膜的性能。

1 实验部分

1.1 原料

新戊二醇,淄博永流化工股份有限公司;对苯二

甲酸,扬子石化;间苯二甲酸,北京燕山石化股份公司;己二酸,山西太化集团有限公司;Z-6018,有机硅树脂,美国Dow Corning公司。以上原料均为工业级。

1.2 有机硅改性聚酯的合成

在装有温度计、搅拌桨和分馏冷凝管的玻璃釜中,在通氮气保护的情况下,加入过量的二元醇和有机硅树脂,并加入有机锡催化剂,在175℃下反应1h,然后加入二元酸,180~250℃反应脱水,达到理论出水量后,加入间苯二甲酸封端。

1.3 涂膜的制备

将有机硅改性聚酯、固化剂、助剂混合均匀后,再熔融挤出,粉碎后用静电喷枪喷到经过除油污处理的钢板上,然后加热固化,得到涂膜。

1.4 性能测试

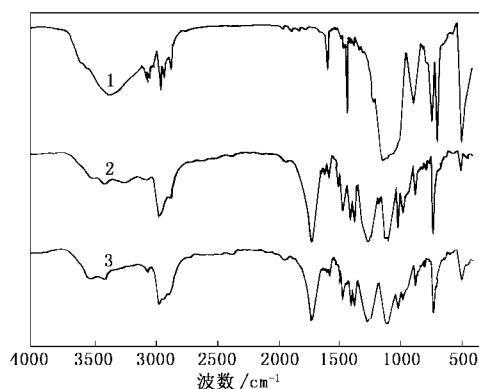
玻璃化温度使用Perkin-Elmer7型差示扫描量热仪(DSC),升温速率20℃/min;熔融黏度采用Brookfield DV-II+Viscometer测定;红外光谱使用Nicolet-560型红外光谱仪,KBr压片;扫描电镜为Philip xl30 esem型;表面组成测定使用HITACHI S-520扫描电子显微镜(配EDAX PV9745电子探针),样品表面以离子溅射方式喷金处理;Water150C型凝胶渗透色谱测定相对分子质量,采用四氢呋喃作淋洗液,流量1.0 mL/min,采用500、10³、10⁴ Å(1 Å=0.1 nm)3根聚苯乙烯凝胶柱,聚苯乙烯为标样;JY-86型接触角测定仪测定接触角。

2 结果与讨论

2.1 有机硅改性树脂的结构分析

Z-6018是一种两端以羟基封端,侧链为苯基及丙基的低分子量活性有机硅树脂,在加热及催化剂存在的情况下,会与新戊二醇分子上的羟基发生脱水反应,形成Si—O—C结构。从Z-6018、纯聚酯和有机硅改性聚酯的红外谱图可以看出,Z-6018红外谱图中3378.34 cm⁻¹处为硅羟基的特征吸收峰;在1135~1000 cm⁻¹之间有Si—O—Si键特征的复杂的多个重叠峰;699和725 cm⁻¹为侧链单取代苯基的特征吸收峰,1700~2000 cm⁻¹之间的系列弱的吸收峰是单取代苯基的倍频吸收峰。从聚酯红外谱图可以看出,1720 cm⁻¹处有很强的吸收是芳香酸的烷基酯结构中羰基的特征吸收峰,对应的1120 cm⁻¹,1265 cm⁻¹处的吸收峰为此种结构对应的C—O的谱带。改性聚酯引入了Z-6018,红外谱图与纯聚酯的差异主要在699 cm⁻¹和725 cm⁻¹处出现双峰,但由于整个树脂体系中有机硅含量较少,699

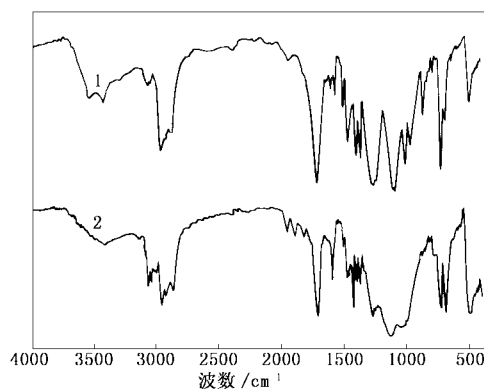
cm⁻¹处的峰不是太明显。



1—Z-6018;2—纯聚酯;3—改性聚酯

图1 有机硅中间体、纯聚酯、改性聚酯红外谱图

纯聚酯在常温下能溶于吡啶,然而改性树脂常温下不能完全溶解在吡啶中。将吡啶中的不溶物与溶解物分别作红外分析,从图2中可以看出不溶物除了在1720、1120和1265 cm⁻¹处具有纯聚酯的一些特征吸收峰外,在699及725 cm⁻¹处出现明显的强吸收双峰,1700~2000 cm⁻¹间出现系列弱的吸收峰,1000~1135之间出现明显的复杂重叠峰,而溶解物在这几处的吸收虽然存在,但都不是很强。据此得出不溶产物含有聚酯结构及单取代苯基。合成聚酯所用原料中只有Z-6018含有单取代苯基,可知有机硅树脂已经与聚酯树脂形成嵌段共聚物,并影响聚酯树脂的溶解性。



1—溶解产物;2—不溶产物

图2 吡啶中溶解产物与不溶产物的红外谱图

为了进一步确定溶解产物与不溶产物的结构,利用凝胶渗透色谱分析二者的分子质量。在四氢呋喃溶剂中,吡啶溶解产物可以完全溶解,而吡啶不溶产物的溶解性稍差。比较吡啶溶解产物与不溶产物的GPC谱图可以看出,不溶物的大分子量部分质量分数明显提高。经计算,不溶物的数均相对分子质

量(M_n)为 6 532,溶解物的 M_n 为 4 040,而改性用硅树脂的 \bar{M}_n 为 2 523,不溶物的 \bar{M}_n 接近溶解产物和硅树脂 M_n 之和。

上述研究表明:有机硅树脂与过量的二元醇反应,通过 Si—O—C 化学键形成含硅聚酯,使分子质量变大,影响了聚酯的溶解性。有机硅改性聚酯是两种树脂的混合体:一种分子链段含有硅树脂,另一种分子链段不含硅树脂。含硅聚酯根据所含有有机硅链段的多少,表现出溶解性的差异。

2.2 有机硅含量对改性聚酯性能的影响

从图 3、图 4 可以看出,少量有机硅加入对降低聚酯的玻璃化温度、熔融黏度有一定的效果,然而随着有机硅树脂加入量的增加,降低幅度下降。这是因为有机硅树脂的加入一方面使含硅聚酯主链结构出现 Si—O 键,主链变得柔顺,含硅聚酯对体系有一定的增塑作用,使体系玻璃化温度 T_g 降低;另一方面随着有机硅加入量的增加,Z-6018 自缩合倾向及形成的含硅聚酯与体系的相容性变差等因素的影响,使改性聚酯体系的 T_g 略有上升。熔融黏度也出现同样的变化情况。

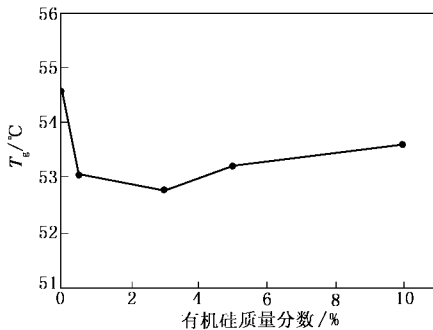


图 3 有机硅含量对改性聚酯玻璃化温度的影响

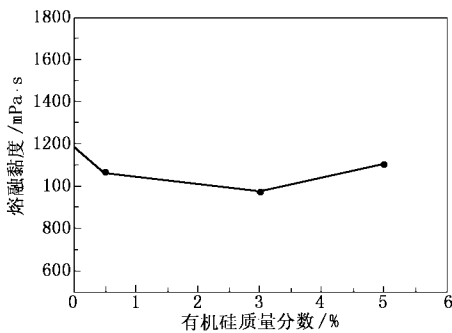


图 4 有机硅含量对改性聚酯熔融黏度(200 °C)的影响

采用扫描电子显微镜对纯聚酯和改性聚酯的表面进行观察,发现纯聚酯的表面均呈均相结构,而改性聚酯表面存在微相分离现象。

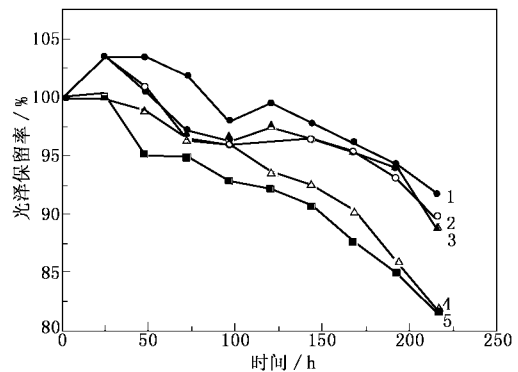
采用电子探针分析表面的组分,结果显示树脂表面存在有机硅组分,但粒子相的硅含量远远大于连续相。有机硅组分在表面富集导致了微相分离,粒子相内富含有机硅组分。

有机硅组分在表面的富集对聚酯表面性能有很大的影响。改性树脂对水的接触角随有机硅组分含量的增加而增大。质量分数 1.0% 的有机硅组分的引入,即可使树脂对水的接触角从 51.7° 提高到 85.6°,这是由于有机硅具有很低的表面张力,含硅聚酯在表面富集,使表面能降低,憎水性能提高。有机硅组分含量进一步提高,含硅聚酯在表面的富集趋于平衡,表现为改性树脂对水的接触角不再改变。有机硅组分的引入对甘油接触角的影响趋势与水类似。

按照文献[6]的方法,可计算得到改性聚酯的表面张力 γ_s ,当有机硅组分的质量分数为 1% 时,树脂的表面张力从 49.5 mN/m 降到 28.4 mN/m。

2.3 改性聚酯粉末涂料的涂膜性能

有机硅改性聚酯中的含硅聚酯在表面富集,形成一层含硅保护层,由此带来了有机硅树脂的一些优异特性,使涂膜表面的耐水性和耐候性能上有所提高。从图 5 可以看出,有机硅树脂的含量对改性聚酯的光泽保留率有较大的影响。引入抗紫外线照射性能较好的有机硅组分,提高了聚酯树脂最后的光泽保留率。这里存在一个最佳有机硅含量,实验表明 1% 的有机硅含量对耐候性能提高最好,并且涂膜其他的基本性能也较好,见表 1。改性聚酯中有机硅含量达到一定程度后,含硅聚酯在表面的富集趋于平缓,进一步增加有机硅树脂含量对改性聚酯树脂的相态及固化性能造成影响,表现为涂膜抗冲等性能下降。



60°光泽是在涂膜经受中波紫外线(波长 313 nm)照射后测定
有机硅质量分数 / % : 1—1; 2—0.5; 3—3; 4—5; 5—0

图 5 有机硅含量对改性聚酯涂膜耐候性的影响

(下转第 41 页)

3.2 其他设备

在吗啉扩产改造中,设备的增加及变动是基于设备的负荷及节能考虑的,其中氢氨加热器的改变(传热面积增加)是为了用中压蒸汽提高循环气的温度,以节省电加热器的用电量。主要新增设备及其型号与规格见表2。

表2 主要新增设备一览表

设备名称	型号与规格/mm	数量	材质
反应器	$\Phi 750, \delta = 10, L = 8000$	2	1Cr18Ni9Ti
氮气压缩机	DW-10/17-20 排气量 $15 \text{ m}^3/\text{min}$ (吸入状态)	1	
电加热器	$\Phi 350, \delta = 12, L = 2000$	3	1Cr18Ni9Ti
气化器	$\Phi 1600, \delta = 8, L = 2500$	1	16MnR
二甘醇预热器	$\Phi 450 \times 8, L = 2800, S = 10 \text{ m}^2$	1	20 [#]
合成冷凝器	$\Phi 650, \delta = 8, L = 6500, S = 50 \text{ m}^2$	1	16MnR
氨除油器	AN0320/2.5, $H = 1300, L = 750$	1	
物料换热器	$\Phi 500, \delta = 8, L = 6500, F = 55 \text{ m}^2$	1	16MnR
氢氨加热器	$\Phi 650, \delta = 10, L = 2500, F = 50 \text{ m}^2$	1	16MnR

(上接第34页)

表1 涂膜基本性能

有机硅质量分数/%	0 ^①	0.5	1	3	5	10
丙酮擦拭	通过	通过	通过	通过	通过	通过
抗冲强度 ^②	通过	通过	通过	通过	不过	不过
附着力 ^③ /级	0	0	1	1	2	2

注:①基于 GB/T 1732, > 50 kg·cm; ②基于 GB/T 9286。

3 结论

引入 Z-6018 有机硅中间体合成了有机硅改性聚酯,分析表明有机硅改性聚酯是两种树脂的混合物。一种分子链段含有硅组分,另一种分子链段不含硅组分。聚酯经少量有机硅改性后,树脂的玻璃化温度、熔融黏度略有下降,聚酯树脂的表面与水的接触角变大,表面张力下降。有机硅改性聚酯用于

4 结论

(1)扩产改造通过挖掘脱氨塔、脱轻塔、产品塔潜力,发挥其最大生产能力,充分利用现有设备扩大生产规模,节省了投资。生产过程中的原材料消耗定额不变,仅从管理费、产品销售费、上交统筹费、人员工资福利费等扩产不增费就使吗啉生产成本下降 1 945 元/t。

(2)在改造的同时对装置的用能情况进行了系统的分析,对能量进行了合理的匹配及回收。能量的优化使吗啉生产成本下降了 473 元/t,为企业增加了经济效益。

参考文献

- [1] 李明玉,戴清文.[J].精细石油化工,1999,(5):9-11.
- [2] 周芎,陆建刚.[J].氮肥设计,1996,34(1):31-36.
- [3] 华贲.[J].石油化工,1995,25(1):62-69.
- [4] 华贲.工艺过程用能分析及综合[M].北京:中国石化出版社,1989,72-74.
- [5] 陈清林,尹清华,华贲.[J].石油学报,2000,16(3):70-78.
- [6] 魏奇业,高维平,华贲,等.[J].现代化工,2002,22(4):40-42. ■

粉末涂料时,涂膜的耐候性能提高。当改性聚酯含有质量分数 1% 的有机硅时,涂膜的耐候性改善效果最佳且具有良好的其他涂膜性能。但当有机硅质量分数大于 5% 时,改性聚酯树脂体系的相容性变差,综合性能下降。

参考文献

- [1] 幸松民,王一路.有机硅合成工艺及产品应用[M].北京:化学工业出版社,2000.765-767.
- [2] 李可彬.[J].四川轻化工学院学报,1995,8(4):87-93.
- [3] 米普科.[J].涂料工业,2002,32(7):21-22.
- [4] Korea Chemical Co., Ltd. Process for preparing silicone modified polyester resins and a powder coating composition containing thereof[P]. US 5227435, 1993-07-13.
- [5] 大日本涂料株式会社.粉体涂料用树脂组合物[P].JP 公开特许公报 8-151537, 1996-06-11.
- [6] Wu S. Polymer Interfaces and Adhesion[M].New York:Basel, 1982. ■

2001年《现代化工》期刊评价指标

据中国科技信息研究所 2002 年报告,2001 年《现代化工》期刊的总被引频次为 376,在化工类期刊中排名第 6 位,影响因子 0.405,排名第 9 位。