

高耐候卷材涂料用聚酯树脂

杨小青¹, 朱梅芳¹, 俞剑峰¹, 何建文¹, 孟庆华²

(1. 上海涂料有限公司 振华造漆厂, 上海 200331; 2. 上海交通大学 化学化工学院, 上海 200240)

摘要: 介绍了一种不含芳香族的高耐候聚酯树脂的合成及其在卷材涂料中的应用, 并采用傅里叶红外光谱进行了表征。通过人工老化的比较, 高耐候聚酯树脂表现出比普通聚酯树脂更优异的户外耐候性。

关键词: 高耐候; 聚酯树脂; 卷材涂料

中图分类号: TQ 630.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4312(2006)12-0035-04

Development of Polyester Resin for High Durable Coil Coatings

Yang Xiaoqing¹, Zhu Meifang¹, Yu Jianfeng¹, He Jianwen¹, Meng Qinghua²

(1. Shanghai Chenhua Paint MFG Co Ltd, Shanghai 200331, China

2. Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract A high durable polyester for coil coatings was prepared. Its chemical structure was characterized by FT-IR spectrum, and it showed better outdoor weatherability than conventional polyester resin which was determined by use of UV weatherometer.

Key Words high durable polyester coil coatings

0 引言

预涂卷材涂料是一种采用快速自动化流水线生产方式, 经过清洗、表面处理、涂布于连续的金属薄板上, 固化后成膜, 达到规定物理机械性能的一种涂料。涂装后的预涂卷材产品广泛应用于建筑、家电、集装箱、汽车等各领域。预涂卷材由于质轻、价廉、性优而在 20 世纪 90 年代后期我国开始广泛应用于建筑、家电等行业。

国内应用最广的卷材涂料是以普通聚酯为主要基料, 产品一般被用于耐候性要求不高的地方。氟碳涂料的耐候性和耐化学性优异, 而且具有自清洁功能, 但是氟碳涂料价格昂贵, 而且回收不方便, 容易对环境造成污染。而新开发的高耐候聚酯卷材涂料, 其耐候性介于普通聚酯和氟碳涂料之间, 将具有广阔的市场前景。

高耐候聚酯树脂在合成时采用含环己烷结构的单体, 以实现树脂的柔韧性、耐候性和成本的平衡, 采用不含芳香族的多元醇和多元酸以减少树脂对 UV 的吸收, 达到树脂的高耐候性能。高耐候聚酯卷材涂料采用高耐候聚酯树脂, 辅以先进的抗紫外光聚合物技术, 增强了在太阳光曝晒下漆膜的完整性和抗粉化能力。高耐候聚酯卷材涂料采用无机颜料, 保证了漆膜的保色性。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

1.1.1 原料

普通聚酯树脂: 市售的普通卷材涂料用聚酯树脂; 高耐候聚酯树脂 (HDP 树脂): 自制; 其他原料均为工业级。

1.1.2 仪器

FT-IR 采用 NEXUS 公司的 Thermo Nicolet 仪; 玻璃化温度的测试采用 Perkin 公司的 PYRIS Din and DSC-T_g 仪; 人工加速老化采用 Q-PANEL 公司的 QUV 老化仪。

1.2 HDP 聚酯树脂的合成

将新戊二醇、1,4-环己烷二甲醇、1,6-己二醇、三羟甲基丙烷、己二酸、六氢苯酐、1,4-环己烷二甲酸等多元酸和多元醇等按一定的比例投入带有温度计、搅拌器和冷凝装置的三口烧瓶, 缓慢加热升温至物料融化, 开启搅拌, 在 160~170℃ 保温脱水, 约 4~5 h 后升温至 230℃ 保温至酸值在 10 mgKOH/g 以下, 降温后加入稀释剂, 稀释至合适黏度后出料。树脂的典型物理指标见表 1。

1.3 涂料的制备

将树脂、溶剂、颜料和助剂等混合在一起, 经高速分散机搅拌均匀, 研磨至要求的细度, 然后按配方加入树脂、溶剂、交

作者简介: 杨小青 (1976—), 男, 在读工程硕士, 工程师, 师从孟庆华教授, 从事涂料的生产和研究。

表 1 HDP树脂的性能指标

Table 1 Physical properties of HDP resin

项目	指标
固含量 /%	58~ 62
酸值 / (mg KOH · g ⁻¹)	≤ 8
羟基含量 (固体计) /%	1.5~ 2.5

联剂、助剂等, 充分搅拌均匀, 过滤后制得涂料。

将高耐候聚酯树脂 (HDP树脂) 和普通聚酯树脂分别按照配方配制成“白面漆”(表 2) 和“蓝面漆”(表 3) 两种涂料。

表 2 白面漆的典型配方

Table 2 General formula for white coatings

原料	w /%
树脂	49.5
HMMM 氨基树脂	7
二氧化钛	30
催化剂	0.3
助剂	1.7
混合溶剂	9
消光粉	2.5

表 3 蓝面漆的典型配方

Table 3 General formula for blue coatings

原料	w /%
树脂	58
HMMM 氨基树脂	9
二氧化钛	14
蓝颜料	2.5
催化剂	0.3
助剂	1.7
混合溶剂	12
消光粉	2.5

1.4 样板的制备

按卷材涂料的制板要求, 将 0.5 mm 厚的镀锌钢板预处理后, 涂上 5~ 6 μm 的底漆, 在板温 232~ 241 °C 下烘烤 22~ 25 s 后固化冷却, 再在底漆上涂 20 μm 厚的面漆, 在相同条件下固化后测试性能。

2 结果与讨论

2.1 树脂的红外光谱分析

图 1 为 HDP 树脂的 FT-IR 图谱。

从图 1 可见, 3 533 cm⁻¹ 附近为一 OH 的吸收峰, 这是聚酯树脂的一个特征吸收峰, 2 966 cm⁻¹ 附近的吸收峰为一 COOH 的特征吸收峰, 2 966~ 2 876 cm⁻¹ 为烷烃的 C-H 键特征吸收波, 1 735 cm⁻¹ 可以判断出树脂含有酯基的 C=O 键。1 600 cm⁻¹ 和 1 580 cm⁻¹ 附近没有苯环的骨架振动吸收, 3 070 cm⁻¹ 也没有 C=C 双键上 C-H 键的特征吸收峰, 根据图谱, 可以看出 HDP 树脂为不含芳香族的聚酯树脂。

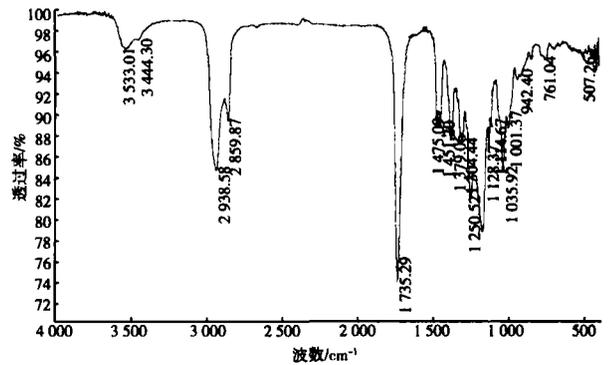


图 1 高耐候树脂的 FT-IR 图
Fig 1 FT-IR chart of HDP

图 2 为国内卷材涂料常用的以芳香族多元酸反应而成的普通聚酯树脂的红外谱图。

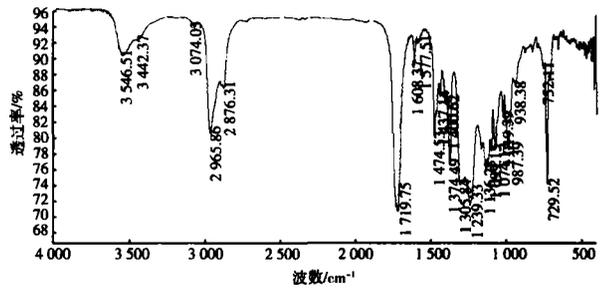


图 2 普通树脂的 FT-IR 图

Fig 2 FT-IR chart for normal polyester

从图 2 可见, 1 608 cm⁻¹ 和 1 577 cm⁻¹ 附近可以判断为苯环的骨架振动吸收峰, 在 729 cm⁻¹ 为苯环上 C-H 键的吸收峰, 3 074 cm⁻¹ 为 C=C 双键上 C-H 键的特征吸收峰。

2.2 HDP 树脂的玻璃化转变温度

图 3 为 HDP 树脂的 DSC-T_g 曲线, 图 4 为 HDP 树脂和 HMMM 交联后涂膜的 DSC-T_g 曲线。

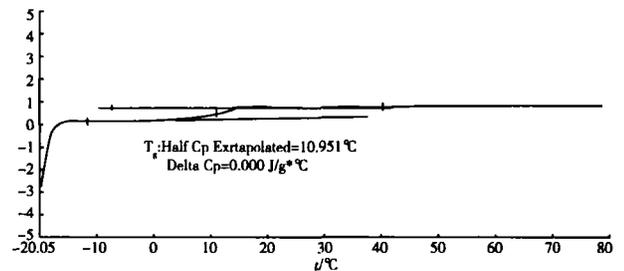


图 3 高耐候树脂的 DSC-T_g 曲线

Fig 3 DSC-T_g chart for HDP

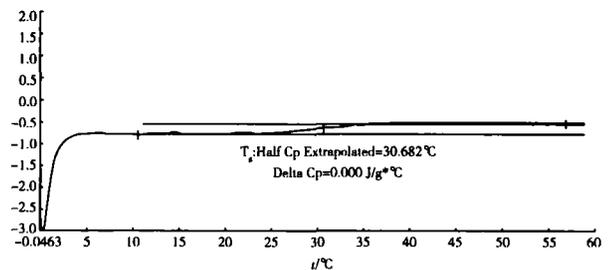


图 4 高耐候树脂和 HMMM 交联后漆膜的 DSC-T_g 曲线

Fig 4 DSC-T_g chart for crosslinked film of HDP and HMMM

从图 3 图 4 可见, 高耐候聚酯树脂的玻璃化温度为 - 10 ~ 15 ℃, 高耐候聚酯树脂和氨基树脂 (HMMM) 发生交联反应, 相对分子质量增大, 形成了网状结构, 成膜后的玻璃化温度为 15~ 35 ℃。由于玻璃化温度是在一个宽的温度范围内, 所以涂膜的物理性能是一个刚性 (硬度)、柔韧性 (T 弯) 和耐溶剂等性能组合的最佳体现。

2 3 树脂对紫外线吸收的比较

图 5 为普通聚酯和 HDP 树脂对紫外线吸收的比较。

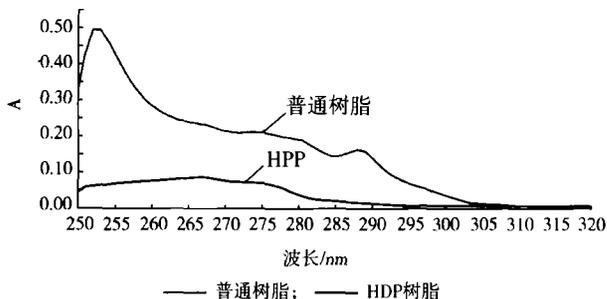


图 5 普通聚酯和 HDP 树脂对紫外光线的吸收

Fig 5 Comparison chart of UV Absorption of normal resin and HDP

目前卷材涂料中大量使用的聚酯树脂是 HDP 树脂, 不含芳香族的中间体, 对紫外光线的吸收不到 10%, 减少了紫外光对涂层的破坏, 提高了涂层的耐候性。

2 4 人工老化性能的比较

采用人工加速老化测试来判断树脂的户外老化性能。UVA 采用 UVA340 的灯管, 发光峰值为 340 nm, UVA 很好地模拟了太阳光中的紫外线分布, 测试结果与户外曝晒有很好的相关性。UVB 采用的是 UVB313 的灯管, 发出的紫外线比太阳光的紫外线要强, 可以大大提高试验速度, 加快漆膜的老化进程, 涂膜 UVA、UVB 保光率见图 6 图 7。

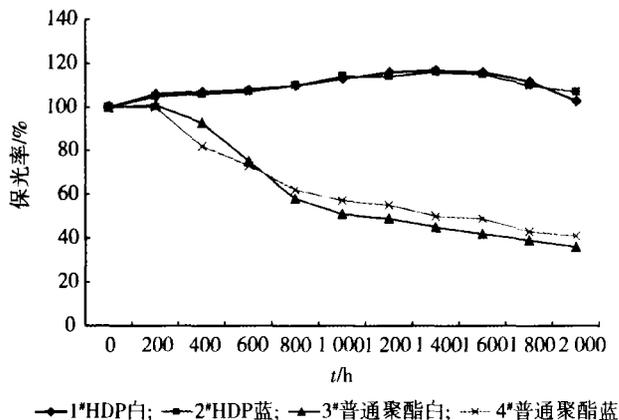


图 6 UVA 保光率的比较

Fig 6 UVA gloss retention comparison

从图 6 可知, 在开始的 300 h 漆膜的保光率变化很小。其后, 普通聚酯的保光率呈一路下降的趋势, 经过 2 000 h 普通聚酯的保光率只有 40%, 而高耐候聚酯的保光率还保持在 100% 的水平, 显示了优异的耐候性。

从图 7 可知, 普通聚酯经过 UVB 照射后保光率呈一路加

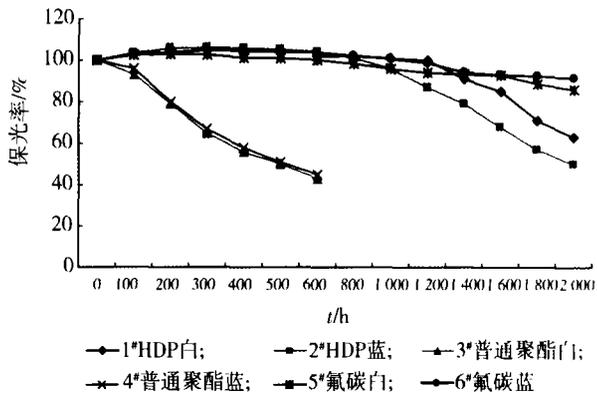


图 7 UVB 保光率比较

Fig 7 UVB gloss retention comparison

速下降趋势, 普通聚酯经过 500 h 的 UVB 试验, 其保光率仅有 50% 左右 (所以没有继续进行试验)。HDP 涂层在经过 1 000 h 的试验, 其保光率保持在 90% 以上, 与 PVDF 氟碳涂料保光率接近, 在 1 000 h 以后, 氟碳涂层的保光率呈略微下降趋势, 而 HDP 涂层的保光率下降较快, 经 2 000 h HDP 涂层的保光率仍保持在 50% ~ 60% 左右, HDP 涂料的耐久性介于普通聚酯和氟碳涂料之间。

2 5 漆膜常规性能的比较

普通聚酯涂料与 HDP 树脂涂料常规性能的比较见表 4。

表 4 漆膜常规性能的比较

Table 4 General properties comparison of paint film

检测项目	普通聚酯 卷材涂料	高耐候聚酯 卷材涂料	检测方法
T 弯	2T	1T	ASTM, D4145
反向冲击 (9.04 J), ≥	通过	通过	ASTM, D2794
铅笔硬度	F	F	ASTM, D3363
干膜厚 /μm	20	20	
耐溶剂 (MEK) 次, ≥	100	100	NCCA, - 18
PMT /℃	232	232	

从表 4 可见, 高耐候聚酯卷材涂料完全能够达到普通聚酯卷材涂料的性能。高耐候聚酯卷材涂料在柔韧性方面还有其优点, 能够满足用户柔韧性要求高的需求。

3 结 语

(1) 在树脂合成中引入不含芳香族的单体, 合成了高耐候聚酯树脂, 通过对树脂玻璃化温度的测试和制漆成膜后常规性能的测试, 高耐候聚酯树脂能够满足卷材涂料的技术要求, 而且在柔韧性方面性能更佳。

(2) 通过树脂对紫外线吸收图谱的比较, 高耐候聚酯树脂对紫外光的吸收比普通聚酯大大减少, 提高了树脂的耐候性。

(3) 通过对树脂制漆成膜后人工加速老化 UVA、UVB 的测试, 在相同的使用条件下, 高耐候聚酯树脂比普通聚酯树脂

(下转第 40 页)

表 2 回收率与粒径的关系

Table 2 Relationship of powder coatings recycle and particles size

项目	回收率 %				
	2.76	33.5	64.6	83.5	98.6
粒径 / μm	0~10	10~30	30~50	50~70	70~90

从表 2 中可知:粉末粒径 $< 10 \mu\text{m}$, 超细粉回收率较低, 当粉末粒径 $> 10 \mu\text{m}$, 粉末涂料回收率迅速上升, 并且粉末的回收率随着粒径的增大而增加。

3 粉末涂料粒径的控制

粉末涂料的粒径及粒度分布能否满足要求, 主要取决于所用粉碎设备。目前我国粉末涂料行业大都采用 ACM 磨粉碎系统。ACM 磨具有结构紧凑、分级效果好、颗粒形状近似于球形、产量高等特点, 是一种较理想的粉末涂料粉碎设备。ACM 磨是控制粉末粒度的关键设备, 控制好螺旋加料器的速度和旋风分离器的转速, 可以得到理想的粒度分布。其他条件一定的情况下, ACM 磨的转速与粉末粒径分布的关系如表 3 所示。

4 结 语

粉末粒径是粉末涂料极其重要的质量指标, 直接影响粉末

表 3 ACM 磨的转速与粉末粒径关系

Table 3 Relationship of ACM rotate speed and powder coatings particle diameter

转速 / ($r \cdot \text{min}^{-1}$)	粒径 / μm			
	0~20	20~60	60~90	> 95
1 900	1.4	80	17	1.6
2 100	2.5	82	14.8	0.7
2 300	2.8	83	12.6	0.5
2 500	2.8	84	12.4	0

颗粒流动性、稳定性、带电性、涂装产品涂膜外观以及喷涂操作工艺参数, 从而影响粉末涂料涂装产品的质量。因此, 必须依靠先进的粒径检测设备, 严格的生产管理, 控制好粉末生产工艺参数, 获得较理想的粉末涂料粒径及其粒径分布, 来提高喷涂产品质量。

参考文献

- [1] 张华东. 浅谈粉末涂料中的粒度理论及粒度仪选择 [J]. 中国涂料, 2006, 21(3): 41-42
- [2] 陈安迪. 粉末涂料与涂装技术 [M], 合肥: 安徽科学技术文献出版社, 1986.
- [3] 刘宏, 韩桂民. 影响粉末涂料稳定性的分析 [J]. 中国涂料, 2005, 20(4): 44-45.

收稿日期 2006-07-19(修改稿)

(上接第 37 页)

有更好的户外耐紫外光性, 性价比优异, 能够满足用户对高耐候卷材涂料的要求, 是一种理想的户外用高耐候卷材涂料。

参考文献

- [1] ZW WICKS, F N JONES, S P PAPPAS 有机涂料科学和技术 [M], 经梓良, 姜英涛译. 北京: 化学工业出版社, 2002 93-117
- [2] 姜英涛. 涂料工艺 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1996 重印: 463-500
- [3] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理 [M]. 上海: 复旦大学出版社, 1990 228-260

- [4] 徐永祥, 严川伟, 一杰, 等. 紫外光对涂层的老化作用 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004 24(3): 168-173.
- [5] 俞剑峰. 家电聚酯卷材涂料的研制 [J]. 上海涂料, 2003 41(4): 5-7
- [6] R SRIDER. A review on coil coatings [J]. Paint India 2002(3): 33-40
- [7] CHO I JANG HYUN. Highly weather resistant colored steel plate and method for manufacturing the same US, 20040058187 [P]. 2004-03-25

收稿日期 2006-07-24(修改稿)

美国瀚森化工消泡剂技术研讨会在上海召开

美国瀚森 (Hexion) 化工消泡剂技术研讨会于 2006 年 8 月 29 日在上海召开。瀚森公司亚太区商务经理 David Batten 先生简介了该公司及消泡剂发展史, 公司北亚实验室经理侯妙林博士介绍了主要消泡剂的技术性能与应用。常州市天义化工有限公司在瀚森公司收购罗地亚公司乳液、丙烯酸树脂、消泡剂等涂料添加剂产品后, 仍将继续代理分销瀚森公司消泡剂等产品在中国的销售业务。

瀚森公司是世界上最大的热固性树脂生产商之一, 成立于 2005 年, 系由 Borden Chemical Bakelite Resin Performance Products 和 Resin Specialty Materials 诸公司合并而成的集团公司。主要经营粘合剂和涂料。总部设在美国俄州的哥伦布。生产及销售部门分布在北美、欧洲和亚太区的 18 个国家或地区, 2005 年净销售额达到 40 亿欧元。

罗地亚公司的装饰涂料和粘合剂业务将成为瀚森公司“涂料及油墨事业部”的一部分, 增强了其现有业务的经营实力。

瀚森公司消泡剂 (亦称控泡剂) 生产历史可追溯到 20 世纪 60 年代的 Beverley 工厂, 其生产的 Bevaloid 商标的各种消泡剂等添加剂产品早已闻名于世。法国罗纳普朗克公司及罗地亚公司也采用此技术, 曾使用 Bevaloid 商标生产各种消泡剂等产品。瀚森公司今年将改用新商标 AXI-LAT, 而品种牌号 681F 和 691 等保持不变。

(骏供稿)