

用聚酯材料 制备高固体分聚酯/氨基烘漆

吕维华,王荣民,王博赞,何玉凤

(甘肃省高分子材料重点实验室,西北师范大学高分子研究所,甘肃兰州 730070)

摘要:以废聚酯材料为原料,经过醇解、酯化,制成高固体分高羟基聚酯树脂,再与高固体分氨基树脂配合,制成高固体分聚酯/氨基清漆或磁漆,其具有较高的施工固体分和出色的涂膜性能。简述了涂料配方、生产工艺和产品性能,分析了该涂料的经济效益和社会效益。

关键词:废聚酯材料; 聚酯/氨基磁漆

中图分类号: TQ630.9

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2008)06-0050-03

Preparation of high-solid polyester/amino baking coatings adopting waste polyester material

Lü Weihua, Wang Rongmin, Wang Boyun, He Yufeng

(Polymer Material Key Laboratory of Gansu Province, Polymers Institute of Northwest Normal University, Lanzhou 730070, Gansu Province)

Abstract: The high-solid high hydroxyl polyester resin is prepared by waste polyester through alcoholysis and then esterification processes. The resin is combined with high-solid amino resin to give high-solid polyester/amino varnish or enamel, which is of higher application solid content and perfect film performance. This paper summaries coatings formula, manufacture technology and product performance and analyzes economic benefit and social benefit of the coatings.

Keywords: waste polyester material, polyester/amino enamel

0 前言

聚酯树脂(PET)是一种热塑性高分子材料,由对苯二甲酸与乙二醇缩聚而成,属线型聚合物,其熔点在220~260℃,玻璃化温度70~80℃。由于PET高分子链具有良好的规整性,所以其结晶性好、强度高、刚性大,具有优良的透光性、机械加工性、耐酸、碱、盐、溶剂等化学物质的腐蚀,因而广泛用作纺织、包装、感光、印刷、电气绝缘、磁记录材料及各种膜材料(如建筑物隔热膜、农用保温膜)等,其中聚酯纤维约占聚酯总量的70%、瓶装材料占24%、其他占6%。

近年来,随着社会经济的不断发展和人们生活水平的逐渐提高,聚酯生产量呈明显上升趋势,各类聚酯产品也随之而增,但随之而来的是大量聚酯废弃物因不易降解而成为危害环境的“隐形杀手”,

因而保护环境迫在眉睫。

以废弃聚酯材料为原料,经醇解酯化,重新制成涂料用高固体分高羟基聚酯树脂,并配以高固体分三聚氰胺甲醛树脂,制成各项性能皆优的聚酯氨基烘干磁漆。这不仅为处理废品、改善环境提供了行之有效的方法,而且还为高档涂料找到了节代降成本之路。

1 试验部分

1.1 合成方法选择

一般来说,在废弃的聚酯材料中,聚酯饮料瓶及各种薄膜所占比例很高,所以本试验选用聚酯饮料瓶来进行试验。

此类PET树脂分子量大,化学稳定性强,一般的酮、酯、醇类有机溶剂即使在加热状态下也难以将

其溶解,所以须用化学解聚法来解决。

化学解聚法主要有以下4种:(1)水解法:用纯水在高温高压下水解为TPA与EG。(2)酸解法:用无机酸或脂肪酸将PET酸解为TPA。(3)碱解法:用烧碱将PET碱解为TPA的钠盐。(4)醇解法:用多元醇将PET醇解为醇酯(醇解物)。结合涂料生产实际,本试验采用醇解法。

1.2 原材料选择

为加速反应,缩短台时,降低树脂色号,添加催化剂十分必要。一般可选用的催化剂有:碱金属、碱土金属和Al、Mn、Cb、Sn、Sb等元素的氧化物、氢氧化物;胺基化合物;金属碳酸盐及钛酸酯、醇、酚盐;有机酸盐等。使用四氧化钛、钛酸四异丁酯会促使产物分解,颜色变深,产品耐热耐老化性降低;使用二烷基氧化锡亦会使产品颜色加深。

在醇解反应和缩聚反应过程中,均需选用不同的醇。常用的多元醇是:1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、二甘醇、新戊二醇、丙三醇、季戊四醇等。引入高官能度的醇或酸,可使交联度提高,涂膜硬度增大;反之,则硬度降低。在设计配方时,应综合考虑油度、醇超量、交联度、目标产品性能、原材料消耗及设备工艺参数等因素,以确定工艺稳定、综合性能好、成本低的配方。

2 氨基烘漆的制备

2.1 高羟基聚酯树脂的合成

2.1.1 参考配方(见表1)

表1 高羟基聚酯树脂的合成参考配方

原料	W/%	规格
废聚酯碎片	30~35	
甘油	5~10	工业级
催化剂	0.01~0.1	工业级
季戊四醇	5~10	工业级
豆油酸	20~25	工业级
苯酐	15~20	工业级
各类溶剂	15~20	工业级

2.1.2 工艺流程

(1)将脂肪酸、甘油、季戊四醇、催化剂先后加入三颈烧瓶中,搅拌,加热至 $(210 \pm 10)^\circ\text{C}$,分批加入聚酯碎片,并通入 CO_2 。

(2)继续升温到 $240 \sim 260^\circ\text{C}$,保持醇解到无水乙醇容忍度(25°C)达到5以上为醇解终点。

(3)降温至 200°C ,加入苯酐及回流溶剂,然后继续升温到 $210 \sim 230^\circ\text{C}$,保持至黏度、酸价合格。降温、兑稀、过滤、包装。树脂为清澈透明液体。

2.1.3 性能指标(见表2)

表2 树脂性能指标

项目	检验结果
油度/%	≤ 30
醇超量/%	15~25
K	≈ 1
羟值	100 ± 20
固体分/%	80 ± 2
酸值(固体)/(mgKOH/g)	≤ 20
黏度(格式管)/s	10~25

2.2 高固体氨基树脂的制备

2.2.1 参考配方(见表3)

表3 高固体氨基树脂参考配方

原料	W/%	规格
三聚氰胺	10~20	工业级
甲醛(37%)	40~50	
丁醇	40~50	工业级
二甲苯	1~10	工业级
氨水	适量	工业级
苯酐	< 1	工业级

2.2.2 工艺流程

(1)将丁醇、甲醛、二甲苯加入三颈瓶中,在搅拌下缓慢加入三聚氰胺。升温至 $75 \sim 85^\circ\text{C}$,调 $\text{pH}=7 \sim 8.5$,保持至清澈透明。

(2)继续升温至 $90 \sim 100^\circ\text{C}$ 反应,并加入苯酐,调 $\text{pH}=4.5 \sim 6$ 。静置、分离废水。

(3)升温脱水,回流丁醇。当容忍度、混溶性合格时,降温、兑稀、过滤、包装,得到高固体分、高醚化度无色透明液体。

2.2.3 性能指标(见表4)

表4 树脂性能指标

项目	检验结果
容忍度(200 μ 溶剂,体积比)	10~20
混溶性(1:4纯苯)	不浑浊
酸值/(mgKOH/g)	≤ 2
固体分/%	70~75
黏度(涂-4黏度杯)/s	70~110

2.3 色漆的制备

准确称取高固体分聚酯树脂,加入各种颜料(本试验选用金红石型钛白粉)、适量有机溶剂、助剂,搅匀,用砂磨机研磨至细度 $\leq 20 \mu\text{m}$,再加入高固体分氨基树脂,并加入丁醇、二甲苯调整黏度到合适范围,包装。

3 结果和讨论

3.1 检测结果(见表5)

表5 涂膜性能检测结果

项目	检测结果(白漆)	执行标准
不挥发物含量/%	70~75	GB/T6740
干燥时间(105±2)℃,≤2 h]	合格	GB/T1728
60° 光泽/%	98	GB/T9754
硬度	0.55	GB/T1730
柔韧性/mm	I	GB/T6742
附着力/级	I	GB/T1720
冲击强度/(kg·cm)	50	GB/T1732
耐水性(室温)/72 h	无异常	GB/T1733
遮盖力/(g/m ²)	90	GB/T1726
细度/μm	15	GB/T6753
耐汽油性/48 h	无异常	GB/T1734

3.2 工艺条件控制

3.2.1 反应温度的影响

3.2.1.1 高羟基聚酯树脂

在醇解期间,升温速度不宜过快。因为聚酯碎片在加热过程中,分子链是慢慢蠕动、逐渐伸展,熔融化开。如果升温过快,易使之外黏内硬,不易化开,耗时耗能,且易损坏设备。同时,还易使甘油等多元醇挥发过度,影响配方比例,从而造成工艺或质量波动。

醇解温度不宜过高或过低。过低,醇解反应慢,聚酯片难化开,拖延台时; 过高,反应虽快,但颜色易加深,设备损耗大。

3.2.1.2 氨基树脂

在羟甲基化反应期间,温度不宜太高,否则羟甲基间易缩聚而成高聚物,黏度太大。在醚化反应期间,温度宜高些,使醚化反应快且完全。

3.2.2 催化剂对制备氨基树脂的影响

(1)在氨基树脂的制备中,酸/碱催化剂的用量是关键。

在羟甲基化反应期间,用氨水调节pH值达中性或弱碱性为宜。pH值太高,虽加速了羟甲基化反应,但也加速了羟甲基间的缩聚反应,使黏度升高,与醇酸树脂的混溶性下降。

在醚化期间反应期间,一定要在微酸性条件下进行。此阶段有缩聚(羟甲基间及与未反应的活性氢原子间的缩聚)和醚化(羟甲基与丁醇间的醚化)两个反应同时进行。pH值低,缩聚快于醚化; pH值接近中性,反应缓慢,所以综合考虑,以弱酸性为宜。

(2)聚酯树脂的酸值不要控制过低,少量的游离酸是氨基树脂固化的催化剂,可降低涂膜固化温度,缩短固化时间。

3.2.3 原料选择及用量

虽然在聚酯的生产过程中,二元醇经常被使用,尤其是在制浅色高固体分聚酯树脂中。但在处理废弃聚酯材料的生产过程中,由于醇解及酯化温度高,这些醇类易挥发,造成聚合体系不稳定,甚至胶化。另外,加入二元醇,聚酯树脂硬度低。在本试验中,与之配合的是高醚化度的氨基树脂,其干性慢、硬度低,所以在本试验的聚酯树脂中最好使用二元以上的多元醇。

本试验宜使用干性或半干性油或油酸,以改善涂膜硬度,降低固化温度。

3.3 经济效益分析

以废弃聚酯材料为原料制备高档聚酯/氨基烘漆,可节代正品聚酯树脂30%左右,其价格一般在3 000~5 000元/t,而正品聚酯树脂价格在10 000~12 000元/t,所以在其质量不低于正品树脂的情况下,可节约资金6 000元/t左右(干树脂),考虑到废料回收所增加的清理、粉碎所耗费的人工、动力等成本,每吨成品涂料成本比原产品成本约降低2 000元左右。

4 结论

(1)以废弃的聚酯饮料瓶、纤维丝、感光胶片、磁盘基片及各种聚酯膜等为主要原料生产聚酯氨基清漆、磁漆,工艺可行,质量达标。

(2)该项目的研制既为废聚酯的回收再利用找到了新的途径,又为高档涂料提供了价廉的原料,增加了经济效益。

(3)该项目具有工艺简单、操作方便、设备投资小、经济效益高、产品质量好等特点,具有较强的产品竞争力,利国利民。

(4)废弃聚酯材料颜色有深有浅、杂质较多,若能分开,归类使用——浅的做清漆或浅色磁漆,深的做深色磁漆,甚至底漆,将各种质量的废弃物充分利用起来,效益将更加明显。

(5)氨基树脂制备工艺较复杂,质量不易控制,为便于涂料产品生产和应用,加速废品处理,也可使用市面上销售的各类氨基树脂与之配合,但必须根据所购氨基树脂的性能,适当调整聚酯树脂配方,使最终产品性能达到标准。

收稿日期 2008-01-22