

新材料技术

## 改性聚酯涂层的制备及在食品包装材料中的应用

王章薇<sup>1</sup>, 宋鹏宇<sup>2a</sup>, 游波<sup>2a,b</sup>

(1. 宝山钢铁股份有限公司, 上海 201900;

2. 复旦大学 a. 材料科学系 b. 教育部先进涂料工程研究中心, 上海 200433)

**摘要:** **目的** 制备改性聚酯涂层, 解决纯聚酯涂层与基材润湿性较差, 导致涂层出现附着力差、缩孔等问题, 获得综合性能优异的镀锡板食品包装用新型涂层材料。**方法** 以二元酸、二元醇为原料, 通过缩合聚合方法合成聚酯树脂, 用双酚 F 型环氧树脂化学改性聚酯树脂, 制备环氧改性聚酯树脂, 并用氨基硅烷作为固化剂构筑硅烷化环氧改性聚酯涂层。通过 GPC、FTIR、TGA、OM、WCA、附着力等分析、考察硅烷化环氧改性聚酯树脂涂层与常规氨基树脂固化环氧改性聚酯涂层的性能差异。**结果** 通过性能对比发现, 树脂与硅烷固化剂质量比为 3:1 时, mEster 1.0 和 mEster 1.1 涂层样品综合性能最佳, 涂层在镀锡板基材表面润湿性好, 缩孔等缺陷少, 耐水煮性好, 铅笔硬度为 2H, 丙酮擦拭 50 次后表面仍完好, 分解温度在 250 °C 以上。**结论** 硅烷化环氧改性聚酯树脂涂层中低表面自由能的 Si—O—Si 键对其性能提升有关键作用, 该涂层可应用于镀锡板等金属基材食品包装保护材料。

**关键词:** 环氧改性聚酯树脂; 硅烷固化剂; 镀锡板基材; 食品包装; 保护涂层

中图分类号: TB484; TQ638 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2022)09-0001-10

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.09.001

## Preparation of Modified Polyester Coating and Its Application in Food Packaging Materials

WANG Zhang-wei<sup>1</sup>, SONG Peng-yu<sup>2a</sup>, YOU Bo<sup>2a,b</sup>

(1. Baoshan Iron and Steel Co., Ltd., Shanghai 201900, China; 2. a. Department of Material Science  
b. Advanced Coatings Research Center of Ministry of Education, Fudan University, Shanghai 200433, China)

**ABSTRACT:** The modified polyester coating is prepared to solve the problems of poor adhesion and shrinkage between the pure polyester coating and the substrate due to poor wettability, so as to obtain a new coating material for tinfoil food packaging with excellent comprehensive performance. In this work, diacid and dialcohol were used as raw materials to synthesize polyester resin through the condensation polymerization method. Then the bisphenol F epoxy resin was used to modify the synthesis of polyester to prepare epoxy modified polyester resin, which was then cured with amine silane as the curing agent. The performance differences between silylated epoxy modified polyester resin coatings and epoxy modified polyester coatings cured with conventional amino resin were characterized by GPC, FTIR, TGA, OM, WCA and adhesion analysis. Through performance comparison, it is found that the dosage ratio of silane curing agent is 3:1, mEster 1.0 and mEster 1.1 have the best performance. The coatings have good wettability on the tinfoil substrate, less shrinkage cavity or other defects, good water boiling resistance, good pencil hardness of 2H, and the surface is still intact after wiped with acetone for 50 times. Meanwhile, the decomposition temperature is above 250 °C. The silylated epoxy modified polyester coatings contains Si—O—Si bond, which is conducive to the excellent performance of the coatings. The

收稿日期: 2022-02-18

基金项目: 国家重点科技攻关计划 (2017YFA0204600)

作者简介: 王章薇 (1986—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为食品金属包装材料。

通信作者: 游波 (1965—), 女, 博士, 复旦大学教授, 主要研究方向为功能涂层材料、有机-无机复合材料。

coatings can be applied in food packaging materials of tinplate or other metal substrates.

**KEY WORDS:** epoxy modified polyester resin; silane curing agent; tinplate; food packaging; protective coating

食品包装材料要有良好的物理、化学稳定性,以避免材料发生溶出、迁移,与被包装食物混合造成污染<sup>[1-2]</sup>;食品包装材料直接与食品接触,尤其是在对长保质期食品的保护中<sup>[3]</sup>,应当避免包装材料与食物发生反应。环氧树脂涂层是最常用的一种食品包装涂层,可以阻隔食品与金属(如镀锡板)包装发生化学反应,保护食物免受光、氧气、微生物等外部环境侵蚀,延长和保持罐装食物的质量和寿命。环氧树脂常通过双酚 A (BPA) 和环氧氯丙烷 (ECH) 反应制备得到,在食品包装材料中应用时,由于 BPA 在较低剂量下可能作为内分泌干扰物<sup>[4-5]</sup>,欧盟标准中规定食品包装涂层中向食品迁移的 BPA 不可超过 0.05 mg/kg 的限额<sup>[6]</sup>。Zineb 等<sup>[7]</sup>模拟食品环境发现,较高温度下 BPA 及游离酚类衍生物会在醇、酸作用下有接近或超过限额的迁移率。消费者不希望食品接触材料中使用 BPA,监管部门也对此有较高重视度<sup>[8]</sup>,因此,涂料制造商和食品生产商一直在寻找、开发新的涂料,用以替代环氧树脂涂料应用于食品包装涂层中。

聚酯树脂通常由二元(或多元)酸(或酯)与二元(或多元)醇为原料,通过酯化反应或酯交换反应制备得到,一般是低相对分子质量、无定型有支链可交联的聚合物。通过调整树脂配方,如多元醇过量可得端羟基聚酯树脂,多元酸过量可得端羧基聚酯。端羟基聚酯作为多羟基聚合物,一般用氨基树脂或多异氰酸酯交联固化;端羧基聚酯可用环氧化合物或氨基树脂交联固化。聚酯树脂涂层柔韧性好、保光保色性好,逐渐取代环氧树脂用于食品包装涂层<sup>[9]</sup>。如 Anthierens 等<sup>[10]</sup>合成炔基-聚己二酸丁二醇酯,通过铜催化叠氮化物-炔烃,接枝季磷基团,获得具有抗菌特性的官能化聚酯树脂,可应用于食品包装涂层。Wang 等<sup>[11]</sup>以 L-丙交酯、 $\epsilon$ -己内酯和丁二醇为单体,通过可控开环聚合,并以端基修饰的方法制备得到了紫外光固化的生物基聚酯树脂,涂层具有抗张强度、弯曲强度、断裂伸长率等力学性能好的优点,同时具有生物可降解性。Chanpurkar 等<sup>[12]</sup>从乳酸合成丙交酯和制备丙交酯基聚酯,评估了涂有合成聚酯的低碳钢试样的性能,结果表明,涂层具有较好的力学、流变和防腐性能。Brännström 等<sup>[13]</sup>以衣康酸(IA)、琥珀酸和 1,4-丁二醇为原料,通过无溶剂缩聚反应合成了一系列可再生不饱和聚酯,可用于涂料应用,并探究了其力学性能与交联密度的关系,证实了完全生物基、无溶剂、紫外光固化的聚酯树脂的材料性能调控可行。在实际应用中,单一聚酯树脂涂层的交联密度比环氧树脂小,涂层的强度、附着力等较环氧树脂涂层差。提升聚酯树脂涂层性能的手段则多集中于超支

化聚酯或有机硅改性<sup>[14-16]</sup>,可用于建筑、汽车等涂层。对食品包装用镀锡板表面保护涂层来说,如何获得绿色、安全、性能优异的改性聚酯树脂涂层,是食品包装行业急需解决的难点问题。

## 1 实验

### 1.1 硅烷化环氧改性聚酯树脂的制备

#### 1.1.1 试剂

主要试剂:新戊二醇(NPG)、丙二醇、邻苯二甲酸酐、三羟甲基丙烷(TMP)、醋酸丁酯、N-甲基-3-氨丙基三甲氧基硅烷(LT)均购自于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;己二酸购于国药集团化学试剂有限公司;双酚 F 环氧树脂购于广州市葵邦化工有限公司;氨基树脂固化剂(NH)购自于江苏三木化工股份有限公司。所有原料样品均可直接使用。

#### 1.1.2 环氧改性聚酯树脂的合成

在装有搅拌装置、冷凝除水装置、氮气保护装置的 250 mL 四口烧瓶中依次加入丙二醇、己二酸、新戊二醇、邻苯二甲酸酐和三羟甲基丙烷,升温至 140~180 °C,反应 6~12 h,根据羟基/羧基用量不同,控制树脂的酸值(KOH)在 30~70 mg/g,停止反应,得到聚酯树脂。

根据聚酯树脂的羟基/羧基用量,按比例称取双酚 F 型环氧树脂,与聚酯树脂、醋酸丁酯一起加入装有搅拌装置、冷凝回流装置和氮气保护装置的 100 mL 三口烧瓶中,于 70~100 °C 反应 10 h,得到环氧改性聚酯树脂,树脂固体质量分数控制在(45±2)%。

#### 1.1.3 硅烷化环氧改性聚酯树脂涂层的制备

在环氧改性聚酯树脂中加入 N-甲基-3-氨丙基三甲氧基硅烷(LT)固化剂,搅拌均匀,用线棒将涂料直接涂覆在镀锡板表面,湿膜厚度为 40 μm,固化温度为 180 °C,固化时间为 30 min,制得硅烷化环氧改性聚酯涂层。

作为对比,用氨基树脂固化剂代替 LT 固化剂,用同样方法制备环氧改性聚酯涂层。

## 1.2 分析与表征

黏度:利用旋转黏度计(上海森地科学仪器设备有限公司,型号 NDJ-1)测试树脂或涂料的黏度。

红外光谱(FTIR):使用光谱纯 KBr 粉末压片后,使用红外光谱仪(Bruker Vertex 70, German)对涂层所含官能团进行测定、分析。

热重分析(TGA):使用热重分析仪(TA in-

strument Q500) 测量固化样品的热失重曲线, 分析样品受热分解的情况。

光学照片 (OM): 利用光学显微镜 (Hirox KH7700, Japan) 观察涂层附着力测试后画圈区域的破损形貌。

接触角 (OCA): 利用接触角测试仪 (德国 Dataphysics 公司, 型号 OCA-25) 测量水和二碘甲烷液滴对涂层的接触角, 每次使用的液滴体积为 4  $\mu\text{L}$ , 分别测 5 次取平均值, 通过 WORK 方法计算涂层的表面自由能。

相对分子量及相对分子量分布 (GPC): 将待测样品溶于光谱级四氢呋喃 (THF) 中, 过滤后取 1 mL 加入样品瓶中, 用凝胶渗透色谱仪 (GPC, 美国 Waters 公司, 型号 E2695) 吸入样品进行测试、处理, 得到谱图进行处理计算数均相对分子量、重均相对分子量、相对分子量分布 (多分散性指数  $D$ )。

涂层附着力: 划圈法, 参照 GB/T 1720—1979《漆膜附着力测定法》在每个涂膜上取 3 个不同区域用测定仪画圈 (附着力测定仪, 上海天辰现代环境技术有限公司, FZ-II), 根据标准进行评级, 若 3 处等级相同则记录为涂膜的附着力等级, 否则另取区域重新进行测试; 划格法, 参照 GB/T 9286—1998《色漆和清漆划格法附着力试验》对样品的划格法附着力进行了测试。

耐水煮性: 参照 GB/T 1733—1993《漆膜耐水性测试法》对样品的耐水煮性能进行测试。

耐溶剂性: 参照 GB/T 23989—2009《涂料耐溶剂擦拭性能测试法》对样品的耐溶剂性能进行测试。

铅笔硬度: 参照 GB 6739—1996 涂膜硬度铅笔硬度法, 对样品的铅笔硬度 (上海天辰现代环境技术有限公司) 进行测试。

## 2 结果与分析

### 2.1 不同羟基/羧基比的环氧改性聚酯树脂的制备

为了考察树脂中羟基、羧基对聚酯树脂性能的影响, 分别设计了羟基/羧基物质的量之比为 0.8:1、

0.9:1、1:1、1.1:1、1.2:1 的 5 种聚酯树脂配方, 树脂固体质量分数为  $(40 \pm 2)\%$ , 得到的聚酯树脂编号分别为 Ester 0.8、Ester 0.9、Ester 1.0、Ester 1.1、Ester 1.2, 反应条件和时间保持一致。不同羟基/羧基比例制备的聚酯树脂相对分子量、相对分子量分布等基本参数见表 1。从表 1 中可以看出, 随着羟基/羧基物质的量之比的变化, 合成聚酯树脂的分子结构也会发生变化, 聚酯树脂相对分子质量和相对分子量分布都出现了先上升后下降的趋势。这是由于羟基与羧基物质的量之比小于 1 时, 树脂中羧基过量, 得到的聚酯树脂为端羧基聚酯; 而当羟基与羧基物质的量之比大于 1 时, 树脂中羟基过量, 得到的聚酯树脂为端羟基聚酯; 在羟基与羧基物质的量之比为 1 左右时, 得到的聚酯基本不含游离羟基和羧基, 因此合成的聚酯树脂相对分子量较高。

反应得到的聚酯树脂, 用氨基树脂 (NH) 为固化剂, 在镀锡板基材表面成膜, 测试涂膜性能和表面自由能, 结果见表 2。从表 2 可以看出, 所有涂膜样品的水接触角均小于  $90^\circ$ , 说明镀锡板基材表面的聚酯树脂涂层表面亲水性较好。相较其他聚酯树脂涂层, Ester 1.0 聚酯树脂涂层的表面自由能最低, 这可能是由于 Ester 1.0 样品树脂基本不含游离的羟基或羧基等极性基团, 得到的涂层表面极性基团较少, 导致涂层表面自由能下降。

表 1 不同羟基与羧基物质的量之比的聚酯树脂的基本参数

Tab.1 Basic parameters of polyester resins with different hydroxyl/carboxyl ratios

编号	数均相对分子质量	重均相对分子质量	相对分子量分布	酸值 (KOH)/ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	黏度/ ( $\text{Pa} \cdot \text{s}$ )
Ester 0.8	3 105	11 476	3.7	67	1
Ester 0.9	3 082	13 947	4.5	83	1.4
Ester 1.0	3 902	21 288	5.5	71	1.6
Ester 1.1	4 026	20 158	5	54	2
Ester 1.2	3 255	14 170	4.4	49	1.12

注: 相对分子量分布=重均相对分子量/数均相对分子量。

表 2 不同羟基/羧基物质的量之比的聚酯树脂涂层性能

Tab.2 Coating properties of polyester resins with different hydroxyl/carboxyl ratios

编号	水接触角/ ( $^\circ$ )	$\text{CH}_2\text{I}_2$ 接触角/ ( $^\circ$ )	表面自由能/ ( $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ )	铅笔硬度	附着力 (划格法)	附着力 (划圈法)	耐 24 h 水煮	耐丙酮 50 次擦拭
Ester 0.8	57.9	33.8	57.8	B	0 级	0 级	完好	破损
Ester 0.9	76.3	24.1	49.8	B	0 级	0 级	完好	破损
Ester 1.0	69.6	26.2	42.3	B	0 级	0 级	完好	破损
Ester 1.1	75.4	23.4	44.0	B	0 级	0 级	完好	破损
Ester 1.2	70.7	23.7	52.0	B	0 级	0 级	完好	破损

不同羟基/羧基物质的量之比的聚酯树脂涂层，划格法和划圈法测试附着力结果均为0级。涂层划圈法测试附着力后，用光学显微镜(OM)观察(图1)，

可以发现划圈后涂膜边缘光滑，说明不同羟基/羧基物质的量之比得到的聚酯树脂涂层具有优异的附着力。涂层耐24h水煮试验后保持完好不变色，说明

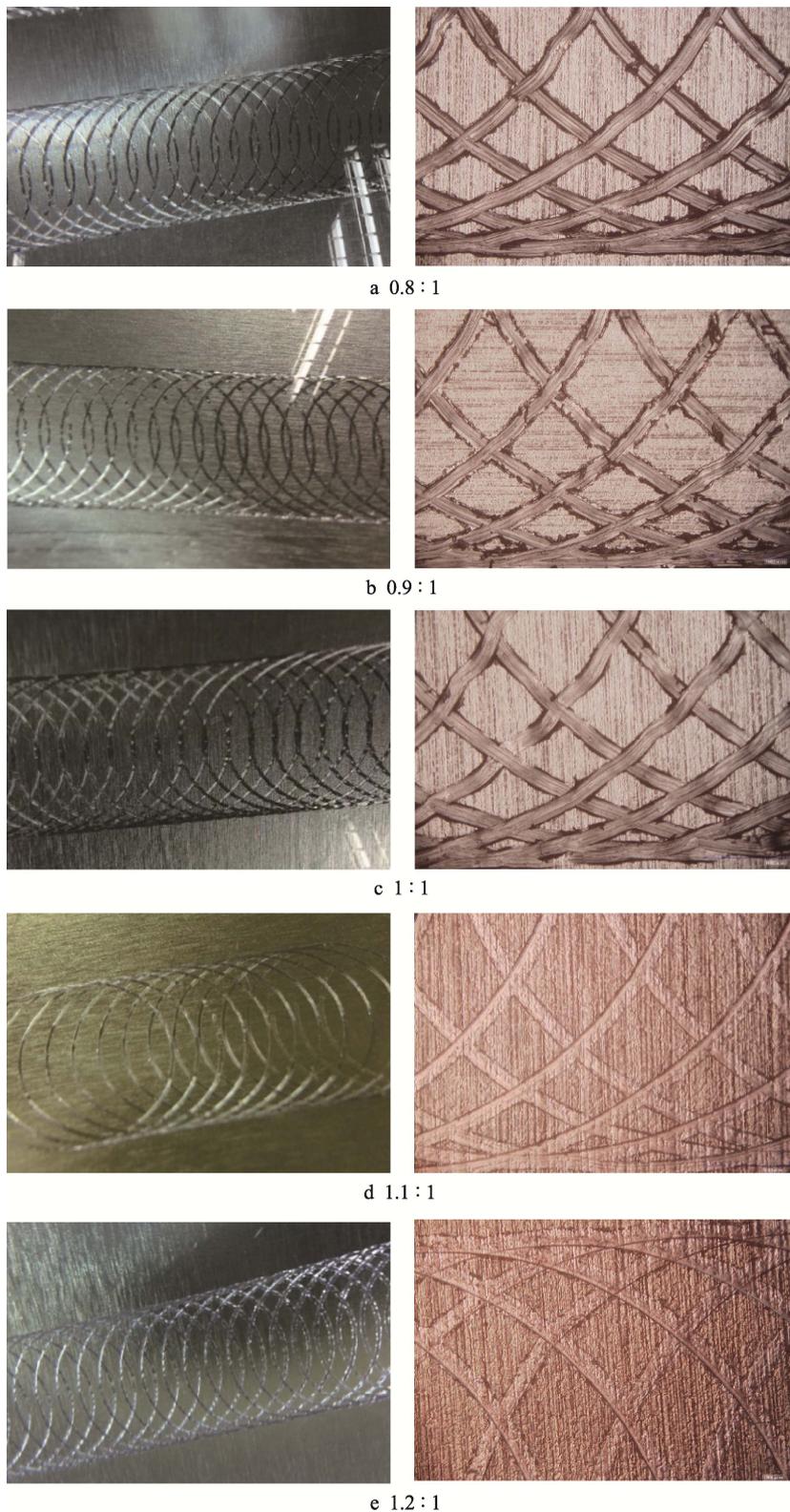


图1 不同羟基/羧基物质的量之比的聚酯树脂涂层划圈法附着力测试结果(左)和光学显微镜放大照片(右)  
Fig.1 Adhesion test results by circle drawing method (left) and enlarged photo of optical microscope (right) of polyester resin coatings with different hydroxyl/carboxyl ratios

涂层耐水性好。所有聚酯树脂涂层的硬度较低, 仅为 B 级, 这是由于聚酯树脂的主要原料以线性柔性链段为主, 导致涂层硬度较低。从表 2 中还可以看出, 涂层耐丙酮擦拭 50 次均有破损, 说明涂层的耐溶剂性较差, 这可能是由于聚酯树脂的相对分子质量较高, 涂层的交联密度较小所致。

## 2.2 不同软硬单体比例聚酯树脂对涂层性能的影响

前面合成的聚酯树脂硬度较低, 铅笔硬度为 B。为了得到硬度高、性能好的聚酯涂层, 需要增加硬单体的用量, 考察了软硬单体(软单体为己二酸、丙二醇; 硬单体为邻苯二甲酸酐、新戊二醇)比例对聚酯树脂硬度等性能的影响(聚酯树脂的羟基/羧基物质的量之比为 1.1:1), 分别合成了软硬单体物质的量之比为 1:1、1.1:1、1.2:1、1.3:1 和 1.4:1 的 5 种聚酯树脂, 树脂固体质量分数为(40±2)%。用氨基树脂固化剂固化, 测试聚酯树脂涂层涂膜性能。不同软硬单体比制备的聚酯树脂相对分子质量、相对分子质量分布、固含量等基本参数以及涂层的基本性能见表 3 和表 4。

从表 3 可以看出, 随着聚酯树脂中软硬单体比增加, 树脂相对分子质量下降, 相对分子质量分布变窄。这可能是由于硬单体(邻苯二甲酸酐和新戊二醇)比例增加, 聚酯树脂分子链上苯环增多, 位阻增大, 使聚酯树脂缩聚反应变得困难, 影响了聚酯树脂相对分子质量的进一步提升。当软硬单体物质的量之比为 1:1.2~1:1.4 时, 聚酯树脂相对分子质量和相对分子质量分布变化并不明显, 都维持在较低水平。

通过测试镀锡板基材表面接触角, 得到镀锡板基材表面水接触角为 84.6°、二碘甲烷接触角为 38.9°, 计算出基材表面自由能为 42 mN/m。从表 4 中涂层接触角和表面自由能数据来看, 随着硬单体比例增加, 涂层表面自由能提升, EsterH 1.4 聚酯树脂涂层表面自由能为 54 mN/m, 与镀锡板基材表面自由能相比差距扩大。这可能是由于随着硬单体比例增加, 树脂中的邻苯二甲酸酐和新戊二醇用量增加, 苯环和支链中的甲基增加, 空间位阻导致聚酯树脂相对分子质量降

低, 树脂酸值增加, 涂层中亲水基团增加, 涂层表面自由能提升。根据相似相容原理, 硬单体比例增加导致的涂层表面自由能与镀锡板基材表面自由能差距增大, 会导致涂层在基材浸润性和表面-界面特性的变化。与 EsterH 1.0 聚酯树脂涂层相比, EsterH 1.1—EsterH 1.4 的 4 种聚酯树脂涂层表面润湿性明显变差, 涂膜后涂层缺陷增加, 涂料无法良好的在镀锡铁板表面润湿。

从不同软硬单体比聚酯树脂涂层性能看, 聚酯树脂中硬单体比例的提升, 不能显著提升聚酯树脂涂层的基本性能。在软硬单体比例不同时, 硬单体比例增加能够提升涂层硬度, 但涂层硬度仍较实际应用要求低。涂层保持良好附着力, 在 100 °C沸水中蒸煮 1 h 未发生明显变化; 在丙酮擦拭 25 次后会出现一定程度的破损, 但是出现破损时的擦拭次数明显提升, 涂层耐溶剂性随着硬单体增加得到提升。综上所述, 聚酯树脂中软硬单体比例不同会影响聚酯树脂涂层的表面界面特性、硬度和柔韧性。

## 2.3 环氧改性对聚酯树脂结构和性能的影响

为了提高聚酯树脂涂层的硬度和耐溶剂性, 用含有刚性苯环的双酚 F 环氧树脂改性聚酯树脂, 获得环氧改性聚酯树脂, 树脂固含量控制在(45±2)%。通过对不同羟基/羧基比例的聚酯树脂进行环氧改性, 获得不同环氧改性聚酯树脂, 树脂的相对分子质量、黏度等基本性能见表 5。从表 5 可以看出, 聚酯树脂经环氧改性后, 环氧改性聚酯树脂的相对分子质量进一步提高, 这可能是由于环氧树脂中的环氧基团与聚酯树脂的羟基或羧基反应, 环氧树脂成功接枝在聚酯树脂分子链上。

为了证明环氧改性前后聚酯分子结构的变化, 分别测试了羟基/羧基物质的量之比为 1.1:1 的聚酯树脂经环氧树脂改性前后红外光谱的变化, 见图 2。从图 2 的聚酯树脂红外光谱(FTIR)图可知, 3 539 cm<sup>-1</sup> 处为—OH 的特征峰, 1727 cm<sup>-1</sup> 为酯羰基—C=O 的伸缩振动吸收峰, 2 967 cm<sup>-1</sup> 和 2 866 cm<sup>-1</sup> 是甲基亚甲基的吸收峰, 双酚 F 环氧树脂在 1 250 cm<sup>-1</sup> 和 910 cm<sup>-1</sup> 处存在环氧基团的特征峰。对比聚酯树脂经环氧改性

表 3 不同软硬单体物质的量之比的聚酯树脂的基本参数

Tab.3 Basic parameters of polyester resins with different soft / hard monomer ratios

编号	数均 相对分子质量	重均 相对分子质量	相对分子质量 分布	酸值 (KOH) / (mg·g <sup>-1</sup> )	黏度/ (Pa·s)
Ester 0.8	4 026	20 158	5.0	54	2
Ester 0.9	2 534	6 591	2.6	62	1.08
Ester 1.0	1 962	3 923	2.0	70	1
Ester 1.1	1 901	3 587	1.9	72	0.8
Ester 1.2	1 886	3 536	1.9	77	0.64

注: 相对分子质量分布=重均相对分子质量/数均相对分子质量。

表4 不同软硬单体比的聚酯树脂的涂层性能

Tab.4 Coating properties of polyester resins with different soft/hard monomer ratios

编号	水接触角/ (°)	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> 接触 角/(°)	表面自由能/ (mN·m <sup>-1</sup> )	涂膜外观	铅笔 硬度	划格法附 着力	耐 100 °C水 煮 1 h 性能	耐丙酮擦 拭性能
EsterH 1.0	75.4	23.4	44.0	平整光滑	B	1 级	完好	25 次破损
EsterH 1.1	66.4	22.6	48.0	微量缩孔	B	1 级	完好	30 次破损
EsterH 1.2	79.7	22.6	49.2	少量缩孔	B	1 级	完好	35 次破损
EsterH 1.3	76.9	25.6	49.2	缩孔较多	B	1 级	完好	40 次破损
EsterH 1.4	75.0	19.7	54.4	大量缩孔	H	1 级	完好	50 次破损

表5 不同羟基/羧基物质的量之比的环氧改性聚酯树脂物理参数

Tab.5 Physical parameters of epoxy modified polyester resins with different hydroxyl/carboxyl ratios

编号	数均相对分子质量	重均相对分子质量	黏度/(mPa·s)
mEster 0.8	7 163	17 562	1 200
mEster 0.9	7 466	18 879	3 200
mEster 1.0	7 520	25 116	1 600
mEster 1.1	10 285	32 116	2 320
mEster 1.2	6 749	21 983	4 000

注：相对分子质量分布=重均相对分子质量/数均相对分子质量。

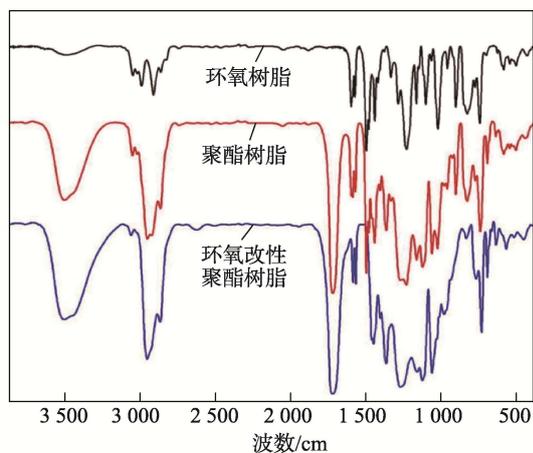


图2 聚酯树脂经环氧改性前后的红外光谱图  
Fig.2 Infrared spectra of polyester resin before  
and after epoxy modification

前后的 FTIR 谱图变化可以发现, 环氧改性聚酯树脂红外谱图上明显增加了  $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$  和  $910\ \text{cm}^{-1}$  环氧基团的特征峰, 并且在  $3\ 100\ \text{cm}^{-1}$  和  $1\ 610\ \text{cm}^{-1}$  附近苯环上的不饱和氢吸收峰增加, 这是由于环氧树脂上苯环的双键伸缩振动峰引起的变化, 这也进一步说明环氧树脂与聚酯树脂发生化学反应, 使得聚酯分子链上增加了环氧基团。与表 3 中环氧改性聚酯树脂相对分子质量较表 1 中聚酯树脂相对分子质量提高的结果一致。

## 2.4 硅烷化环氧改性聚酯涂层的制备及构筑机制

将反应得到的 5 种环氧改性聚酯树脂(EsterH 0.8—

EsterH 1.2), 加入双(二乙氨基)二甲基硅烷(LT)固化剂, 固化成膜后, 制备得到硅烷化环氧改性聚酯涂层, 涂膜性能见表 6。由于 LT 硅烷固化剂的加入, 硅烷化环氧改性聚酯树脂涂层的表面自由能下降, 接近镀锡板基材的表面自由能, 硅烷化环氧改性聚酯涂层在镀锡板上的润湿性变好, 涂层缩孔等缺陷减少。环氧改性聚酯树脂涂层除了保持原有的良好附着力和耐水煮(24 h)性能外, 涂层顺利通过了耐丙酮溶剂擦拭实验, 反复擦拭 50 次都不会出现任何变化, 涂层具有优异的耐溶剂性能。此外, 硅烷化环氧改性聚酯涂层的硬度较没有硅烷化的环氧改性聚酯涂层提高, 可满足实际应用需求。从外观缺陷看, mEster 1.0 和 mEster 1.1 的硅烷化环氧改性聚酯涂层综合性能最优异。综上所述, 采用环氧树脂改性和硅烷化原位固化反应, 可以大幅提升聚酯树脂涂层的综合性能。

根据以上实验结果, 初步探究了环氧改性聚酯树脂的合成和硅烷化环氧改性聚酯涂层的构筑机制。聚酯合成与环氧改性示意图见图 4。从图 4 中可以看出, 聚酯树脂以二元醇和二元酸以缩合聚合方法得到。通过控制二元醇过量或二元酸过量, 可以合成端羟基聚酯树脂(羟基/羧基物质的量之比大于 1)或端羧基聚酯树脂(羟基/羧基物质的量之比小于 1)。当加入双酚 F 环氧树脂改性时, 环氧基团与端羟基(或端羧基)反应, 形成大分子环氧改性聚酯树脂。环氧改性聚酯树脂的相对分子质量大大高于纯聚酯树脂, 说明环氧树脂成功接枝在聚酯树脂分子链上。

表 6 不同羟基/羧基物质的量之比的硅烷化环氧改性聚酯涂层的性能  
 Tab.6 Properties of silanized epoxy modified polyester coatings with different hydroxyl/carboxyl ratios

编号	水接触角/ (°)	CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> 接触角/ (°)	表面自由能/ (mN·m <sup>-1</sup> )	涂膜 外观	铅笔 硬度	划圈附 着力	耐水煮 实验	耐溶剂实验
mEster 0.8	72.6	41.1	45.5	大量缩孔	2H	1 级	完好	完好
mEster 0.9	74.5	36.2	46.5	少量缩孔	2H	1 级	完好	完好
mEster 1.0	72.7	34.6	39.2	平整光滑	2H	1 级	完好	完好
mEster 1.1	82.8	47.0	41.8	微量缩孔	2H	1 级	完好	完好
mEster 1.2	82.5	38.9	47.7	少量褶皱	2H	1 级	完好	完好

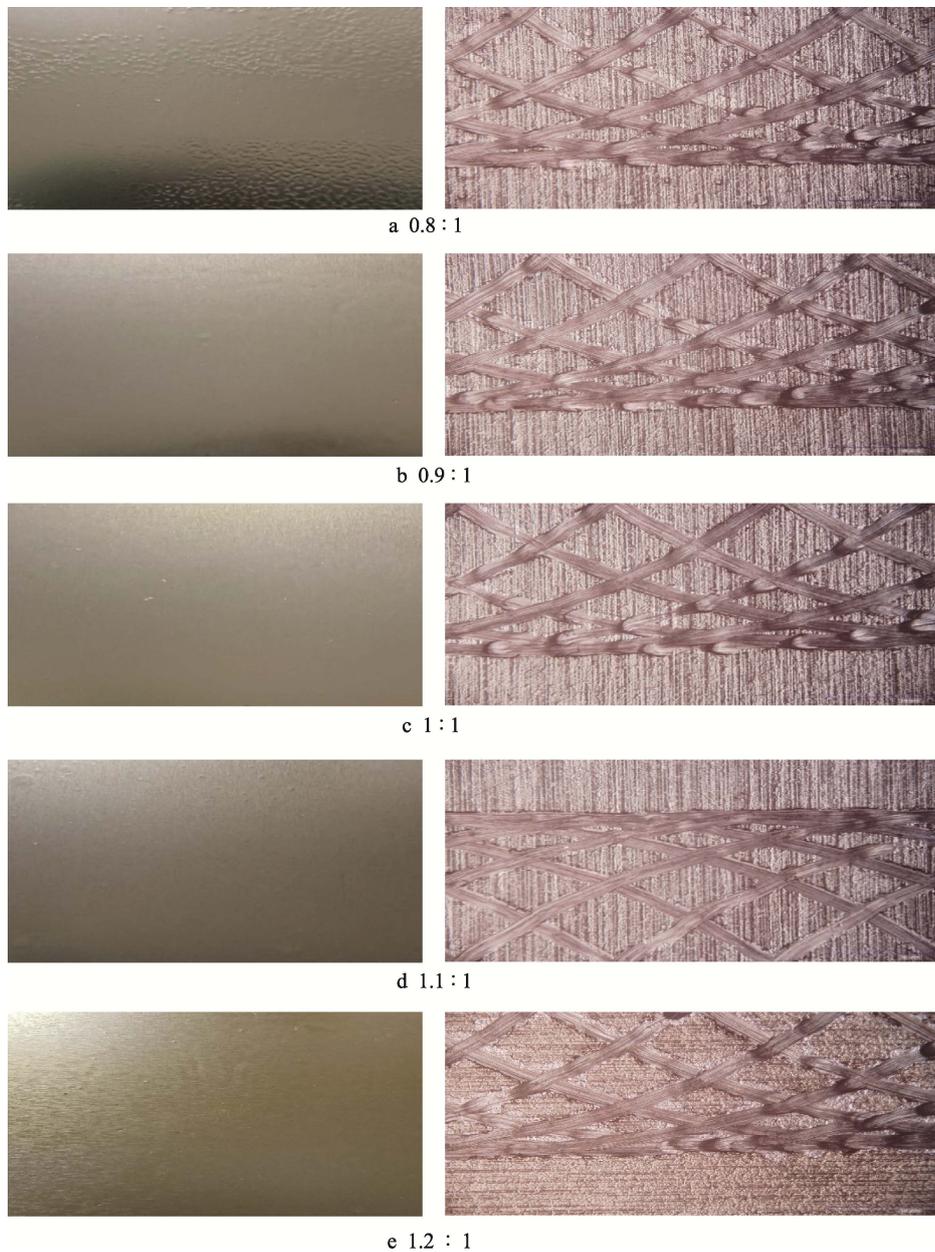


图 3 硅烷化环氧改性聚酯涂层的外观和划圈附着力光学照片

Fig.3 Optical photos of appearance and circle drawing adhesion of silylated epoxy modified polyester coating

硅烷化环氧改性聚酯涂层的固化示意图见图5。从图5中可以看出，N-甲基-3-氨丙基三甲氧基硅烷(LT)分子中的活性氨基与环氧改性聚酯树脂原位聚合、交联固化，借助化学键合作用，将硅氧烷原位接枝在环氧改性聚酯上，构筑硅烷化环氧改性聚酯涂层。与常规的氨基树脂固化环氧改性聚酯涂层相比，硅烷化环氧改性聚酯树脂涂层中含有低表面自由能的Si—O—Si键，涂层表面自由能下降，接近镀锡板基材的表面自由能，无需添加小分子消泡剂，即可有效提高涂层在镀锡板基材表面的润湿性，减少涂层缩孔等缺陷。由于涂层中含有无机Si—O—Si键，也提高了涂层在镀锡板基材上的硬度。同时，由于硅烷化环氧改性聚酯涂层具有良好的网状交联结构，不含小分子助剂，提高了涂层的耐性如耐水煮性、耐溶剂性等。

为了进一步考察不同LT硅烷固化剂用量对硅烷

化环氧改性聚酯树脂涂层性能的影响，选取mEster 1.1环氧改性聚酯树脂为基础，环氧改性聚酯树脂与LT硅烷固化剂质量比分别为5:1、4:1、3:1、2:1，设计硅烷化环氧改性聚酯涂层配方1#、2#、3#、4#，固化温度、时间等其他条件均保持一致，测试涂层的基本性能，结果见表7。从测试结果可以看出，以LT硅烷作为固化剂的涂层，铅笔硬度提升为2级。LT硅烷固化剂用量少时，涂层交联度较低，涂层性能较差；随着固化剂用量提升，涂层性能明显提高，涂层的耐溶剂性、耐水煮性和附着力等均有提升。

从涂层外观缺陷、耐溶剂性能、耐水煮性能、硬度和附着力等角度综合考虑，LT硅烷固化剂与环氧改性聚酯树脂的相容性好，涂料放置1周也没有出现分相，环氧改性聚酯树脂与LT硅烷固化剂最佳使用质量比为3:1。

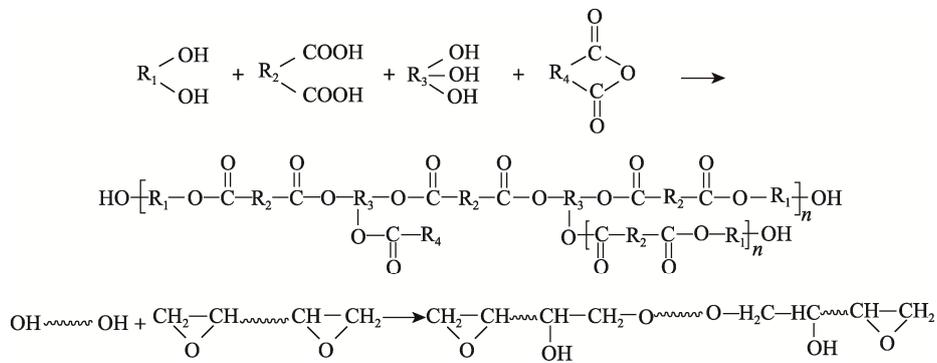


图4 聚酯树脂、环氧改性聚酯树脂的合成  
Fig.4 Synthesis of polyester synthesis and epoxy modification

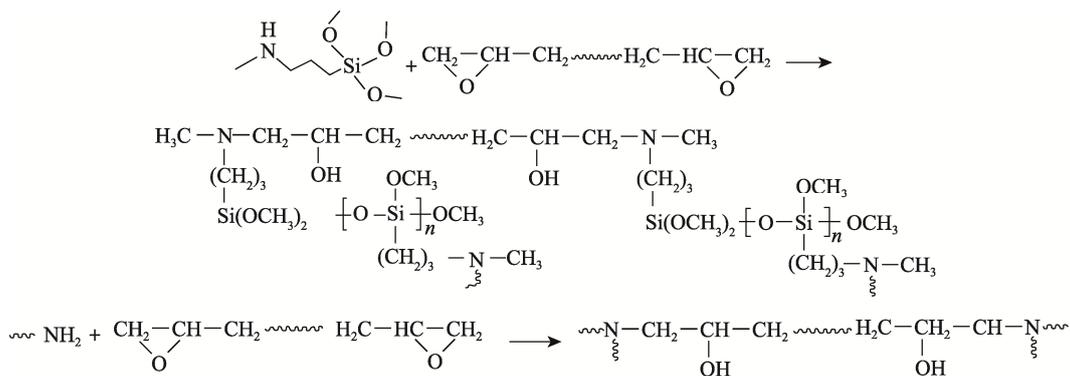


图5 氨基硅烷和氨基树脂固化反应原理  
Fig.5 Schematic diagram of amino silane and amino resin curing reaction

表7 不同LT硅烷固化剂用量的硅烷化环氧改性聚酯涂层性能

Tab.7 Properties of silylated epoxy modified polyester coatings with different amounts of LT silane curing agent

编号	涂层外观	耐溶剂性	耐水煮性	附着力	硬度
1#	少量缩孔	破损	脱落	1	2H
2#	平整光滑	破损	完好	1	2H
3#	平整光滑	完好	完好	1	3H
4#	少量缩孔	完好	完好	1	2H

为了考察硅烷化环氧改性聚酯涂层的耐热性能, 保障其在食品包装加工过程中具备良好的稳定性, 不发生分解影响食品安全, 对 LT 硅烷固化的硅烷化环氧改性聚酯涂层进行了热重分析, 选用环氧改性聚酯树脂与 LT 硅烷固化剂的质量比为 3:1, 结果见图 6。在图 6 中, 聚酯树脂的羟基/羧基物质的量之比分别为 1.0、1.1、1.2, 分别表示 mEster 1.0、mEster 1.1 和 mEsterH 1.2 样品。mEsterH 1.2 样品因为分子量较低, 涂层性能较差, 加热开始就出现了分解, 不符合涂层的热稳定性要求。mEster 1.0 和 mEster 1.1 涂层样品具有很好的耐热能力, 分解温度在 250 °C 以上, 接近 300 °C 时分解速度才开始加快, 能够保证在食品包装加工过程中涂层具有良好的稳定性, 不会发生分解影响食品安全。

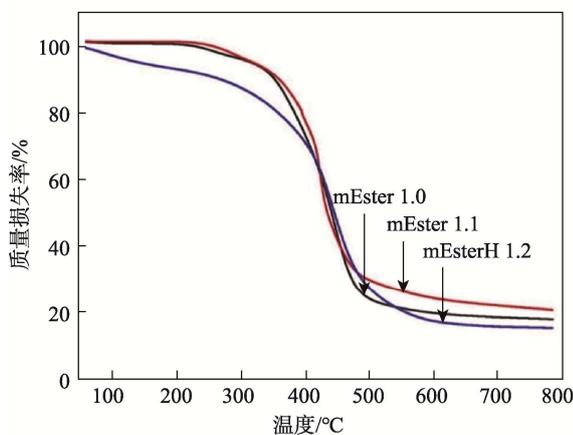


图 6 硅烷化环氧改性聚酯涂层的 TGA 曲线  
Fig.6 TGA curves of silylated epoxy modified polyester coating

双酚 F (BPF) 的化学结构含有 2 个羟基苯基, 与 BPA 相类似。BPA 和 BPF 在食品中都会发生一定的迁移, 由于结构相似性, 在乙醇类溶液类食品中的迁移量较高, 且乙醇体积分数越高迁移量越大, 但是 BPF 在平均雌激素效能方面小于 BPA<sup>[17-19]</sup>, 在 BPA 的使用被严格限制后 BPF 成为了其替代品, 在工业生产中被广泛应用<sup>[20]</sup>。无论是欧盟塑料法规还是食品安全国家标准都未限定 BPF 的使用。BPF 在罐头杀菌过程中会生成双酚-F-二环氧甘油醚 (BFDGE), 欧盟要求 BFDGE 及其衍生物的总量 < 1 mg/6 dm<sup>2</sup><sup>[21]</sup>。后续工作将对所制备的改性聚酯涂层在食品包装用镀锡板上的双酚 F 衍生物残留进行进一步实验分析。硅烷化处理所用的氨基硅烷的使用大都符合《中华人民共和国食品安全法》和《食品相关产品新品种行政许可管理规定》, 例如与 N-甲基-3-氨丙基三甲氧基硅烷结构相似的氨基硅烷偶联剂 3-氨丙基三乙氧基硅烷就被批准为食品包装材料用添加剂<sup>[22]</sup>。文中制备得到的双酚 F 和氨基硅烷改性的聚酯树脂热稳定性优异, 且添加剂安全性高, 对食品安全无影响。

### 3 结语

文中以丙二醇、己二酸、新戊二醇、邻苯二甲酸酐和三羟甲基丙烷等为原料, 通过缩合聚合方法制备聚酯树脂, 制备得到了性能优异且安全的食品包装用涂层。

使用双酚 F 型环氧树脂上的环氧基团与聚酯树脂上的羟基或羧基反应, 得到环氧改性聚酯树脂。FTIR 结果显示环氧树脂与聚酯发生了化学结合。研究了不同羟基/羧基物质的量之比、不同软硬单体物质的量之比对树脂性能和润湿性的影响, 筛选出最佳原材料配比。结果表明, 聚酯树脂经双酚 F 环氧树脂原位聚合改性后, 镀锡板基材表面的环氧改性聚酯树脂涂层在耐溶剂性、耐水煮性和铅笔硬度等性能均有提升, 有效改善了聚酯树脂涂层在镀锡板表面润湿性较差问题, 减少了涂层缺陷的产生, 可应用于食品包装涂料。

将氨基硅烷固化剂用于环氧改性聚酯树脂的固化剂, 对比氨基硅烷固化剂和常规氨基树脂固化剂对涂层性能的影响。结果发现, 硅烷化环氧改性聚酯树脂涂层在镀锡板基材表面浸润性好, 无需添加小分子助剂, 即可获得外观平整光滑的涂膜, 大大降低了涂层缩孔等缺陷, 同时提升了涂层的硬度和耐水煮性、耐溶剂性。当环氧改性聚酯树脂与 LT 硅烷固化剂质量比为 3:1 时, 硅烷化环氧改性聚酯涂层综合性能最佳。结合热重分析, 该涂层在 250 °C 以上才会发生分解, 在低于 250 °C 烘烤固化, 不会发生分解影响食品安全, 可应用于食品包装保护材料。

### 参考文献:

- [1] SOTHORNVIT R. Nanostructured Materials for Food Packaging Systems: New Functional Properties[J]. *Current Opinion in Food Science*, 2019, 25: 82-87.
- [2] RAHAYU E F, ASMOROWATI D S. Review of Metal Corrosion on Food Cans[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, 1321(2): 22037.
- [3] GHAANI M, COZZOLINO C A, CASTELLI G, et al. An Overview of the Intelligent Packaging Technologies in the Food Sector[J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2016, 51: 1-11.
- [4] ARNICH N, CANIVENC-LAVIER M C, KOLF-CLAUW M, et al. Conclusions of the French Food Safety Agency on the Toxicity of Bisphenol A[J]. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2010, 214(3): 271-275.
- [5] WETHERILL Y B, AKINGBEMI B T, KANNO J, et al. In Vitro Molecular Mechanisms of Bisphenol a Action[J]. *Reproductive Toxicology*, 2007, 24(2): 178-198.
- [6] VILARINHO F, SENDÓN R, VAN DER KELLEN A, et

- al. Bisphenol a in Food as a Result of Its Migration from Food Packaging[J]. Trends in Food Science & Technology, 2019, 91: 33-65.
- [7] ZINEB K, ISSAM M, SOUAD Z. Migration of Bisphenol a from Epoxy Coating to Foodstuffs[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, 45(8): 7584-7587.
- [8] FENG L, DETWILER A, CLAUSON J, et al. From Fundamentals to Applications: Understanding BM-Non-Intent Resin Technology in Food Contact Metal Packaging Coatings[J]. Coatingstech, 2019, 16(6): 28-37.
- [9] PASEIRO-CERRATO R, MACMAHON S, RIDGE C D, et al. Identification of Unknown Compounds from Polyester Cans Coatings that May Potentially Migrate into Food or Food Simulants[J]. Journal of Chromatography A, 2016, 1444: 106-113.
- [10] ANTHIERENS T, BILLIET L, DEVLIEGHERE F, et al. Poly(Butylene Adipate) Functionalized with Quaternary Phosphonium Groups as Potential Antimicrobial Packaging Material[J]. Innovative Food Science and Emerging Technologies, 2012, 15: 81-85.
- [11] WANG J, LI J, WANG X, et al. Synthesis and Properties of UV-Curable Polyester Acrylate Resins from Biodegradable Poly (L-Lactide) and Poly (E-Caprolactone)[J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, 155: 1381-5148.
- [12] CHANPURKAR R S, LAKHAWAT G P, KHONDE R D. Synthesis, Analysis, and Application of Lactide-Based Polyester as Coating with Improved Mechanical and Rheological Behavior[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2021, 18(6): 1659-1668.
- [13] BRÄNNSTRÖM S, MALMSTRÖM E, JOHANSSON M. Biobased UV-Curable Coatings Based on Itaconic Acid[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2017, 14(4): 851-861.
- [14] 华涛, 甘崇宁, 蒋旭, 等. 高固体分卷材面漆用聚酯树脂的研制与性能研究[J]. 涂料工业, 2018, 48(2): 37-42.  
HUA Tao, GAN Chong-ning, JIANG Xu, et al. Preparation and Properties of Polyester Resin for High Solid Coil Topcoat[J]. Paint & Coatings Industry, 2018, 48(2): 37-42.
- [15] 许伟坤, 庞帅斌, 王慧丽, 等. 超支化聚酯对环氧-聚酯混合型粉末涂料耐冲击性的改性研究[J]. 涂料工业, 2021, 51(5): 23-28.  
XU Wei-kun, PANG Shuai-bin, WANG Hui-li, et al. Study on Modification of Impact Resistance of Epoxy/Polyester Hybrid Powder Coatings by Use of Hyperbranched Polyester[J]. Paint & Coatings Industry, 2021, 51(5): 23-28.
- [16] LEE Y H, KIM H J, SCHWARTZ S, et al. Synthesis and Characterization of Silicone-Modified Polyester as A Clearcoat for Automotive Pre-Coated Metals[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(1): 184-193.
- [17] LEE Y H, KIM H J, SCHWARTZ S, et al. Synthesis and Characterization of Silicone-Modified Polyester as a Clearcoat for Automotive Pre-Coated Metals[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(1): 184-193.
- [18] PENG Ying, WANG Jie-liang, WU Chang-qing. Determination of Endocrine Disruption Potential of Bisphenol a Alternatives in Food Contact Materials Using in Vitro Assays: State of the Art and Future Challenges[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2019, 67(46): 12613-12625.
- [19] WANG Xin, YANG Li-jun, JIN Xu-dong, et al. Electrochemical Determination of Estrogenic Compound Bisphenol F in Food Packaging Using Carboxyl Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode[J]. Food Chemistry, 2014, 157: 464-469.
- [20] MOREMAN J, LEE O, TRZNADEL M, et al. Acute Toxicity, Teratogenic, and Estrogenic Effects of Bisphenol A and Its Alternative Replacements Bisphenol S, Bisphenol F, and Bisphenol Af in Zebrafish Embryo-Larvae[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51(21): 12796-12805.
- [21] ZHANG Yu-huan, LEI Ya-nan, LU Hao, et al. Electrochemical Detection of Bisphenols in Food: A Review[J]. Food Chemistry, 2021, 346: 128895.
- [22] 缪佳铮, 薛鸣, 张虹. 高效液相色谱分析食品罐内涂料中双酚 A 和双酚 F 环氧衍生物残留[J]. 分析化学, 2009, 37(6): 911-914.  
MIAO Jia-zheng, XUE Ming, ZHANG Hong. Analysis of Residual Bisphenol A, Bisphenol F and Their Epoxy Derivatives in Food Cans Coating by High Performance Liquid Chromatography[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2009, 37(6): 911-914.
- [23] 国家卫生计生委. 关于 3-氨基丙基三乙氧硅烷等 6 种食品相关产品新品种的公告 2018 年第 3 号[J]. 中国食品卫生杂志, 2018, 30(2): 222.  
National Health and Family Planning Commission. Notice on 6 New Varieties of Food Related Products Such as 3-Aminopropyl Triethoxysilane (No.3 2018)[J]. Chinese Journal of Food Hygiene, 2018, 30(2): 222.