http://pmse.scu.edu.cn

聚酯型粉末涂料固化剂的合成及应用性能

魏 敏[1]，刘坛坛[1]，姚玉成[1]，刘福军[3]，程朝锋[2]，朱新宝[1]

(1. 南京林业大学 化学工程学院，江苏 南京 210037；2. 安徽省环氧树脂及助剂工程技术研究中心，安徽 黄山 245900；
3. 黄山德邦粉体材料有限公司，安徽 黄山 245900)

摘要：为了开发出一类能够完全替代传统有毒固化剂的高品质环保固化剂，文中以对苯二甲酸(TPA)、偏苯三酸酐(TMA)和环氧氯丙烷(ECH)为原料，通过开环反应制备了2种缩水甘油酯。利用核磁共振氢谱和红外光谱确定了产物结构。将上述缩水甘油酯按照质量比3:1复配制备了固化剂PT910，将其应用于粉末涂料。和传统固化剂异氰尿酸三缩水甘油酯(TGIC)相比，热重分析结果表明，PT910粉末涂料的$T_{5\%}$提高了62.5 ℃；力学性能分析表明，PT910涂层的冲击强度由±40 kg·cm提升至±50 kg·cm，附着力由2级提升至0级，铅笔硬度由HB提升至3H；耐老化性能分析表明，于100 ℃水煮2 h，涂层保光率提高了5%；紫外老化500 h，保光率降低了2%。

关键词：缩水甘油酯；固化剂；聚酯；粉末涂料；力学性能

中图分类号：TQ637 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)11-0001-10

粉末涂料作为一种含100%固体成分的无溶剂防护性涂料，因具有绿色环保、粘接强度高和力学性能优异的特点被广泛应用于家用电器金属外壳、户内外金属家具、高速公路护栏、金属建筑材料和其他金属材料[1~3]。中国是粉末涂料应用大国，市场规模约占全球整体规模的50%。粉末涂料主要以聚酯树脂为成膜物质，在固化剂异氰尿酸三缩水甘油酯(TGIC)的作用下发生开环与交联的固化反应生成三维交联网络结构，选用合适的固化剂直接影响涂料的应用性能[4]。然而，TGIC在生产和应用过程中会引起过敏、皮肤和呼吸道损伤及生物遗传毒性等问题，已被发达国家和地区列入淘汰清单[5]。因此，开发一款绿色环保且能完全替代TGIC的粉末涂料固化剂，已成为粉末涂料行业高质量发展的关键问题之一。

目前，粉末涂料用固化剂根据结构可分为2类——羟烷基酰胺类和缩水甘油酯类。赵良燕等[6]以对苯二甲酸为原料，酰氯化后与乙醇胺进行酰胺化反应，制备了新型固化剂二羟乙基对苯二甲酰胺；曾浩航等[7]介绍了以β-甲基环氧氯丙烷为原料研发的异氰尿酸三β-甲基缩水甘油酯；杨敬梅[8]采用酯氨解法合成了四(β-羟乙基)己二酰胺，经环氧化反应制备了多双键和多环氧基的新型固化剂；Su等[9]以均苯三甲酸为原料，通过酯化-氧化两步法制备出一种环保低毒的固化剂——均苯三甲酸三缩水甘油酯。尽管上述新型固化剂同样拥有优异的力学性能，但是，前者的固化机理决定了涂层表面易出现针孔，涂膜耐水煮性较差[10]，长期浸水还会导致涂层局部脱落；后者复杂的合成路线和较高的生产成本限制了其大规模工业化应用。和上述固化剂相比，对苯二甲酸二缩水甘油酯和偏苯三酸酐三缩水甘油酯合成路线简单，原料安全低毒，环氧基团可以为涂层提供优异的附着力，苯环结构和TGIC类似，能给涂层带来更高的热稳定性，是制备高效低毒固化剂的潜在理想原料。

本文以2种低毒芳香酸——对苯二甲酸(TPA)

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0209
收稿日期：2023-11-14
基金项目：国家重点研发项目(2022YFD220802)
通讯联系人：朱新宝，主要从事精细有机合成研究，E-mail：zhuxinbao@njfu.com.cn

和偏苯三酸酐(TMA)为原料，分别进行环氧化反应，得到了2种具有末端环氧基团的苯甲酸型缩水甘油酯，复配制备了环保低毒型固化剂PT910，将其应用于聚酯型粉末涂料。相对较少的端基数量和刚性苯环结构的引入赋予了粉末涂料优异的热稳定性、力学性能和耐水性能，探讨了其结构和性能的构效关系，旨在开发出一类能够完全替代有毒TGIC的高品质环保固化剂。

1 实验部分

1.1 实验原料

TPA和TMA：99%，上海麦克林生化科技有限公司；环氧氯丙烷(ECH)、苄基三乙基氯化铵(TEBAC)和48%NaOH：工业级，安徽新远科技股份有限公司；SJ4ET树脂和SJ4868树脂、TGIC和粉末涂料助剂：工业级，黄山德邦粉体材料有限公司。

1.2 制备过程

1.2.1 对苯二甲酸二缩水甘油酯的制备：采用二步法制备工艺，在带有机械搅拌、温度计、冷凝管的四口烧瓶中加入0.1 mol TPA，1.6 mol ECH和TPA质量4%的TEBAC催化剂，将四口烧瓶置于水浴锅中加热到90 ℃，反应2.5 h后，降温到40 ℃，在1 h内滴加完18.33 g 48%NaOH溶液，保温5 h，反应结束。过滤掉副产NaCl，分出盐水，将滤液水洗至中性，减压蒸馏除去过量的ECH，得到产物对苯二甲酸二缩水甘油酯(DGT)，经检测，产物环氧值为0.54 mol/100 g，反应方程式如Fig.1所示。

Tab. 1 Softening point of compound hardeners

m(DGT):*m*(TML)	Softening point/℃
3:1	72.3
3:2	53.7
3:3	44.1

1.2.2 偏苯三酸酐三缩水甘油酯的制备：采用二步法制备工艺，在带有机械搅拌、温度计、冷凝管的四口烧瓶中加入0.1 mol TMA，2.4 mol ECH，0.1 mol蒸馏水和TMA质量5%的TEBAC催化剂，将四口烧瓶置于水浴锅中加热到90 ℃，反应2 h后，降温到40 ℃，在1 h内滴加完33.33 g 48%NaOH溶液，保温3 h，反应结束。过滤掉副产NaCl，分出盐水，将滤液水洗至中性，减压蒸馏除去过量的ECH，得到产物偏苯三酸酐三缩水甘油酯(TML)，经检测，产物环氧值为0.59 mol/100 g，反应方程式如Fig.2所示。

1.2.3 **PT910**固化剂的制备：将DGT和TML按照不同质量比例复配制备固化剂，并测定其软化点，结果如Tab.1所示。

软化点是粉末涂料的重要技术性指标。在选择

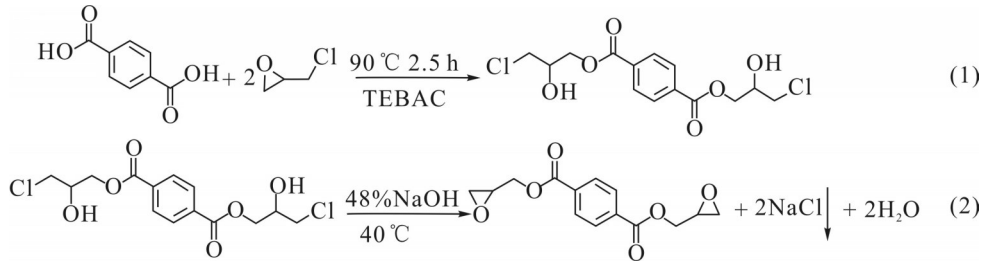


Fig. 1 Chemical equation of diglycidyl terephthalate(DGT)

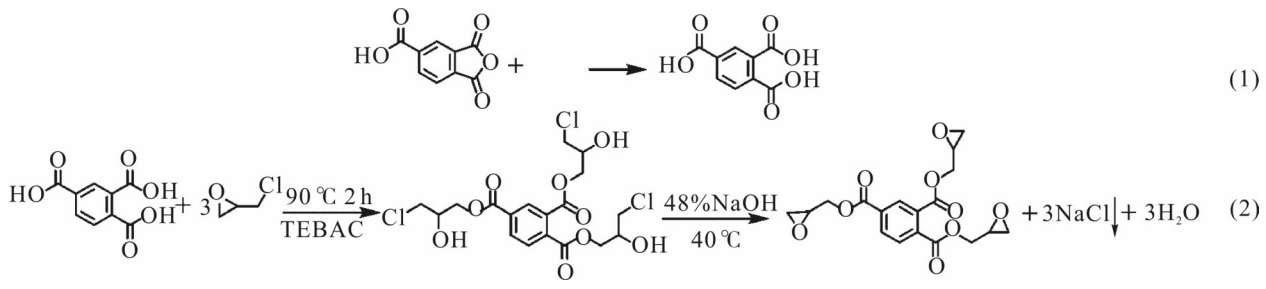


Fig. 2 Chemical equation of triglycidyl trimellitate(TML)

基体树脂和固化剂时,合适的软化点可以提高粉末涂料固化时的流平性,减少成膜后涂层橘皮现象的发生,有利于提高粉末涂料的贮存稳定性。因此,DGT和TML的质量比为3:1最为合适。

1.2.4 PT910/聚酯粉末涂料的制备:选择2种不同活性和T_g的聚酯树脂,具体信息如Tab.2所示。

Tab. 2 Technical specifications of polyester resins

Resin type	$\overline{M}_n$	PDI	Hydroxyl value /(mg KOH·g^{-1})	T_g/℃
SJ4ET	2875	1.26	35	62
SJ4868	3250	1.54	34	67

将DGT和TML按照质量比3:1复配得到固化剂PT910。

固化剂用量计算见式(1)

$$\frac{m_P}{m}=\frac{56100}{A_V\times EEW} \quad (1)$$

式中:m_P——聚酯树脂的质量;m——固化剂的质量;A_V——聚酯树脂的酸值;EEW——固化剂的环氧当量。

聚酯树脂、固化剂(PT910或TGIC)和粉末涂料助剂填料按照Tab.3的粉末涂料配方混合均匀,用双螺杆挤出机压成片状固体挤出,粉碎后过200目标准筛,过筛所得粉末静电喷涂在样品板上,200 ℃固化10 min。

1.3 测试与表征

1.3.1 化学结构分析:采用德国布鲁克Nicolet-6700傅里叶变换红外光谱仪在400~4000 cm^{-1}进行扫描,扫描次数16次,分辨率4 cm^{-1};采用瑞士BRUKER公司AV600型核磁共振仪以氘代氯仿($CDCl_3$)为溶剂进行核磁共振氢谱分析。

1.3.2 环氧值测定:根据国标GB/T4612—2008,采用瑞士万通916电位滴定仪测试样品环氧值。

1.3.3 胶化时间测定:通过胶化仪进行胶化时间测定,取一定量粉末涂料样粉放在热板上,用刮刀快速铺平在直径约50 cm的范围内,从样粉融化开始计时,用玻璃棒在熔融的树脂中作环状运动,当样粉不能拉丝或流动时,视为胶化点,停止计时。测量按照国标B/T16995-1997《热固性粉末涂料在给定温度下胶化时间的测定》进行。

1.3.4 热稳定性分析:采用日本岛津公司DTG-60AH型热重分析仪,取样5~15 mg,氮气流速40 mL/min,测试温度范围30~600 ℃,升温速率10 ℃/min。

1.3.5 软化点测试:将熔融状态的试样注入铜环中,以钢球作为载荷,将试样放置于水浴中,设定升温速率为5 ℃/min,观察钢球下落高度,钢球下落25 mm

Tab. 3 Formulation of powder coatings

PT910/SJ4ET		TGIC/SJ4ET		PT910/SJ4868		TGIC/SJ4868	
Material	*m*/g	Material	*m*/g	Material	*m*/g	Material	*m*/g
SJ4ET	600	SJ4ET	600	SJ4868	600	SJ4868	600
PT910	88	TGIC	45	PT910	88	TGIC	45
leveling agent	10	leveling agent	10	leveling agent	10	leveling agent	10
T-701	8	T-701	8	T-701	8	T-701	8
Benzoin	4	Benzoin	4	Benzoin	4	Benzoin	4
TP3126	4	TP3126		TP3126	4	TP3126	
PE	4	PE	4	PE	4	PE	4
titanium dioxide	260	titanium dioxide	260	titanium dioxide	260	titanium dioxide	260
$BaSO_4$	22	$BaSO_4$	69	$BaSO_4$	22	$BaSO_4$	69

时的温度即为试样软化点。试验参照国标GB/T12007.6-1989.《环氧树脂软化点测定方法 环球法》进行。

1.3.6 冲击强度：将重锤（锤头直径8 mm、质量1 kg）从一定高度自由下落，冲击涂膜试板，使涂膜试板在仪器冲头与凹形冲模间快速变形。试验后读取不引起涂膜开裂、剥离等破坏的高度为试验结果。冲击强度一般包括正冲和反冲，测量时参照国标GB/T1732-93《漆膜耐冲击测定法》进行。

1.3.7 硬度：通过已知硬度且负荷一定质量的标准铅笔芯在平整的涂膜上作刮划测试。试验后按照涂膜破坏程度（压痕、擦伤、刮破）用测试铅笔硬度标号为试验结果。

1.3.8 光泽度：采用60°光泽仪进行测试，在涂层表面不同位置取3个读数，记录平均值作为涂层光泽度。

1.3.9 附着力：采用多刃切割刀具把涂膜切割成直角的网格图形，并用软毛刷和胶带处理，试验后根据涂膜网格破坏程度进行评级，以所评级别为试验结果。试验参照国标GB/T9286-1998《色漆和清漆划格试验》进行。

1.3.10 耐候性能：采用氙灯人工加速气候试验仪，8 h干燥，0.25 h喷水，3.75 h冷凝对涂层进行耐候测试，参照国标GB/T14522-2008《机械工业产品用塑料、涂料、橡胶材料人工气候老化试验方法》进行。

1.3.11 耐水煮性能：在玻璃水槽中加入蒸馏水或去离子水，保持水处于沸腾状态，直到试验结束。将3块试板放入水槽中，并将每块试板长度的2/3浸泡于水中。试验参照标准GB/T1733-1993《漆膜耐水性测定法》进行。

1.3.12 色差和保光率：耐水煮性能和耐候性能需要根据色差和保光率等光学性质对涂层的老化程度进行判断。常用CIE lab色差计算公式，

$$\Delta E = \sqrt{\Delta A^2 + \Delta B^2 + \Delta L^2} \tag{2}$$

式中：ΔE——2个颜色的总色差值；ΔA，ΔB——色度指数；ΔL——亮度差。

保光率计算公式，

$$\text{保光率} = \frac{G_0}{G_t} \tag{3}$$

式中：G_0——涂层测试前的光泽；G_t——涂层测试后的光泽。

2 结果与讨论

2.1 对苯二甲酸二缩水甘油酯、偏苯三酸酐三缩水甘油酯的结构表征

Fig.3是TPA，DGT，TMA和TML的红外光谱图。从Fig.3可以分析得到，1726 cm^{-1}是C=O的伸缩振动峰，和TPA相比，DGT在1105 cm^{-1}处观察到新的酯基的特征峰，906 cm^{-1}出现了新的环氧基团的伸缩振动峰，这说明环氧基团被成功引入到TPA中；和TMA相比，TML在1114 cm^{-1}处出现了酯基的特征峰，908 cm^{-1}出现了新的环氧基团的伸缩振动峰，这说明TMA成功发生了环氧化反应。

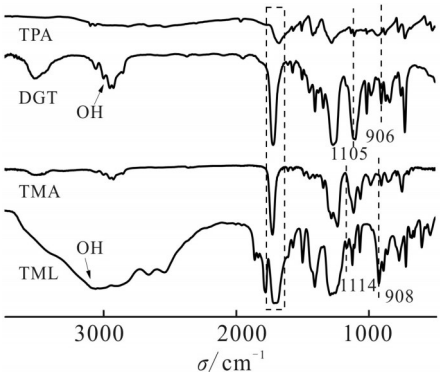


Fig. 3 FT-IR spectra of TPA, DGT, TMA and TML

Fig.4分别是DGT和TML的核磁共振氢谱图。从Fig.4可见，DGT在δ2.74和δ2.91处出现环氧基团上亚甲基的氢吸收峰，苯环上的氢质子信号峰出现在δ8.14处，δ4.68和4.69处出现碳链上—CH_2的2个氢质子的信号峰。TML在δ2.65和2.96处出现环氧基团上亚甲基的氢吸收峰，苯环上的氢质子信号峰出现在δ8.30，7.93和8.01处，δ4.45和4.10处出现碳链上—CH_2的2个氢质子的信号峰。这些结果表明，通过两步法的合成路线成功得到了最终产物DGT和TML。

2.2 涂层的热稳定性能分析

为了研究PT910粉末涂料的热稳定性，对PT910/SJ4ET和TGIC/SJ4ET粉末涂料进行了热重分析。由图可以看出，2种粉末涂料具有相似的热分解行为，其中PT910粉末涂料的$T_{5\%}$为391.1 ℃，残碳率为37.04%，TGIC粉末涂料的$T_{5\%}$为328.6 ℃，残碳率为19.11%，初始分解温度提升了62.5 ℃，残碳率提高了17.93%。这是因为PT910含有高密度的刚性芳香环结构，使得涂层具有更好的热稳定性[11]。

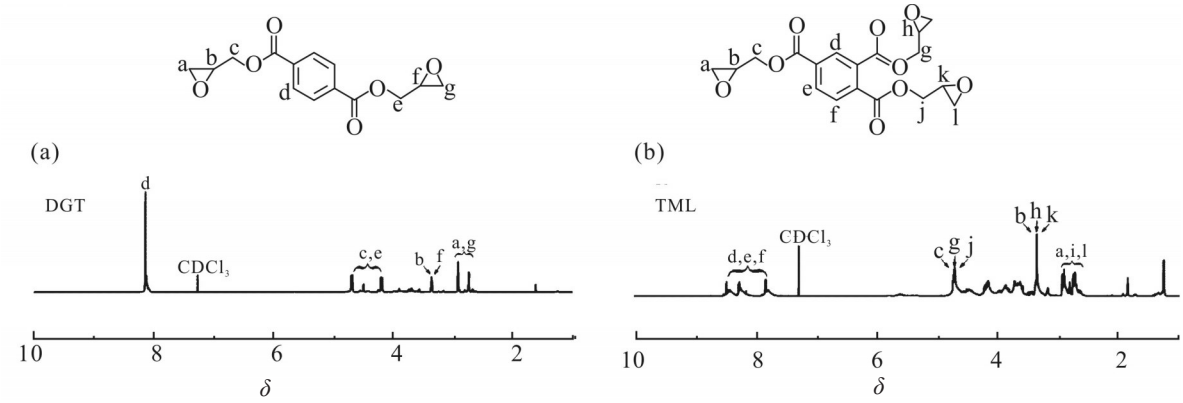


Fig. 4 ^{1}H-NMR spectra of (a) DGT and (b) TML

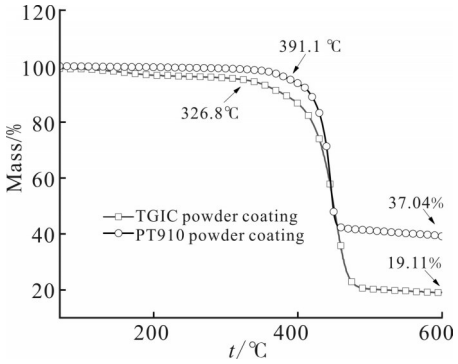


Fig. 5 TGA curves of PT910 powder coating and TGIC powder coating

2.3 涂层的力学性能分析

选择2种不同活性和玻璃化转变温度的聚酯树脂分别和固化剂PT910和TGIC进行固化，结果见Tab.4。

从Tab.4可以看出，PT910粉末涂料的涂层外观光泽度均大于90%，冲击强度为±50 kg·cm，硬度达到2H，附着力0级；TGIC粉末涂料的涂层光泽度更低，冲击强度最高为±40 kg·cm，硬度为HB，附着力最高为1级。

从Fig.6中可以直观看出，PT910粉末涂料的涂层外观更为平整，具有优异的装饰性能。冲击强度优异，正冲和反冲均不引起涂膜表面的开裂或剥离，而TGIC粉末涂料在反冲时出现涂膜开裂的现象。PT910粉末涂料附着力达到最高等级，十字交叉处没有出现涂层剥离，TGIC粉末涂料在切割处发生明显的涂层脱落现象。PT910固化剂固化的不同活性的聚酯树脂均体现出了优异的力学性能，说明PT910具备普适性。

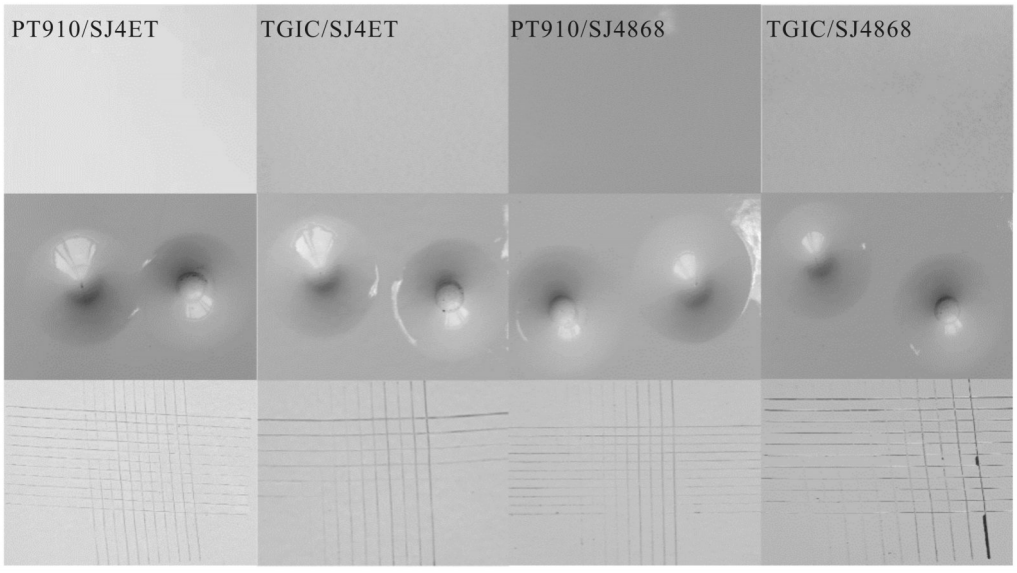


Fig. 6 Comparison of appearance and performance of PT910 and TGIC cured powder coatings

Tab. 4 Comparison of mechanical properties of PT910 and TGIC cured powder coatings

Resin code	Coating appearance	Gloss at 60°	Impact resistance /(kg·cm)	Pencil hardness	Adhesion /level
PT910/SJ4ET	flat smooth	91.6	±50	3H	0
TGIC/SJ4ET	slight orange peel	89.8	±40	HB	1
PT910/SJ4868	slight orange peel	94.0	±50	2H	0
TGIC/SJ4868	severe orange peel	90.1	+40 -30	HB	2

Fig.7为TGIC与PT910固化粉末涂料的胶化时间的测试结果。通过对比2种粉末涂料的胶化时间发现，PT910粉末涂料的胶化时间更长。胶化时间是粉末涂料性能的重要指标，可以反应涂料的固化速度[12]。胶化时间太短，涂层平整度差，影响涂层的冲击强度和光泽度，涂层表面甚至还会有针孔等缺陷，胶化时间过长，则可能会发生流挂现象。固化剂TGIC表现出相对较高的固化速度，妨碍了涂料的流平性，导致涂层出现明显橘皮，而固化剂PT910固化速度相对较慢，这是因为PT910的端基数量相对较少。适宜的固化速度使得PT910粉末涂料在短时间内充分固化且不会流挂，拥有更为优异的装饰性能和卓越的力学性能。

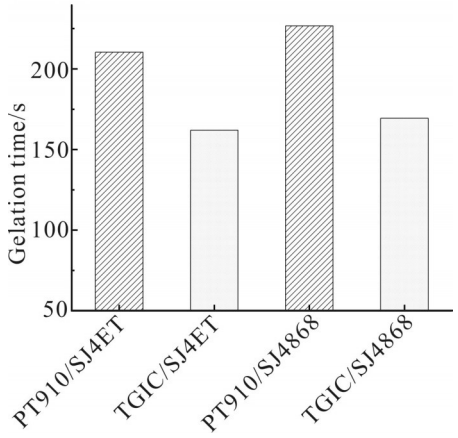


Fig. 7 Gelation time of PT910 and TGIC cured powder coatings

2.4 PT910固化粉末涂料机理

PT910粉末涂料表现出了优异的硬度、冲击性能和附着力，这是由固化机理决定的。如Fig.8所示，聚酯树脂的羧基和环氧基团发生开环酯化反应，生成酯基和羟基，新生成的羟基和环氧基团发生开环醚化反应，还会和聚酯树脂的羧基发生酯化反应，一系列的反应使得涂层具有不溶不熔的三维网状结构。大量难以旋转的酯基给涂层带来了优异的硬度和冲击性能，吸电子基团——羧基、羟基和酯基与基材之间生成氢键，拥有一定的吸附作用，这使得涂层具有优异的附着力[13]。与此同时，树脂的相对分子质量在很大程度上决定了涂层的性能，交联密度越大，相对分子质量越高，涂层的附着力和柔韧性越好[14]，但是，交联密度过高，涂层过于坚硬，附着力会变差。综上所述，PT910粉末涂料体现出了更加优异的应用性能。

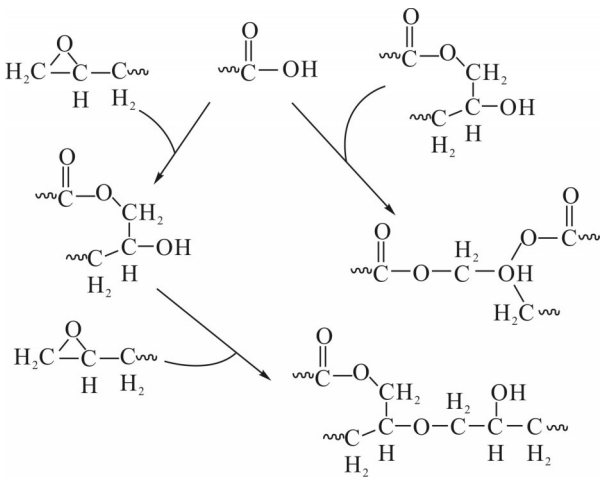


Fig. 8 Powder coating curing agent mechanism[9]

2.5 涂层的耐水煮性能分析

固化剂主要影响涂料固化交联后的聚集状态，如涂层外观、耐候性能和耐水煮性能等。潮湿环境会给涂层带来颜色损失和力学性能的降低[15]。

对比固化剂PT910和TGIC在100 ℃水煮2 h后的颜色损失（Fig.9）发现，涂层的保光率基本保持在90%，色差均在0.4以下。其中基体树脂为SJ4868时，固化剂PT910的光泽损失更低。这是因为水分

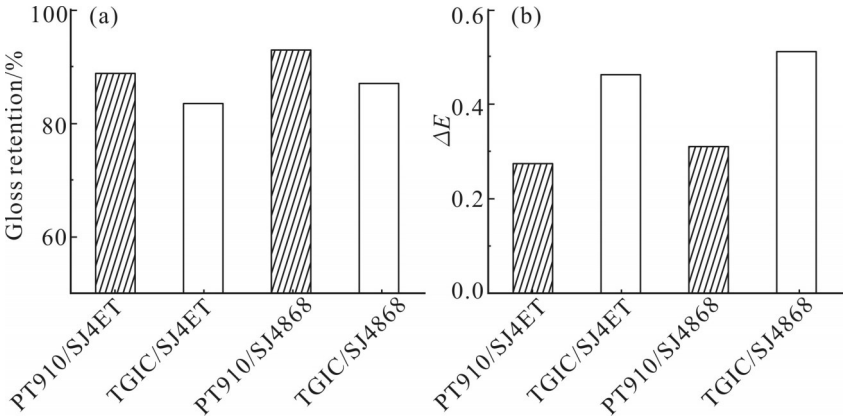


Fig. 9 (a) Light retention and (b) color difference for PT910 and TGIC cured powder coatings boiled in water for 24 h

子破坏了涂层的化学结构。水分子通过扩散进入到涂层中,外部区域首先被破坏,水解反应使得聚合物链断裂生成小分子和发色基团,涂层光泽度降低,色差变大。其次会削弱涂层附着力,液体积聚在某个地方还会形成水泡。水解过程中的化学变化会导致聚合物极性增加,从而在潮湿环境中吸收更多水分[15]。

Tab. 5 Comparison of mechanical properties of PT910 and TGIC cured powder coatings boiled in water for 2 h

Resin code	Impact resistance /(kg·cm)	Pencil hardness	Adhesion /level
PT910/SJ4ET	±50	2H	0
TGIC/SJ4ET	+40	HB	2
	-30		
PT910/SJ4868	±40	1H	1
TGIC/SJ4868	+30	HB	3
	-20		

由Tab.5可知,PT910粉末涂料在测试过程中,涂层表面仅出现了颜色和光泽的损失,没有出现水泡和裂缝,力学性能没有明显降低,这是因为刚性的苯环结构具有相当大的空间位阻,延迟了水分子对涂层的渗透[16],与此同时,PT910粉末涂料的强附着力可以有效阻止水气渗透涂层,避免涂层起泡,进一步说明固化剂PT910拥有更加优异的应用性能。

为了进一步研究固化剂PT910的耐水煮性能,通过对比固化剂PT910和TGIC在100 ℃水煮24 h后的保光率(Fig.10)发现,涂层的保光率基本保持在60%。水煮8 h时,PT910粉末涂料的保光率下降最快,水煮20 h后,保光率趋于稳定。TGIC粉末涂料的保光率在水煮4 h时出现大幅下降,水煮24 h后保光率降低至20%。这进一步说明固化剂PT910具有优异的耐水煮性能。

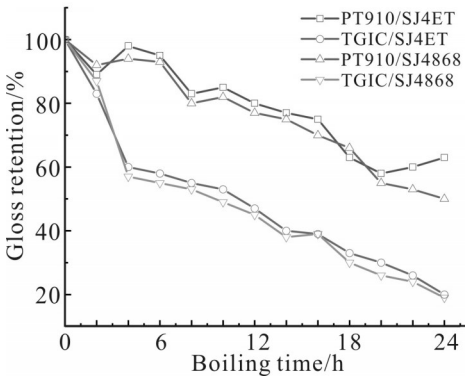


Fig. 10 Comparison of gloss retention between PT910 and TGIC cured powder coatings boiled in water for 24 h

2.6 涂层的耐候性能分析

涂层的外观,尤其是颜色和光泽,是老化过程中变化的第1个视觉特征[17]。对比固化剂PT910和TGIC的耐候性能(Fig.11)发现,在紫外老化500 h时,2种粉末涂料的光泽度都有一定程度的降低。光泽度是涂层表面反射光线的能力,由表面分布树脂的粗糙度决定[18],涂层在紫外线的照射下发生光氧化、光解和热氧化反应[19],涂层的化学结构被破坏,化学键断裂,表面更加粗糙,涂层光泽度降低。

Fig.12通过对比2种粉末涂料的保光率和色差进一步说明二者的耐候性能,保光率越低,色差越高,说明老化过程中的颜色变化越大,耐候性越差。紫外老化500 h时,PT910粉末涂料的保光率和色差不及TGIC粉末涂料,耐候性能较差;TGIC粉末涂料的耐候性能相对较好。氧气存在条件下,涂层光解

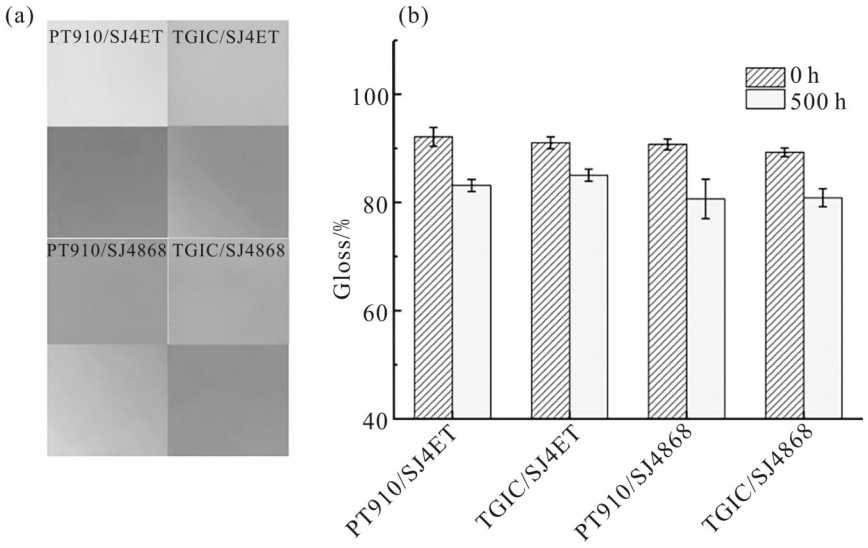


Fig. 11 (a) Coating appearance and (b) gloss for PT910 and TGIC cured powder coatings aged for 500 h

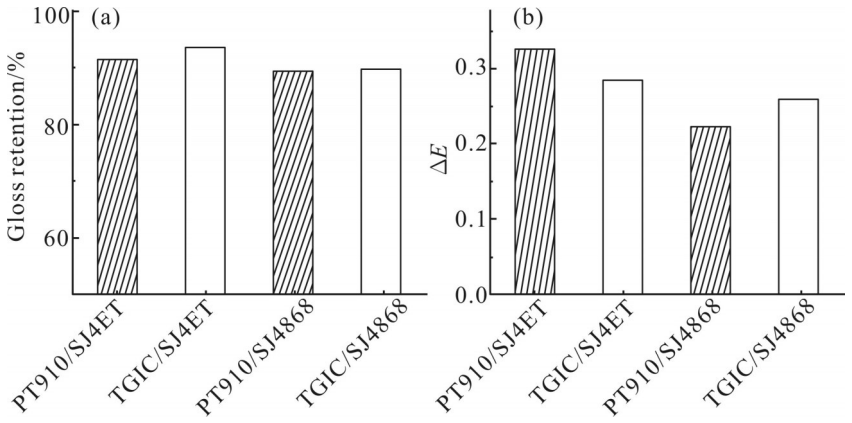


Fig. 12 (a) Light retention and (b) color difference for PT910 and TGIC cured powder coatings aged for 500 h

生成强氧化自由基，强氧化自由基会优先攻击固化剂和聚酯树脂固化生成的β-羟基酯生成酸酐基团。在干燥条件下，酸酐基团是稳定的，涂层外观不会被破坏。水淋洒之后，酸酐被水解，聚合物链裂解生成较短的有机酸，导致涂层的色差变大[20]。光降解生成的酸性基团还会加速新生成的酸酐基团的水解，导致涂层的自催化降解。

固化剂PT910的苯环结构稳定性不如TGIC的三嗪杂环，导致PT910固化粉末涂料的耐候性能相对较差，然而PT910在固化不同活性的聚酯树脂时表现出了相似的耐候性能，TGIC则表现出了差异较大的耐候性能，这说明固化剂PT910更具普适性，这或许是因为TGIC与选定的聚酯树脂相容性更差。综上所述，固化剂PT910高效低毒的特点使得其具有更优异的应用性能。

3 结论

通过两步法成功制备了环保低毒的苯甲酸型缩水甘油酯——DGT和TML，复配得到环保型固化剂PT910，将其应用于粉末涂料，对涂层的热稳定性、力学性能、耐水煮性能和耐候性能进行了表征分析。结果表明，和TGIC粉末涂料相比，PT910涂层的光泽度为92%，具有良好的装饰功能，冲击强度达到±50 kg·cm，附着力0级，铅笔硬度为3H，具有优良的力学性能。热重分析结果表明，PT910粉末涂料的热稳定性优异，$T_{5\%}$提高了62.5 ℃。耐候性和耐水煮性分析结果表明，PT910粉末涂料的耐候性稍差，但耐水煮性优于TGIC粉末涂料。固化剂

PT910具有环保低毒、合成工艺简单成熟等优点,热稳定性、力学性能和耐水煮性均优于传统固化剂,这表明PT910具有代替有毒固化剂TGIC的应用潜力。

参考文献:

[1] Pradhan S, Pandey P, Mohanty S, *et al*. Insight on the chemistry of epoxy and Its curing for coating applications: a detailed investigation and future perspectives[J]. Polymer- Plastics Technology and Engineering, 2016, 55: 862-877.

[2] Ballam L R, Arab H, Bestetti M, *et al*. Improving the corrosion resistance of wrought ZM21 magnesium alloys by plasma electrolytic oxidation and powder coating[J]. Materials, 2021, 14: 2268.

[3] 施奇武, 黄婉霞, 郭刚, 等. 铝酸酯干法改性纳米TiO_2及其在粉末涂料抗老化中的应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25 (9): 113-116.

Shi Q W, Huang W X, Guo G, *et al*. Dry modification of nano-TiO_2 with Aluminate coupling agent and its application on anti-aging of powder coating[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2009, 25(9): 113-116.

[4] Rong J, Haipeng B, Ronghui Z. Analysis of preparation conditions of low-temperature curing powder coatings based on local clustering algorithm[J]. Mathematical Problems in Engineering, 2022, 2022:1-8.

[5] Allmaras S. Worker exposure to 1,3,5- triglycidyl isocyanurate (TGIC) in powder paint coating operations[J]. Applied Occupational and Environmental Hygiene, 2003, 18: 151-153.

[6] 赵良燕,史铁钧,钱金明. 新型固化剂β-羟烷基酰胺的合成与表征[J]. 热固性树脂, 2009, 24(2): 19-22.

Zhao L Y, Shi T J, Qian J M. Synthesis and characterization of a novel curing agent β-hydroxyalkylamide[J]. Thermosetting Resin, 2009, 24(2): 19-22.

[7] 曾浩航, 曾定, 顾远锋, 等. 耐候型聚酯粉末涂料固化剂的研究进展[J]. 现代涂料与涂装, 2022, 25(4): 16-18.

Zeng H H, Zeng D, Gu Y F, *et al*. Research progress of curing agents for weather resistant polyester powder coatings[J]. Modern Paint and Finishing, 2022, 25(4): 16-18.

[8] 杨敬梅. 酰胺类固化剂的合成工艺研究及反应机理探索[D]. 南京: 南京理工大学, 2008.

Yang J M. Study on synthesis technology and reaction mechanism of amide curing agent[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2008.

[9] Su Q, Tang Z, He J, *et al*. Synthesis of a curing agent containing trifunctional epoxy groups for powder coatings and its curing reaction kinetics[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2022, 19: 907-917.

[10] Palanisamy A, Rao B S. Tetrafunctional acrylates based on β-hydroxy alkyl amides as crosslinkers for UV curable coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 56: 297-303.

[11] Zhang T, Yu C, Yu M, *et al*. Multifunctional tannin extract-based epoxy derived from waste bark as a highly toughening and strengthening agent for epoxy resin[J]. Industrial Crops and Products, 2022,176: 114255.

[12] Wang W, Wang Y, Liu Z, *et al*. Study on application performance of oxidized polyethylene wax in powder coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2019, 136: 105294.

[13] Wang C, Han Y, Wang W, *et al*. Polyvinyl chloride/epoxy double layer powder coating enhances coating adhesion and anticorrosion protection of substrate[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 158: 106335.

[14] Pélissier K, Thierry D. Powder and high- solid coatings as anticorrosive solutions for marine and offshore applications: a review[J]. Coatings, 2020, 10: 916.

[15] Croll S G. Stress and embrittlement in organic coatings during general weathering exposure: a review[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 172: 107085.

[16] Chen L, Zeng S, Xu Y, *et al*. Epoxy-modified silicone resin based N/P/Si synergistic flame-retardant coating for wood surface[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 170: 106953.

[17] Amrollahi S, Yari H, Rostami M. Investigating the weathering performance of epoxy silicone nanocomposite coatings containing various loadings of glycidoxypropyltrimethoxysilane-

modified zinc oxide nanoparticles[J]. Progress in Organic Coatings, 2022,172: 107094.

[18] 雍奇文, 李书丽, 刘琦. 消光树脂的研究现状及进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(4): 183-190.
Yong Q W, Li S L, Liu Q. Status and progress of matting resins [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(4): 183-190.

[19] Chen Y, Liu R, Luo J. Enhancing weathering resistance of UV-curable coatings by using TiO_2 particles as filler[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 169: 106936.

[20] Furuse A Y, Gordon K, Rodrigues F P, *et al*. Colour-stability and gloss-retention of silorane and dimethacrylate composites with accelerated aging[J]. Journal of Dentistry, 2008, 36: 945-952.

Synthesis and Application Properties of Curing Agents for Polyester Powder Coatings

Min Wei[1], Tantan Liu[1], Yucheng Yao[1], Fujun Liu[3], Zhaofeng Cheng[2], Xinbao Zhu[1]

(*1. College of Chemical Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China;*
2. Anhui Engineering Research Center of Epoxy Resin and Additives, Huangshan 245900, China;
3. Huangshan Debang Powder Materials Co., Huangshan 245900, China)

ABSTRACT: In order to develop a class of high-quality and environmentally friendly curing agents that can completely replace traditional toxic curing agents, two glycidyl esters were prepared in this study with terephthalic acid (TPA), trimellitic anhydride (TMA), and epichlorohydrin (ECH) after open and closed loop reaction. The structures of the products were determined by ^{1}H-NMR and FT-IR. The curing agent PT910 was prepared by compounding the above glycidyl esters according to the mass ratio of 3:1 and applied to powder coating. Compared with the traditional curing agent triglycidyl isocyanurate (TGIC), the TGA results show that the $T_{5\%}$ of the PT910 powder coating is increased by 62.5 ℃. The mechanical property analysis shows that the impact strength of the PT910 powder coating is improved from ±40 kg·cm to ±50 kg·cm, adhesion is improved from level 2 to 0 and pencil hardness is improved from HB to 3H. The aging resistance analysis show that the light retention rate of the coating increases by 5% and decreases by 2% after boiling for 2 h and UV aging for 500 h, respectively.

Keywords: glycidyl ester; curing agent; polyester; powder coating; mechanical properties