

低温固化粉末涂料用聚酯树脂的制备及性能

殷悦^{1,2}, 白阳^{1,2}, 高腾腾^{1,2}, 段仪豪^{1,2}, 于鑫波^{1,2}, 费贵强^{1,2*}

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 新戊二醇 (NPG)、对苯二甲酸 (PTA) 和不同结构二元醇经熔融酯化脱水, 再使用柔性单体正十二烷二酸 (DDDA) 进行封端, 通过真空缩聚等工艺合成了聚酯树脂 (PE), 并用异氰尿酸三缩水甘油酯 (TGIC) 对 PE 进行固化, 制备了低温固化粉末涂料 (CPE)。后经喷涂在马口铁上, 经 160 °C 烘烤 10 min 制备了涂层 (TPE)。通过 FTIR、¹HNMR、XRD、SEM 表征以及 TGA、DSC、贮存稳定性、水接触角、盐雾腐蚀性等测试, 考察了不同结构的二元醇对 PE、CPE 及 TPE 的耐热稳定性、耐水性、抗起霜性和耐盐雾腐蚀性的影响。结果表明, 采用饱和六元环结构的 1,4-环己烷二甲醇 (CHDM) 合成的聚酯树脂 PE-5 的玻璃化转变温度可达 56.65 °C, 质量损失 5% 时的温度达到 401.06 °C; 其制备的粉末涂料 CPE-5 在 40 °C 贮存 24 h 后松散不结团, 贮存稳定性优异; 涂层 TPE-5 微观结构致密, 具有较好的疏水性, 水接触角可达 109.35°, 保光率高达 92.63%, 耐盐雾腐蚀 500 h 无明显起泡现象。

关键词: 聚酯树脂; 粉末涂料; 低温固化; 贮存稳定性; 抗起霜; 建筑用化学品

中图分类号: TQ637 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 04-0909-09

Preparation and properties of polyester resins for low temperature curing powder coatings

YIN Yue^{1,2}, BAI Yang^{1,2}, GAO Tengting^{1,2}, DUAN Yihao^{1,2}, YU Xinbo^{1,2}, FEI Guiqiang^{1,2*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Polyester resin (PE) was prepared by melt esterification and dehydration reaction from neopentylene glycol (NPG), terephthalic acid (PTA) and polyols of different structures using flexible monomer dodecanediacid (DDDA) as end-sealing agent, and then cured with triglycidyl isocyanurate (TGIC) to obtained low temperature curing powder coating (CPE), which was further sprayed on tinfoil and baked at 160 °C for 10 min to get coating (TPE). The effects of diols with different structures on the properties such as thermal resistance, water resistance, anti-blooming, and salt spray corrosion of PE, CPE and TPE were analyzed by FTIR, ¹HNMR, XRD, SEM, TGA, DSC, storage stability, water contact angle, and salt spray corrosion tests. The results showed that the glass transition temperature of polyester resin PE-5 synthesized by saturated six-membered ring structure 1,4-cyclohexanedimethanol (CHDM) reached 56.65 °C, and the temperature of 5% mass loss reached 401.06 °C. The powder coating CPE-5 prepared therein was loose and not agglomerated at 40 °C after 24 h of storage, and exhibited excellent storage stability. The microstructure of the coating TPE-5 was dense, with good hydrophobicity, and the water contact angle and light retention rate reached 109.35° and 92.63%, respectively, with no obvious blistering phenomenon in the salt spray corrosion resistance of 500 h.

Key words: polyester resin; powder coatings; low-temperature curing; storage stability; anti-blooming; building chemicals

收稿日期: 2024-05-06; 定用日期: 2024-06-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240367

基金项目: 陕西省教育厅产业化项目 (19JC010); 陕西省特支计划——科技创新人才项目; 陕西省重点研发项目 (2020GY-243)

作者简介: 殷悦 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: yinyue921130@163.com. 联系人: 费贵强 (1980—), 男, 教授, E-mail: feiguiqiang@sust.edu.cn.

粉末涂料是一种区别于传统溶剂型涂料的新型固体环保涂料^[1-2]。粉末涂料在制备过程中不使用任何溶剂,具有无污染、贮存稳定、易运输、节省资源和效率高等特点,广泛应用于家用电器、管道防腐、汽车轮毂等行业^[3-7]。然而,传统热固性粉末涂料需要在 180~200 °C 烘烤 15~30 min 的条件下固化,受此限制常用于耐热的金属底材上^[8];同时,工件固化后由于余热释放慢,导致涂层容易出现起霜现象,进而影响其装饰性、贮存稳定性等^[9-16];并且,粉末涂料在工业化生产时的高温操作环境存在一定的安全风险。因此,开发一种低温固化的高性能粉末涂料具有重要的应用价值。

目前,实现粉末涂料低温固化的研究主要聚焦于筛选合适的单体^[17-18],通过分子结构设计来提高聚酯树脂反应基团活性;或者选用合适的固化促进剂^[11,19-20],降低固化温度和加快固化速率。马志平等^[21]以氢化双酚 A (HBPA)、新戊二醇 (NPG)、对苯二甲酸 (PTA) 和均苯四甲酸酐 (PMDA) 合成了聚酯树脂,发现使用饱和六元环结构的 HBPA 合成聚酯可以实现 160 °C 低温固化。王慧丽等^[22]以乙基丁基丙二醇 (BEPD)、NPG、PTA 以及间苯二甲酸 (IPA) 合成树脂,证实使用含有支链结构的二元醇 BEPD 合成的聚酯,在 160 °C 烘烤 15 min,涂层具有良好的抗起霜性。尽管选用二元醇单体可改善涂层性能,但不同结构二元醇对聚酯树脂及其粉末涂料性能影响的系统性研究不全面,缺乏对涂层微观结构的探索,并且关于低温固化条件下粉末涂料贮存稳定性、涂层抗起霜性的报道也较少。

本文拟采用不同结构的二元醇和 NPG 与 PTA 发生熔融酯化反应,再用具有一定对称性的柔性单体正十二烷二酸 (DDDA) 进行封端,以便提高树脂的规整性和端基活性,降低体系黏度,最后经真空缩聚等工艺合成了聚酯树脂 (PE)。利用固化剂异氰尿酸三缩水甘油酯 (TGIC) 的多环氧基团与 PE 的端羧基反应来实现体系固化,最终制备了粉末涂料 (CPE)。最后,将 CPE 经喷涂并烘烤制备了涂层 (TPE)。希望通过分子结构设计,调控粉末涂料的宏观性能,构筑一种贮存稳定性好、抗起霜、疏水性好以及耐盐雾腐蚀的粉末涂料,以期为粉末涂料在低温固化领域的应用提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

NPG、PTA、1,3-丙二醇 (1,3-PDO)、己二醇 (HDO)、1,4-环己烷二甲醇 (CHDM)、DDDA、

TGIC、钛白粉、硫酸钡、安息香、乙基三苯基溴化磷 (ETPB)、四氢呋喃 (THF),分析纯,上海麦克林生化科技股份有限公司;1,2-丙二醇 (1,2-PDO),分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;单丁基氧化锡 (F4100)、抗氧剂 1010、流平剂,化学纯,四川衫悦粉末涂料有限公司。

VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、AVANCE NEO 600 MHz 型核磁共振波谱仪 (NMR),德国 Bruker 公司;Smart Lab 型 X 射线衍射仪 (XRD),日本 Rigaku 公司;Q500 型热重分析仪 (TGA)、Discovery DSC25 型示差扫描量热仪 (DSC),美国 TA Instruments 公司;PL-GPC50 型渗透凝胶色谱仪 (GPC),美国 Aglient 公司;JC2000A 型接触角测定仪,上海中晨数字技术设备有限公司;S-4800N 型场发射扫描电子显微镜 (SEM),日本 Hitachi 公司;SLJ32 型双螺杆挤出机,山东圣士达机械科技股份有限公司;HZ-301 型静电喷涂机,广东汉哲涂装技术有限公司;101-0EBS 型电热鼓风干燥箱,北京永光明医疗仪器有限公司;800C 型多功能粉碎机,浙江永康红太阳机电有限公司;HCNDJ-1C 型旋转黏度计,上海合测实业有限公司;YW/R-250 型盐雾腐蚀试验箱,北京苏瑞电子设备有限公司;GMX-203 型镜像光泽度仪,天津市信通光达科技有限公司。

1.2 方法

1.2.1 PE 合成

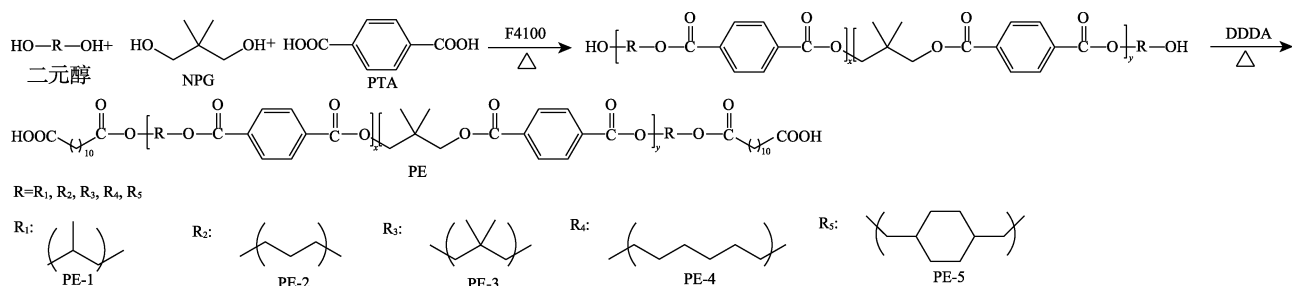
向带有搅拌装置的 500 mL 四口直口烧瓶中按表 1 配方加入一定量的 NPG、二元醇 (1,2-PDO、1,3-PDO、HDO 和 CHDM)、催化剂 F4100 和 PTA,通入氮气保护,升温至 195 °C 发生酯化反应,当有水馏出开始计时,恒温反应 2 h;然后,逐步升温至 240 °C,保温 3 h 至物料澄清且无明显馏出物蒸出 (控制酸值在 4~13 mg KOH/g),降温至 210 °C,加入酸解剂 DDDA,缓慢升温至 240 °C 进行封端反应,保温 3 h (控制酸值在 40~50 mg KOH/g);随后,在真空度为 -0.094 MPa 下抽真空缩聚反应 3 h (控制酸值在 20~30 mg KOH/g);最后,降温至 220 °C 加入固化促进剂 ETPB 和抗氧化剂 1010 搅拌均匀后降至室温,出料,得到 PE。其合成路线如下所示。

1.2.2 粉末涂料及涂层的制备

粉末涂料 CPE 的制备:分别称取 PE (564.50 g)、TGIC (42.50 g)、钛白粉 (280 g)、硫酸钡 (100 g)、安息香 (3 g)、流平剂 (10 g) 进行预混,然后经过双螺杆挤出机熔融挤出压片,使用多功能粉碎机破碎,最后过 200 目筛得到粒径均匀的粉末涂料 CPE。经 PE-1~PE-5 制备的 CPE 分别记为 CPE-1~CPE-5。

表 1 树脂 PE-1~PE-5 的配方
Table 1 Formula of polyester resin PE-1~PE-5

PE	用量/g									
	NPG	1,2-PDO	1,3-PDO	HDO	CHDM	F4100	PTA	DDDA	ETPB	抗氧剂 1010
PE-1	35.59	2.26	0	0	0	0.15	54.00	5.00	0.30	0.20
PE-2	35.59	0	2.26	0	0	0.15	54.00	5.00	0.30	0.20
PE-3	38.69	0	0	0	0	0.15	54.00	5.00	0.30	0.20
PE-4	35.59	0	0	3.51	0	0.15	54.00	5.00	0.30	0.20
PE-5	35.59	0	0	0	4.29	0.15	54.00	5.00	0.30	0.20



涂层 TPE 的制备: 将 CPE 经静电喷枪喷涂在马口铁片 (120 mm×50 mm×0.28 mm) 上, 于 160 °C 烘烤 10 min 固化, 室温冷却得到低温固化粉末涂层 (TPE), CPE-1~CPE-5 喷涂得到的 TPE 分别记为 TPE-1~TPE-5。粉末涂料的生产和涂层的制备工艺流程示意图如图 1 所示。

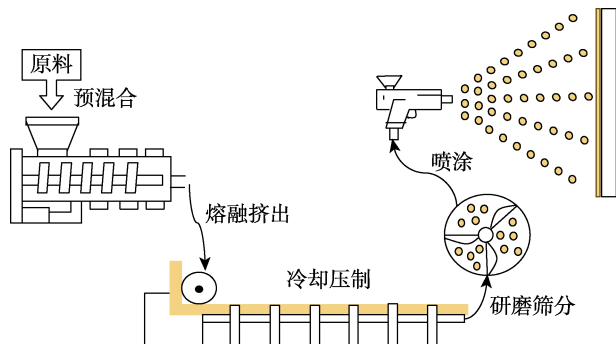


图 1 粉末涂料的生产和涂层的制备工艺流程示意图
Fig. 1 Schematic diagram of production process of powder coating and coating

1.3 表征与测试

1.3.1 PE 的表征与测试

FTIR 测试: 室温下, 溴化钾压片法制样, 波数范围 4000~400 cm⁻¹, 分辨率 2 cm⁻¹。¹HNMR 测试: 以 CDCl₃ 为溶剂, 25 °C 下测定。GPC 测试: 以 THF 为溶剂溶解 PE 进行测试。XRD 测试: 称取约 0.5 g 粉末状 PE 样品, 放置于圆盘中压片, 样品需覆盖圆盘底面, 扫描范围 5°~80°, 扫描速率 10 (°)/min。TGA 测试: 氮气气氛, 温度区间 30~600 °C, 升温速率 10 °C/min。DSC 测试: 氮气气氛, 称取 3~5 mg 样品, 温度范围 20~200 °C, 升温速率 10 °C/min。

黏度测试: 采用旋转黏度计于 200 °C 测定熔融黏度, 测定 3 次取平均值。酸值测试: 按照 GB/T 2895—2008《塑料 聚酯树脂部分酸值和总酸值的测定》进行测试, 称取 1 g 的 PE 样品, 溶解于甲苯/乙醇 (体积比 2 : 1) 的混合溶剂, 加入 3~5 滴酚酞指示剂, 用浓度 0.01 mol/L 氢氧化钾 (KOH) 标准溶液滴定至出现粉红色, 30 s 不变色为滴定终点, 记录消耗的 KOH 标准溶液体积, 同时作不加入 PE 样品的空白实验。根据公式 (1) 计算 PE 的酸值 (mg KOH/g), 每组平行实验 3 次, 取算数平均值。

$$\text{酸值} = W_{\text{KOH}} \times (V_s - V_0) \times c / m \quad (1)$$

式中: W_{KOH} 为 KOH 的摩尔质量, 56.1 g/mol; V_s 为样品滴定所消耗的 KOH 标准溶液的体积, mL; V_0 为空白实验消耗 KOH 标准溶液的体积, mL; c 为 KOH 标准滴定溶液的浓度, 0.01 mol/L; m 为样品质量, 1 g。

1.3.2 粉末涂料及涂层的表征和测试

SEM 测试: 测试前将样品中的水分充分烘干, 在真空下对粉末涂料进行喷金, 电流 15 mA, 时间 10 s, 工作电压 3~5 kV, 工作距离 8 cm。接触角测试: 采用接触角测量仪, 液滴大小为 5 μL, 平行测量 3 次, 计算算数平均值。耐沸水性测试: 按照 GB/T 1733—1993《漆膜耐水性测定法》进行测试, 将 3 块喷涂 TPE 的马口铁片试板置于去离子水中, 并使每块试板长度的 2/3 浸泡在水中, 煮沸 2 h 观察有无失光、变色、起泡、脱落、生锈等现象。3 块试板中至少应有 2 块试板符合产品标准方为合格。光泽度测试: 使用光泽度仪, 按照 GB/T 8941—2013《纸及纸板镜面光泽度的测定》进行测试。附着力测试: 按照 GB/T 9286—2021《色漆和清漆划格试

验》测试。耐盐雾性测试：将样品剪裁成 50 mm × 30 mm 的样片进行封边处理并划叉，按照 GB/T 1771—2007《色漆和清漆耐中性盐雾性能的测定》测试。低温烘烤抗起霜性测试：将固化后样板置于 140 °C 烘箱中维持 2 h 后冷却，测涂层光泽，根据公式 (2) 计算保光率 (%)。保光率越低，抗起霜性越差。

$$\text{保光率}/\% = A_i/A_0 \times 100 \quad (2)$$

式中： A_i 为烘烤实验后样板的光泽，°； A_0 为原始样板的光泽，°。

涂料贮存稳定性测试：按照 GB/T 21782.8—2008《热固性粉末贮存稳定性的评定》进行测试，称取 100 g 粉末涂料试样放入试管中，垂直竖立于烘箱 40 °C 贮存 24 h，观察有无出现压实或成团现象。

DSC 测试：氮气气氛，温度范围 20~200 °C，升温速率为 20 °C/min，参照 GB/T 19466.2—2004《塑料 差示扫描量热法 (DSC) 第 2 部分：玻璃化转变温度的测定》测试涂层的玻璃化转变温度 (T_g) 和固化度，根据公式 (3) 计算固化度 (%)。

$$\text{固化度}/\% = (\Delta H_0 - \Delta H_c) / \Delta H_0 \times 100 \quad (3)$$

式中： ΔH_0 为涂料完全固化时测得的焓变值，J/g； ΔH_c 为涂层经 160 °C 烘烤 10 min 固化后测得的焓变值，J/g。

2 结果与讨论

2.1 表征结果分析

2.1.1 FTIR 分析

图 2 为 PE-1~PE-5 的 FTIR 谱图。

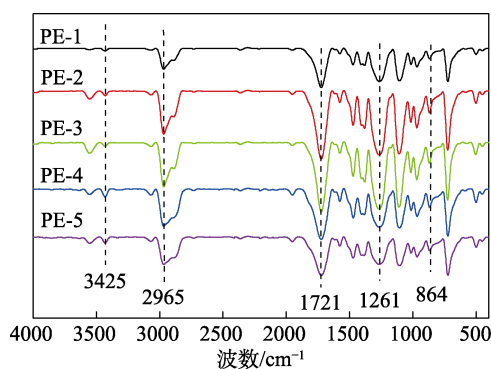


图 2 PE-1~PE-5 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of PE-1~PE-5

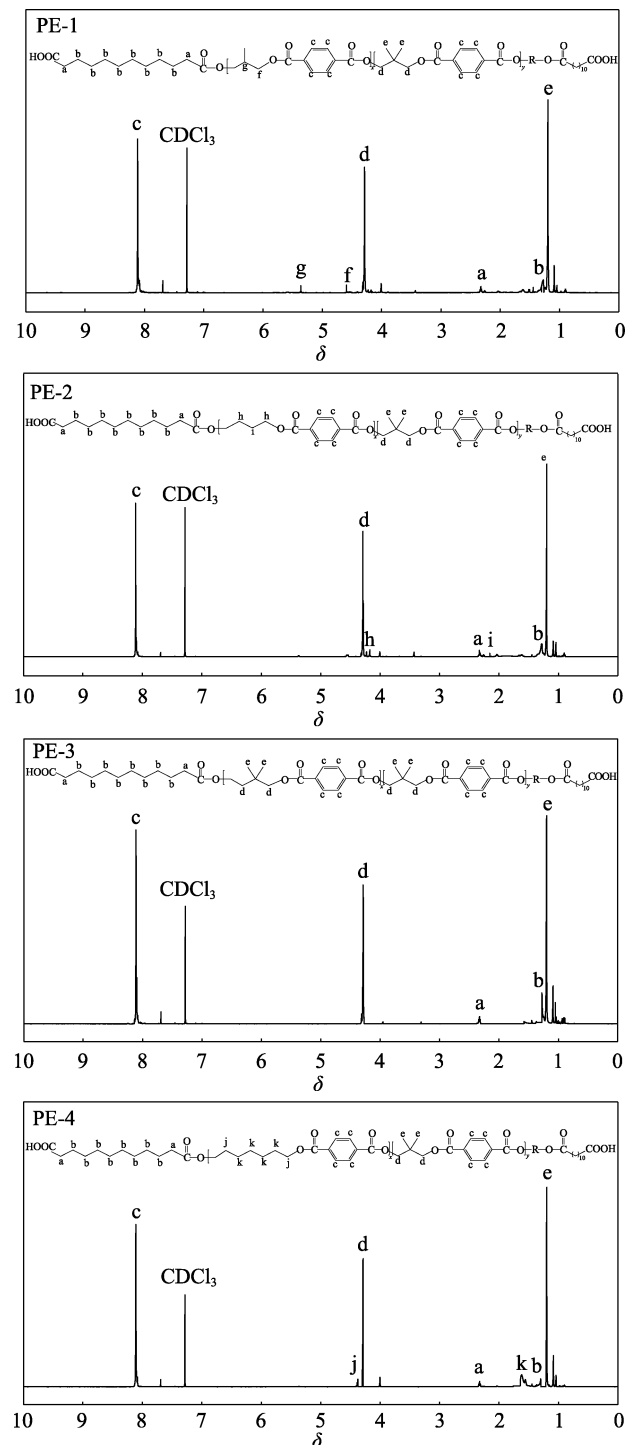
从图 2 可以看出，3425 cm^{-1} 为 —COOH 中 O—H 键的伸缩振动峰；1721 cm^{-1} 处有一个强且尖锐的吸收峰为酯基上 C=O 键的伸缩振动，此峰可以部分说明反应合成了 PE；864 cm^{-1} 处为 —COOH 中 O—H 键的弯曲振动峰；2965 cm^{-1} 处为 —CH₃ 中 C—H 键的伸缩振动峰；1261 cm^{-1} 处为酯基 C—O—C 的对称和反对

称伸缩振动峰，是由结构中 —COOH 和 —OH 经过脱水缩合得到。综上所述，端羧基 PE 成功合成。

2.1.2 ¹HNMR 分析

图 3 为 PE-1~PE-5 的 ¹HNMR 谱图。

从图 3 可以看出， $\delta=2.31\sim 2.33$ 处为 DDDA 对羟基进行酯化封端后，酯基邻位上的质子峰(a)； $\delta=1.29\sim 1.32$ 处为 DDDA 中其余亚甲基的质子峰(b)； $\delta=8.10$ 处为 PTA 中苯环上的质子峰(c)； $\delta=4.28$ 处为聚酯中 NPG 亚甲基的质子峰(d)； $\delta=1.19$ 处为 NPG 甲基的质子峰(e)。



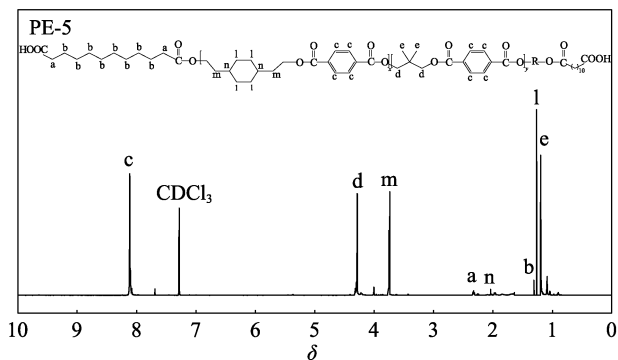


图 3 PE-1~PE-5 的 ¹H NMR 谱图
Fig. 3 ¹H NMR spectra of PE-1~PE-5

以上 5 种质子峰为 PE-1~PE-5 所共有的, 其区别在于 5 种二元醇结构之间的差异, 以及其在形成酯键后, 酯键上的质子出峰位置的差异。PE-1 在 $\delta=4.59$ 处质子峰为 1,2-PDO 与酯基相连亚甲基上的质子 (f), $\delta=5.36$ 处质子峰为 1,2-PDO 中次甲基上的质子 (g); PE-2 在 $\delta=4.17\sim 4.23$ 处质子峰为 1,3-PDO 与酯基相连亚甲基上的质子 (h), $\delta=2.15\sim 2.17$ 处质子峰为 1,3-PDO 中其余亚甲基上的质子 (i); PE-3 仅使用 NPG 反应, 未见其余特征峰; PE-4 在 $\delta=4.30\sim 4.33$ 处质子峰为 HDO 与酯基相连亚甲基上的质子 (j), $\delta=1.63\sim 1.80$ 处质子峰为 HDO 中其余亚甲基上的质子 (k); PE-5 在 $\delta=1.26\sim 1.28$ 处质子峰为 CHDM 中环状结构中亚甲基上的质子 (l), $\delta=3.74\sim 3.80$ 处质子峰为 CHDM 与酯基相连亚甲基上的质子 (m), $\delta=2.03\sim 2.05$ 处质子峰为环状结构中次甲基上的质子 (n)。综上所述, 成功合成目标产物 PE-1~PE-5。

2.1.3 GPC 分析

经测定, PE-1~PE-5 的相对分子质量分别为 5301、5040、5603、6370、6991, 多分散系数 (PDI) 分别为 1.25、1.43、1.17、1.21、1.38。各相对分子质量分布集中, 多分散系数接近于 1.0, 说明合成的 PE 均匀性较好, 基本无副产物生成。

2.1.4 XRD 分析

图 4 为 PE-1~PE-5 的 XRD 谱图。

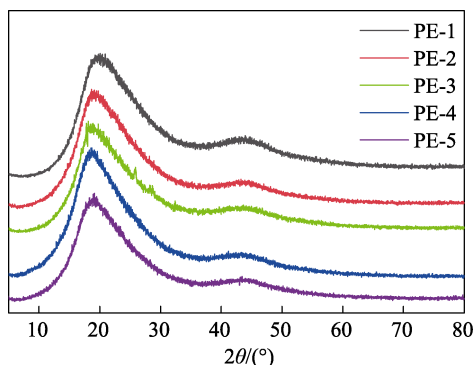


图 4 PE-1~PE-5 的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of PE-1~PE-5

从图 4 可以看出, PE-1~PE-5 的 XRD 谱图都分别存在很小的尖峰, 说明树脂结晶能力较小。这是因为, PE-1~PE-5 的合成单体均含有支链结构的 NPG, 在引入不同结构二元醇时, 支链的增加会限制分子链的旋转, 使分子链呈现无序的聚集态, 因此, 合成的 PE 透明性较好。其中, PE-4 由于引入长链以及不含支链的 HDO, 分子链的规整性及柔顺性使合成的 PE 更容易结晶。

2.1.5 热稳定性分析

图 5、图 6 为 PE-1~PE-5 的 TGA、DSC 测试结果, 表 2 为其黏度测试结果, 图 7 为 CPE-1~CPE-5 的贮存稳定性数码照片。

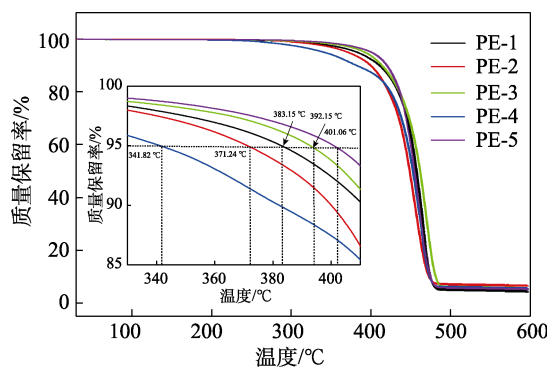


图 5 PE-1~PE-5 的 TGA 曲线
Fig. 5 TGA curves of PE-1~PE-5

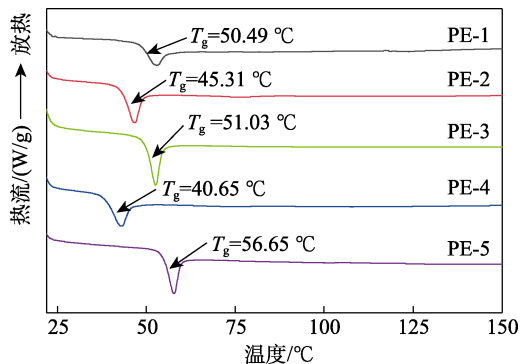


图 6 PE-1~PE-5 的 DSC 曲线
Fig. 6 DSC curves of PE-1~PE-5

表 2 PE-1~PE-5 的黏度数据
Table 2 Viscosity data of PE-1~PE-5

	PE-1	PE-2	PE-3	PE-4	PE-5
黏度/(mPa·s)	3524	3210	3845	3140	4633

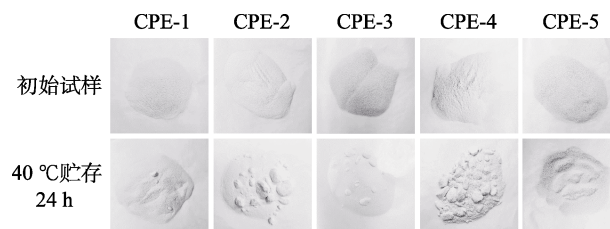


图 7 粉末涂料贮存稳定性的数码图片
Fig. 7 Digital pictures of storage stability of powder coating

从图 5 可以看出, 当热失重为 5% 时, PE-1 温度为 383.15 °C、PE-2 温度为 371.24 °C、PE-3 温度为 392.15 °C, 热分解温度较高, 这可能是由于, PE-1、PE-3 中引入的二元醇 1,2-PDO、NPG 均具有支链甲基, 在一定程度上导致树脂支化程度提高, 刚性增加, 热分解温度升高; PE-2 中引入无支链二元醇 1,3-PDO, 整体柔顺性较好, 树脂支化程度较低, 热分解温度较低; PE-4 热失重 5% 时的温度为 341.82 °C, 这可能是由于, 二元醇 HDO 不含支链, 整体柔顺性最好, 支化程度最低, 因此热分解温度最低; PE-5 热失重 5% 时的温度最高, 为 401.06 °C, 这可能是由于, PE-5 中 CHDM 具有刚性六元环结构, 因此热分解温度最大。340~500 °C 区间 PE 降解速度较快, 且大部分聚酯链段在此区间基本降解。当温度达到 600 °C 时, 质量损失基本维持不变。综上可知, 合成的 PE 在固化温度 (160 °C) 下不会发生降解。

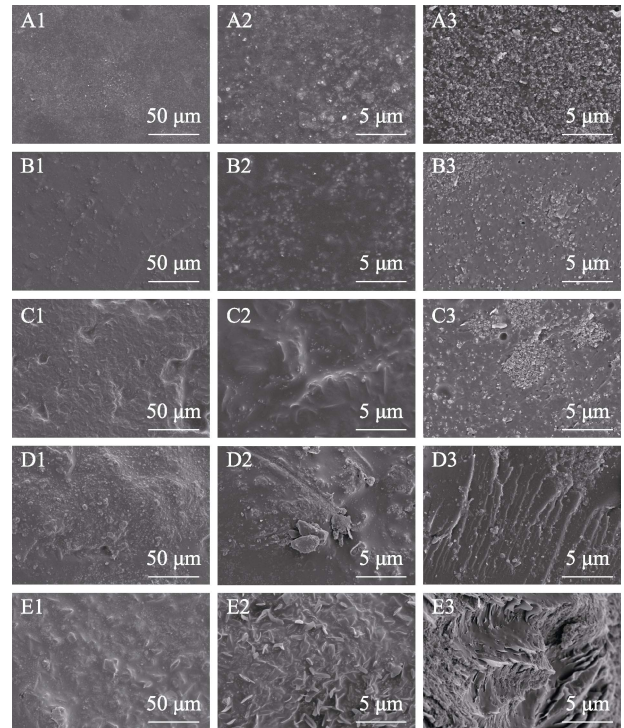
从图 6 和表 2 可以看出, PE 的黏度与 T_g 呈正相关。PE-1 的 T_g 为 50.49 °C、PE-2 的 T_g 为 45.31 °C, 这可能是由于, PE-2 中二元醇 1,3-PDO 的对称结构以及不含有支链导致分子链整体柔顺性变好, 黏度降低, T_g 较低; PE-3 的 T_g 为 51.03 °C, 高于 PE-1, 可能是因为, NPG 结构中支链对其柔顺性的影响大于对称结构, 柔顺性变差, 黏度增大, T_g 较高; PE-4 的 T_g 最低, 为 40.65 °C, 这可能是由于 HDO 的对称结构、长碳链以及不含支链共同作用, 降低了树脂分子间作用力, 提高了分子链整体柔顺性, 因此黏度和 T_g 最低; PE-5 的 T_g 最高, 为 56.65 °C, 原因可能是, 引入 CHDM 的饱和六元环结构导致聚酯链段空间位阻增大, 阻碍了分子链段的翻转运动, 导致分子链整体柔顺性变差, 因此黏度和 T_g 最大。

从图 7 可以看出, 40 °C 贮存 24 h 时, CPE-1 轻微结团, CPE-2、CPE-3 和 CPE-4 部分结团, 但成团粉末容易破碎, 轻轻摇动后变为松散状, 说明其结团并不严重, 经简单返筛后仍可使用。CPE-5 组涂料松散未见结团。这是因为, 在 40 °C 下贮存稳定性测试时, T_g 越高, 链段运动越困难, 材料分子链间缠绕越少, 结团越少, 贮存稳定性越好。

2.1.6 SEM 分析

图 8 为 TPE-1~TPE-5 的 SEM 图, 表 3 为涂层的光泽测试结果。

从图 8 和表 3 可以看出, TPE-1~TPE-5 的光泽 (60°) 依次减小, 表明其平面粗糙度逐渐增大。涂层表面由少量小颗粒变为大片团状物, 导致光泽下降。这可能是由于, 涂层各组分固化速率不同, 使聚合物分子逐渐卷曲。



A1~A3—TPE-1; B1~B3—TPE-2; C1~C3—TPE-3; D1~D3—TPE-4; E1~E3—TPE-5

图 8 TPE 的表面 SEM 图 (A1~E1、A2~E2) 和断裂面 SEM 图 (A3~E3)

Fig. 8 SEM images of surface (A1~E1, A2~E2) and fracture surface (A3~E3) of TPE

表 3 涂层的光泽测试结果
Table 3 Gloss test results of coatings

	TPE-1	TPE-2	TPE-3	TPE-4	TPE-5
光泽(60°)/(°)	27.50	24.80	19.80	12.40	11.70
涂层外观	细腻	细腻	细腻	粗糙	粗糙

随着引入二元醇主链的增长, 这种卷曲现象越发明, 导致析出大小不一的颗粒或者团状物 (图 8A1~E1、A2~E2)。由断裂面 SEM 图 (图 8A3~E3) 可知, 材料内部较为致密, 无明显气泡和大孔洞出现, 树脂与填料的复合效果较好, 微观均相。

2.2 耐水性分析

2.2.1 水接触角

图 9 为 TPE-1~TPE-5 的水接触角测试结果。

从图 9 可以看出, TPE-1 水接触角为 87.75°, 表现出一定的亲水性, 而 TPE-2~TPE-5 的水接触角均高于 90°, 并依次逐渐递增, 表明材料的疏水性依次提高。其中, TPE-5 的水接触角最高, 为 109.35°, 疏水性最好。这是因为, TPE-2~TPE-5 在聚酯结构中引入对称结构二元醇 (CHDM), 使分子链的柔顺性增加, 材料在结晶过程中排列更加紧密, 导致水分子难以进入涂层内部, 因此其水接触角最大。

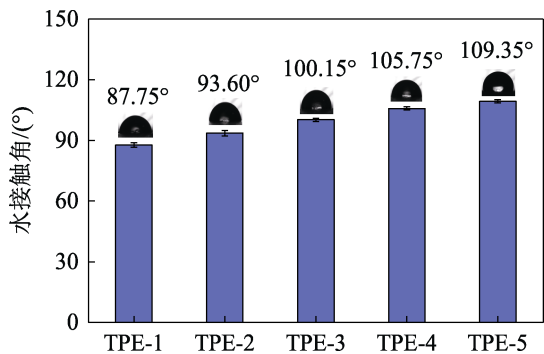


图 9 TPE-1~TPE-5 的水接触角

Fig. 9 Water contact angle of TPE-1 to TPE-5

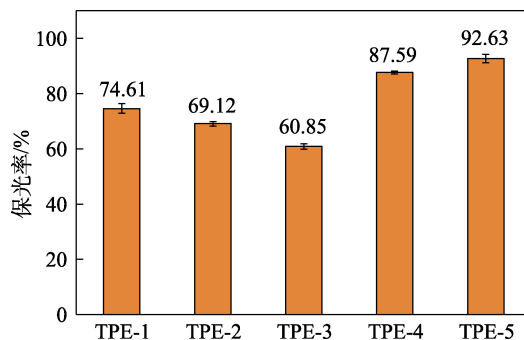


图 11 TPE-1~TPE-5 的抗起霜性测试

Fig. 11 Anti-blooming test of TPE-1~TPE-5

2.2.2 耐沸水性

表 4 为 TPE-1~TPE-5 耐沸水性测试结果, 图 10 为耐沸水性测试的数码照片。

表 4 耐沸水性测试结果

Table 4 Test results of boiling water resistance

	TPE-1	TPE-2	TPE-3	TPE-4	TPE-5
煮前光泽(60°)/°	27.50	24.80	19.80	12.40	11.70
煮后光泽(60°)/°	24.90	22.60	18.30	11.60	11.10
保光率/%	90.50	91.20	92.40	93.50	94.80
附着力/级	1	0	0	0	0
板面状态	合格	合格	合格	合格	合格

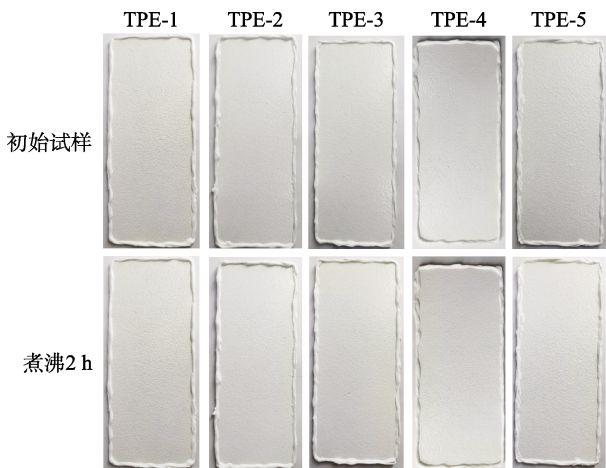


图 10 耐沸水性测试的数码照片

Fig. 10 Digital pictures of boiling water resistance

从表 4 和图 10 可以看出, 制备的涂层耐沸水实验后, 保光率较高, 涂层未出现气泡、皱纹、水斑和脱落等现象, 显示涂层具有优异的耐沸水性; 在附着力测试中, 涂层划格边缘光滑且无脱落, 表明涂层与基材具有较好的附着力。

2.3 抗起霜性分析

图 11 为 TPE-1~TPE-5 的低温烘烤抗起霜性测试结果。

从图 11 可以看出, TPE-1~TPE-5 抗起霜性能差异较大。TPE-5 的抗起霜性能最好, 保光率高达 92.63%。这可能是因为, CHDM 与 PTA 聚合时, CHDM 六元环两端的亚甲基对酯键有屏蔽作用, 同时在一定程度上影响端部 2 个羟基的活性, 从而减弱了低聚物的生成, 因而具有较好的抗起霜性能。TPE-3 的抗起霜性能最差, 保光率仅为 60.85%。这可能是因为, NPG 与 PTA 聚合成为二聚体, 属于闭环反应, 同一链的链末端相互反应易生成低聚物^[23], 经 140 °C 烘烤 2 h 抗起霜性实验, 分子链发生运动, 低聚物迁移到涂层表面, 导致光泽下降, 因此抗起霜性较差。

2.4 耐盐雾腐蚀性分析

图 12 为 TPE-1~TPE-5 盐雾测试前后的数码照片。

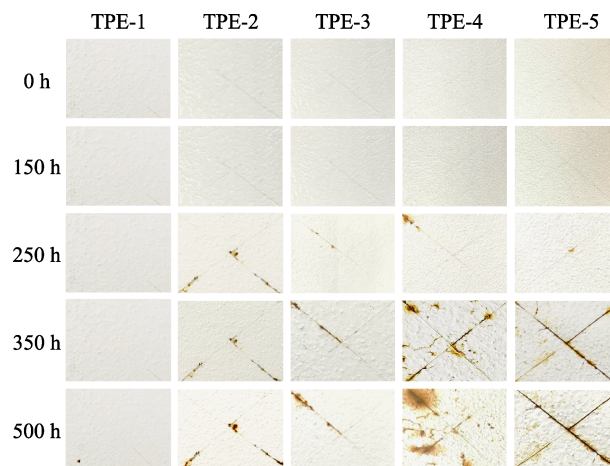


图 12 TPE-1~TPE-5 耐盐雾腐蚀实验的数码照片

Fig. 12 Digital photos of TPE-1~TPE-5 salt spray test

从图 12 可以看出, 所有涂层经 500 h 盐雾实验无明显起泡现象, 说明涂层能够很好地附着在马口铁片上。对比发现, 在 250 h 实验时, TPE-2、TPE-3 和 TPE-4 在划叉处有轻微的锈蚀产生, TPE-5 在划叉处出现少量的锈蚀物; 500 h 实验时, TPE-2、TPE-3 在划叉处锈蚀现象加剧, 锈蚀宽度 < 2 mm;

TPE-4 出现扩蚀现象, 腐蚀最严重。这是因为, TPE-3 中仅使用 NPG, 其侧甲基支链结构导致分子链间“缠结”效果优于使用不含支链结构 1,3-PDO、HDO 合成的 TPE-2、TPE-4。TPE-5 在划叉处锈蚀宽度 < 2 mm, 耐盐雾腐蚀较好。原因可能是, 引入 CHDM 的饱和六元环结构导致分子链柔顺性变差, 涂层结构紧密使其具有较好的耐盐雾腐蚀性能。TPE-1 在划叉处出现极少量的锈蚀物, 其耐盐雾腐蚀性最好。这可能是因为, TPE-1 中 1,2-PDO 所含的支链结构导致分子链之间的“缠结”效果加剧, 使合成的粉末涂料结构更加致密, 因此具有较好的耐盐雾腐蚀性能, 而 TPE-2~TPE-5 中, 随着分子支链结构减少, 柔顺性提高, 粉末涂料结构更加疏松, 耐盐雾腐蚀性能下降。

2.5 涂层的 DSC 分析

图 13 为 TPE-1~TPE-5 的 DSC 曲线, 表 5 为其 T_g 和固化度数据。

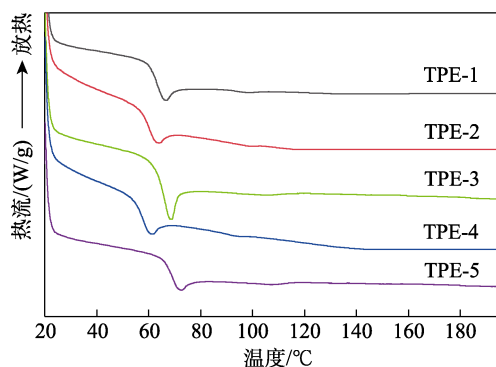


图 13 TPE-1~TPE-5 的 DSC 曲线

Fig. 13 DSC curves of TPE-1~TPE-5

表 5 TPE-1~TPE-5 的 T_g 和固化度

Table 5 T_g and cure degree of TPE-1~TPE-5

项目	TPE-1	TPE-2	TPE-3	TPE-4	TPE-5
$T_g/^\circ\text{C}$	62.62	59.62	63.12	57.74	68.20
固化度/%	96.55	97.13	97.31	96.37	97.56

从图 13 和表 5 可知, 在 160 °C 烘烤 10 min 固化条件下, TPE-1~TPE-5 固化度 (96.37%~97.56%) 均高于行业普遍要求的 95%, 可以认为已经充分固化。其中涂层 TPE-5 的 T_g 最高, 为 68.20 °C。结合贮存稳定性、耐水性、抗起霜和耐盐雾腐蚀等测试, 采用饱和六元环结构 CHDM 制备的涂层 TPE-5 在低温固化条件下, 综合性能最佳。

3 结论

通过引入不同结构的二元醇, 与 NPG、PTA 经熔融酯化, 采用酸解剂 DDDA 封端, 通过真空缩聚等工艺合成了 PE, 并用 TGIC 对 PE 进行固化, 制备低温固化粉末涂料。结论如下:

(1) 采用饱和六元环结构 CHDM 合成的树脂 PE-5 制备的粉末涂料具有较高的固化度和优异的贮存稳定性、耐水性、抗起霜和良好的耐盐雾腐蚀性。

(2) 脂肪族二元醇 HDO 的长碳链及不含支链的对称结构可以赋予分子链更高的柔顺性和规整性, 使合成的 PE-4 更容易结晶。

(3) 二元醇 1,2-PDO、1,3-PDO、NPG、HDO 和 CHDM 与 PTA 的合成过程中, NPG 最易生成低聚物, 其所制备的涂层 TPE-3 表现出最差的抗起霜性, 而由 CHDM 制备的涂层 TPE-5 保光率高达 92.63%, 表现出最好的抗起霜性。

本文采用不同二元醇合成的 PE 及其粉末涂料在性能方面各有优势, 能够更好地满足应用的不同需求, PE-5 在实现低温固化的同时, 具有优异的贮存稳定性、耐水性和抗起霜等性能。后期将对 PE 酸解剂结构作进一步研究, 有望设计更高性能产品并实现工业化生产, 以更低成本得到性能更丰富的低温固化粉末涂料。

参考文献:

- [1] WU X P (吴向平), NING B (宁波), GUO Y (郭滢), *et al.* Analysis on China powder coatings industry in 2021[J]. Coating and Protection (涂层与防护), 2023, 44(2): 50-57, 62.
- [2] DU Z Y, WEN S G, WANG J H, *et al.* The review of powder coatings[J]. Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2016, 4(3): 54-59.
- [3] ZHANG H, QUAN W, LIU F, *et al.* Thermosetting powder coating for asphalt pavement[J]. Road Materials and Pavement Design, 2018, 21(1): 217-236.
- [4] WANG X (王鑫), ZHUANG Y B (庄英斌), JIA K L (贾康乐), *et al.* Construction of weather resistant self-cleaning fluorosilicone coating and its application on high-speed trains[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(11): 2544-2552.
- [5] GIOIA C, MINESSO A, CAVALIERI R, *et al.* Powder coatings for indoor applications from renewable resources and recycled polymers[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2015, 12(35): 55-62.
- [6] HUH P, KIM S U, LEE W K, *et al.* Synthesis of β -hydroxyalkylamide by using microwave and its performance for powder coating[J]. Molecular Crystals and Liquid Crystals, 2017, 653(1): 233-237.
- [7] SULEIMAN I Y, AIGBODION V S, OBAYI C O, *et al.* Surface characterisation, corrosion and mechanical properties of polyester-polyester/snail shell powder coatings of steel pipeline for naval applications[J]. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2018, 101(9/10/11/12): 2441-2447.
- [8] HE T (何涛), GU Y X (顾宇昕), ZHANG J (张捷), *et al.* Research progress in saturated polyester for thermosetting powder coatings[J]. Modern Paint & Finishing (现代涂料与涂装), 2014, 17(12): 20-23.
- [9] SHI L G (师立功), SUN Y C (孙英才). Storage stability and performance degradation of polyester/TGIC powder coatings[J]. Coating Industry (涂料工业), 2021, 51(3): 46-50.
- [10] ZHANG X H (张欣华), SHAO F (邵妃). Preparation of low temperature curable polyester resin for outdoor powder coatings[J]. Coating and Protection (涂层与防护), 2014, 35(3): 14-17.
- [11] GENG L L (耿亮亮), WU S H (吴士华), ZHOU Z F (周正发), *et al.* Study on the influence factors of mixed(polyester/epoxy) low temperature curing powder coatings[J]. Shanghai Coatings (上海涂料), 2017, 55(1): 1-4.
- [12] LI X Q (李小强), ZENG D (曾定), CHEN L (陈利), *et al.* Study on synthesis and properties of polyester resin for economical powder coatings based on TGIC[J]. Modern Paint & Finishing (现代涂料与涂装), 2023, 26(6): 4-8.
- [13] MA Z P (马志平), XIE J (谢静), LI Y (李勇), *et al.* Synthesis and properties of polyester resin for impact-resistant matting powder coatings based on TGIC 93/7[J]. Paint & Coatings Industry (涂料工业), 2019, 49(3): 33-37, 41.

- [14] XU Z J (许志坚), AN Q F (安秋凤), YANG B W (杨博文), *et al.* Construction and properties of nano-hybrid wear-resistant superhydrophobic epoxy resin coatings[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(10): 2222-2230, 2248.
- [15] LI J (李冀), GUO H B (郭浩彬), YE X D (叶向东), *et al.* Preparation and properties of transparent superhydrophobic composite coatings of nano SiO₂ composite particles/organosilicon oligomers[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(3): 572-579.
- [16] ZHANG J (张静), XIE D L (谢德龙), SITU Y (司徒粤), *et al.* Preparation of automotive refinishing paint of two package acrylic polyurethane modified by polyester[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2013, 30(2): 198-202.
- [17] TANG M L (汤明麟), QIU F L (邱锋利), TONG X Y (童徐圆), *et al.* Study on preparation and properties of polyester resin for low-temperature curable high leveling weatherable powder coatings[J]. *Paint & Coatings Industry (涂料工业)*, 2023, 53(3): 8-13, 20.
- [18] XU G H (许国徽), JIA L (贾林), CHU H T (褚海涛). Synthesis of semi-crystalline polyester resin and application of low temperature curing super weather resistant powder coating[J]. *Paint & Coatings Industry (涂料工业)*, 2021, 51(12): 29-36.
- [19] XU W K (许伟坤), WANG H L (王慧丽), DONG Y Z (董亿政), *et al.* Research progress in low-temperature curing powder coatings[J]. *Paint & Coatings Industry (涂料工业)*, 2021, 51(3): 76-82.
- [20] LIU L (刘亮), LI X Q (李小强), MA Z P (马志平), *et al.* Study on improvement of extinction property of low temperature curing matting powder coatings based on TGIC[J]. *Synthetic Materials Aging and Application (合成材料老化与应用)*, 2023, 52(2): 9-11, 15.
- [21] MA Z P (马志平), XIE J (谢静), LI Y (李勇), *et al.* Study on synthesis and properties of low acid value polyester resin for low curing temperature dry-blended matt powder coatings based on HAA[J]. *Paint & Coatings Industry (涂料工业)*, 2020, 50(4): 46-51.
- [22] WANG H L (王慧丽), LIAO P (廖萍), SHAO F (邵妃), *et al.* Synthesis and properties of polyester resin for low temperature curable anti-blooming powder coatings[J]. *Paint & Coatings Industry (涂料工业)*, 2022, 52(8): 29-33, 42.
- [23] LI Y (李勇), LIU L (刘亮), LIN X E (林锡恩), *et al.* Study on the blooming phenomenon of polyester powder coatings[J]. *Paint & Coatings Industry (涂料工业)*, 2021, 51(9): 15-19.

(上接第 864 页)

- [21] SUN Q, DAI Z F, MENG X J, *et al.* Porous polymer catalysts with hierarchical structures[J]. *Chemical Society Reviews*, 2015, 44(17): 6018-6034.
- [22] LUO X F (罗晓菲), ZHI Y F (支云飞), SHAN S Y (陕绍云). Research progress of porous materials in the cycloaddition of CO₂ and epoxides[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(12): 2415-2425.
- [23] LIU R H (刘芮含), LI H L (李红亮). Chiral metal phosphate catalyzed asymmetric reaction of 2-naphthol and imine[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(9): 1940-1944.
- [24] MODAK A, BHANJA P, BHAUMIK A. Microporous nanotubes and nanospheres with iron-catechol sites: Efficient Lewis acid catalyst and support for Ag nanoparticles in CO₂ fixation reaction[J]. *Chemistry*, 2018, 24(53): 14189-14197.
- [25] ZHAO Y M, PENG Y L, SHAN C, *et al.* Metalloporphyrin-based porous organic polymers as a heterogeneous catalytic nanoplatfor
- for efficient carbon dioxide conversion[J]. *Nano Research*, 2022, 15(2): 1145-1152.
- [26] GUO S E, XIAO Y T, JIANG B J. Encapsulation of Pd nanoparticles in covalent triazine frameworks for enhanced photocatalytic CO₂ conversion[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(37): 12646-12654.
- [27] DHANALAXMI K, SINGURU R, MONDAL S, *et al.* Magnetic nanohybrid decorated porous organic polymer: Synergistic catalyst for high performance levulinic acid hydrogenation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 5(1): 1033-1045.
- [28] DING Z D, WANG Y X, XI S F, *et al.* A hexagonal covalent porphyrin framework as an efficient support for gold nanoparticles toward catalytic reduction of 4-nitrophenol[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(47): 17027-17034.
- [29] LIN J D, BI Q Y, TAO L, *et al.* Wettability-driven palladium catalysis for enhanced dehydrogenative coupling of organosilanes[J]. *ACS Catalysis*, 2017, 7(3): 1720-1727.

(上接第 877 页)

- [25] KAGA K, HONDA M, ADACHI T, *et al.* Nanoparticle formation of PVP/astaxanthin inclusion complex by solution-enhanced dispersion by supercritical fluids (SEDS): Effect of PVP and astaxanthin Z-isomer content[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2018, 136: 44-51.
- [26] JAGTAP S B, MOHAN M S, SHUKLA P G. Improved performance of microcapsules with polymer nanocomposite wall: Preparation and characterization[J]. *Polymer*, 2016, 83: 27-33.
- [27] AHMAD M, ASHRAF B, GANI A, *et al.* Microencapsulation of saffron anthocyanins using β glucan and β cyclodextrin: Microcapsule characterization, release behaviour & antioxidant potential during *in-vitro* digestion[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2018, 109: 435-442.
- [28] CORADINI K, LIMA F O, OLIVEIRA C M, *et al.* Co-encapsulation of resveratrol and curcumin in lipid-core nanocapsules improves their *in vitro* antioxidant effects[J]. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2014, 88(1): 178-185.
- [29] BRODKORB A, EGGER L, ALMINGER M, *et al.* INFOGEST static *in vitro* simulation of gastrointestinal food digestion[J]. *Nature Protocols*, 2019, 14(4): 991-1014.
- [30] COLÍN-CHÁVEZ C, SOTO-VALDEZ H, PERALTA E, *et al.* Diffusion of natural astaxanthin from polyethylene active packaging films into a fatty food simulant[J]. *Food Research International*, 2013, 54(1): 873-880.
- [31] MAO X Y (毛昕宇). The preparation and evaluation of astaxanthin micro-nanocarriers[D]. Nanjing: Southeast University (东南大学), 2019.
- [32] MAO X Y, TIAN Y, SUN R, *et al.* Stability study and *in vitro* evaluation of astaxanthin nanostructured lipid carriers in food industry[J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2019, 200(1): 208-216.
- [33] PAN L, LI H, HU L F, *et al.* Gastrointestinal digestive fate of whey protein isolate coated liposomes loading astaxanthin: Lipolysis, release, and bioaccessibility[J]. *Food Bioscience*, 2022, 45: 101464.
- [34] ZHANG W T, YU S X, LIU W, *et al.* "Pulling" π -conjugated polyene biomolecules into water: Enhancement of light-thermal stability and bioactivity by a facile graphene oxide-based phase-transfer approach [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(90): 48765-48769.
- [35] ZOU L Q, PENG S F, LIU W. Improved *in vitro*, digestion stability of (-)-epigallocatechin gallate through nanoliposome encapsulation [J]. *Food Research International*, 2014, 64: 492-499.
- [36] PAN L, ZHANG S W, ZHANG N, *et al.* Preparation of astaxanthin-loaded liposomes: Characterization, storage stability and antioxidant activity[J]. *CyTA-Journal of Food*, 2018, 16(1): 607-618.
- [37] GU L Y, WANG W J, WU B, *et al.* Preparation and *in vitro* characterization studies of astaxanthin-loaded nanostructured lipid carriers with antioxidant properties[J]. *Journal of Biomaterials Applications*, 2023, 38(2): 292-301.
- [38] MIRHOSSEINI H, TAN C P, HAMID N S A, *et al.* Effect of Arabic gum, xanthan gum and orange oil contents on ζ -potential, conductivity, stability, size index and pH of orange beverage emulsion[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 315(1/2/3): 47-56.
- [39] MUN S, DECKER A E, MCCLEMENTS J D, *et al.* Influence of emulsifier type on *in vitro* digestibility of lipid droplets by pancreatic lipase[J]. *Food Research International*, 2007, 40(6): 770-781.
- [40] FAVÉ G, COSTE T C, ARMAND M. Physicochemical properties of lipids: New strategies to manage fatty acid bioavailability[J]. *Cellular and Molecular Biology (Noisy-le-Grand)*, 2004, 50(7): 815-831.