

聚氨酯面漆光老化机理的探讨

朱永华¹, 姚敬华², 林仲玉¹, 金晓鸿², 林昌健¹

(1. 厦门大学化学化工学院固体表面物理化学国家重点实验室 361005

2. 七二五研究所(厦门分部), 361010)

摘要:通过人工加速老化(氙灯老化法)对聚氨酯面漆分8个周期进行老化实验,并利用 FT-IR、光泽仪、交流阻抗等测试方法对老化的涂层进行分析表征,评价涂层的老化行为,并探讨涂层老化的原因。结果表明,随着老化时间的延长,涂层表面光泽度不断下降,涂层的耐腐蚀性能下降,聚合物化学键被破坏,造成涂层树脂不断降解引起老化。

关键词:人工加速老化;交流阻抗;红外光谱;聚氨酯面漆;光老化机理

中图分类号: TQ 630.7⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-4312(2005)06-0044-04

0 引言

户外使用的有机涂层,常常因为太阳光(特别是UV辐射)、温度、氧、水等环境因素的影响,而使涂膜老化破坏,其中阳光(即UV-可见辐射引起的光降解)的破坏最为严重^[1-2]。涂料的主要功能是保护基材,同时还起装饰作用,因此,研究涂料的户外耐候性是非常重要的。

聚氨酯树脂具有可发泡性、高弹性、耐磨性、耐光性、耐溶剂性等特性。聚氨酯树脂合成时,可以通过改变原料化学结构、品种等调节配方组合,制备出各种性能和用途的树脂,可以满足工业领域中的各种技术要求。因此,它是发展较快的一种高分子合成材料。目前,世界聚氨酯合成材料的总产量达到1000万t,其中软泡占40%,硬泡占30%,弹性体占10%,涂料占15%,其他为纤维及合成革等^[3]。

本实验通过采用人工加速(UV)老化法,即氙灯老化来研究聚氨酯面漆的抗紫外线能力的强弱;通过采用交流阻抗法来测定不同老化周期的涂层的防腐

蚀性能。

1 实验原料与方法

1.1 原料

聚氨酯面漆:深圳海虹老人牌涂料有限公司; NaCl分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司。

1.2 试样制备

首先对70 mm × 150 mm × 2 mm的钢板进行喷砂处理,然后用喷涂的方式对聚氨酯面漆进行喷涂,制成样板。

1.3 老化实验

实验采用氙灯UV照射的方式对涂料进行人工加速老化,共分8个周期,每个周期为200 h。每个老化周期用3块涂层样板作为平行样板(1块做参考样板,另外2块进行老化实验)。

1.4 电化学交流阻抗测试

对聚氨酯面漆的未老化涂层样板及老化第2、第4、第8周期的涂层样板分别进行交流阻抗测试。涂层厚度为(60 ± 5) μm。测量频率范围10⁵ ~

本身的质量对最终涂膜的性能影响很大,但再好的涂料也要有正确的施工方法,才能得到高质量的涂膜,预涂卷材涂料涂装也是如此。前处理、涂装参数如辊涂方式、涂装线的线速、炉温、板温(PMT)及膜厚等涂装工艺都对涂膜的性能有非常大的影响。

参考文献

[1] 张启富,黄建中.有机涂层钢板.北京:化学工业出版社,2003

[2] 王利群,吴奎录,冯春苗,等.预涂卷材涂料性能的影响因素.第21次全国涂料工业信息年会暨第2届国际彩板及涂料涂装论坛,北京,2004

[3] 马金,吴伟峰.浅析彩钢板涂装前处理对涂膜性能的影响.第20次全国涂料涂装技术发展研讨会(年会)暨国际卷材涂料涂装论坛,上海,2003

收稿日期 2005-04-04

10^{-2} Hz 正弦波信号的振幅为 20 mV。测试采用三电极体系, 辅助电极为不锈钢 (1Cr18N 9Ti), 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 基底金属为工作电极, 腐蚀介质为蒸馏水配制的 3.5% NaCl 水溶液。

1.5 性能表征

采用 Nicolet730 傅里叶变换红外光谱仪分析涂层在老化过程中的有机基团的变化; 德国 PHYNK Surfifx 测厚仪测量涂层的厚度; Auto lab PGSTAT30 恒电位仪 (EIS) 测试涂层的防腐蚀性能, XL30 ESEM-TMP 环境扫描电镜观察涂层表面形貌的变化; WGG-60 微机光泽仪测量涂层的光泽。

2 结果与讨论

2.1 聚氨酯面漆红外光谱分析

图 1 是未经老化聚氨酯面漆的红外光谱图。从图中可以看出: 3036.52 cm^{-1} 是苯环中 C-H 伸缩振动吸收峰; 1500.97 cm^{-1} 是苯环中 C=C 伸缩振动吸收峰; 799.91 cm^{-1} 是苯环 C-H 面外变形振动吸收峰; 1743.27 cm^{-1} 是酯和氨基甲酸酯两种 C=O 吸收相互重叠形成的吸收峰; 1695.49 cm^{-1} 是 -NH-COO- 键的吸收峰; 1556.44 cm^{-1} 是 N-H 的弯曲振动和 C-N 伸缩振动的组合吸收峰; 2978.13 cm^{-1} 、 1477.62 cm^{-1} 分别为 -CH₃ 的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰; 2875.96 cm^{-1} 、 1390.04 cm^{-1} 分别为 -CH₂ 的伸缩振动吸收峰和弯曲振动吸收峰; 1282.03 cm^{-1} 、 1185.69 cm^{-1} 和 1121.47 cm^{-1} 是 C-O 键的吸收峰。

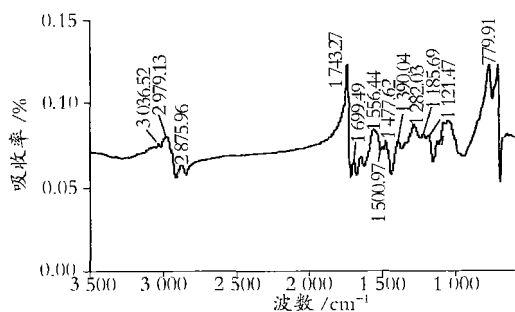


图 1 未经老化的聚氨酯面漆红外光谱图

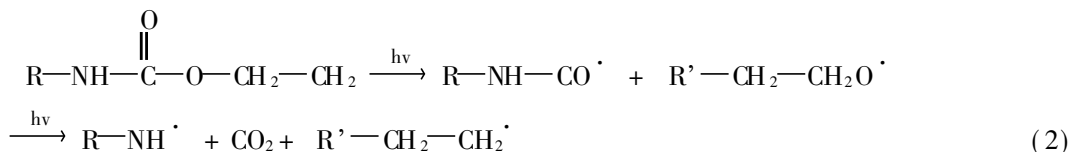
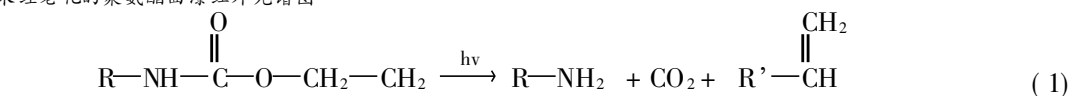
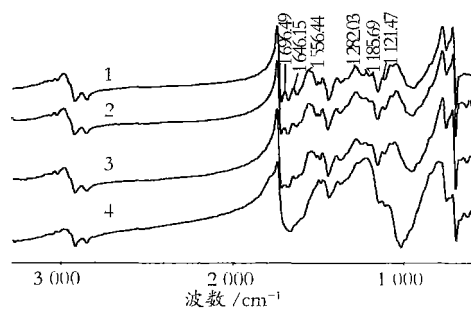


图 2 是不同老化周期的聚氨酯面漆红外光谱比较图。



1—未老化; 2—第 2 周期; 3—第 4 周期; 4—第 8 周期

图 2 不同老化周期的聚氨酯面漆红外光谱比较

从图 2 可知, 聚氨酯面漆老化到第 2 周期, -NH-COO- 键和 C-O 键的吸收峰减小得很少, 说明涂层中的树脂基本不发生降解; 老化实验到第 4 周期时, -NH-COO- 键的吸收峰有所减少, C-N 和 C-O 键的吸收峰也开始减少, 说明树脂中 C-N 和 C-O 键发生断裂, 涂层树脂已开始降解; 到第 8 周期时, 各特征吸收峰变得非常的微弱, 说明树脂基本完全降解。

聚氨酯的结构式为 -R' OOC-NH-R-NH-COO-, 聚氨酯材料紫外线降解主要是氨基甲酸酯键的断裂, 主要有两种断裂形式^[4]: 一种是 N-C 键断裂, 生成氨基自由基和烷基自由基, 并释放出 CO₂, 反应方程式如 (1)。

另一种形式是 C-O 键断裂生成氨基甲酰自由基和烷氧基自由基, 而氨基甲酰自由基分解成氨基自由基和 CO₂。反应方程式如 (2)。

从图 2 分析可知, N-C 键和 C-O 键均有断裂, 说明聚氨酯面漆以上两种降解方式同时发生。

2.2 SEM 图分析

图 3 是各老化周期的聚氨酯面漆表面形貌 SEM 图。

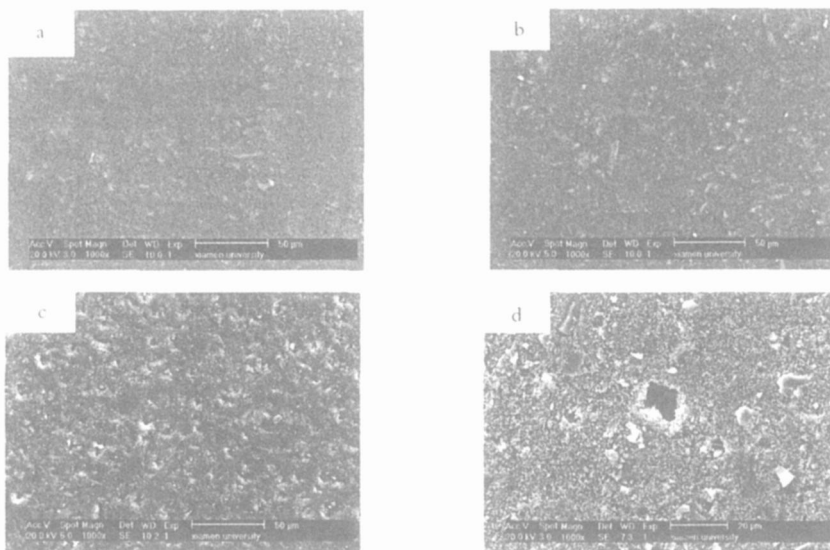


图 3 各老化周期的聚氨酯面漆 SEM 图

从图 3 可知, 涂层表面老化到第 2 周期时表面形貌基本未发生变化; 第 4 周期开始表面出现了轻微的孔洞, 表面变得粗糙, 说明聚合物的老化已经开始。这与红外光谱图的分析基本一致; 老化到第 8 周期, 表面变得非常粗糙, 孔洞尺寸也在增大, 说明涂层表

面树脂降解已非常严重。

2.3 光泽和失光率分析

光泽被认为是测定涂膜表面老化程度的一个精确指标^[5]。图 4 图 5 分别是聚氨酯面漆的光泽曲线和失光率曲线。

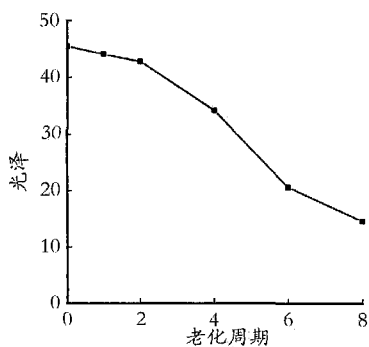


图 4 聚氨酯面漆光泽变化曲线

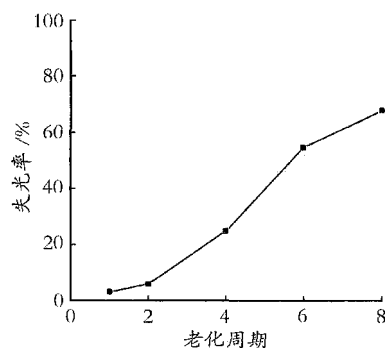


图 5 聚氨酯面漆失光率曲线

从图中可见, 随着老化时间的延长, 涂层表面的光泽不断下降, 即失光率不断上升。其中在第 4 周期到第 6 周期这段时间, 光泽下降最为严重, 到第 8 周期, 失光率已经达到 75% 左右, 说明此时树脂的降解已经非常严重。造成这种现象的主要原因是随着涂膜的破坏, 涂层树脂发生降解, 聚氨酯基料逐渐丧失。基料的丧失留下较为稳定的颜料粒子, 其以未粘接的粉末形式留在涂膜表面, 使表面变得粗糙, 而呈现失光现象。

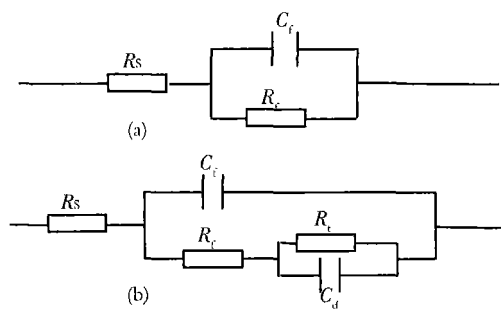
2.4 EIS 测试老化涂层的防腐蚀性能

电解质溶液渗入有机涂层的难易程度, 即有机涂层的耐渗透性是有机涂层防护性能密切相关的一

个性能指标。电解质溶液渗透到涂层/基底界面, 在界面建立腐蚀微电池, 阻抗谱就会显示两个时间常数特征, 也就是说, 阻抗谱显示两个时间常数特征的时间越长, 涂层的防渗透性能越强^[6-7]。

图 6 为有机涂层金属腐蚀体系的等效电路图, 图 7 为聚氨酯面漆不同老化周期的 Nyquist 图。

从图 7(a) 可以看出, 电化学阻抗谱出现一个时间常数, 图 6(a) 显示了该电极的等效电路; 从图 7(b)、图 7(c)、图 7(d) 可以看出, 电化学阻抗谱出现两个时间常数, 其等效电路示于图 6(b)。用等效电路模型拟合得到的涂层电阻和涂层电容值列于表 1。总的趋势, 随着老化时间的延长, 涂层电阻减小, 涂层



R_s - 溶液电阻 C_f - 涂层/电解质溶液间的双层电容
 R_c - 涂层电阻 C_d - 涂层/金属界面间的双层电容
 R_t - 金属界面的电荷传递电阻

图 6 有机涂层金属腐蚀体系的等效电路

电容增大。说明未经老化的涂层防腐蚀性能最强, 老化第 8 周期的涂层防腐蚀性能最弱。这主要是因为涂层表面树脂降解, 造成表面有很多微小的孔洞, 涂层的致密性降低, 阻碍腐蚀介质的能力减弱。从上面的 SEM 图也可以看出。

表 1 不同老化周期涂层腐蚀体系的电化学参数

老化周期数	电阻 $R_f / (\Omega)$	电容 $C_f / (F)$
未经老化	3.628×10^9	5.671×10^{-10}
第 2 周期	1.468×10^7	4.922×10^{-8}
第 4 周期	8.594×10^6	8.397×10^{-8}
第 8 周期	1.006×10^5	7.112×10^{-8}

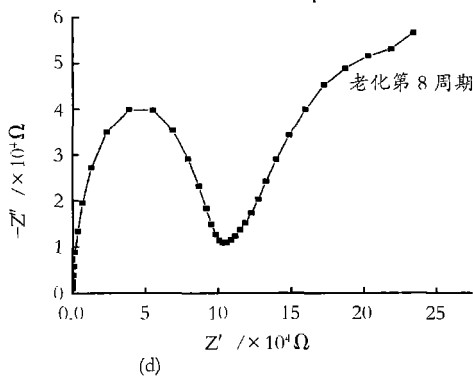
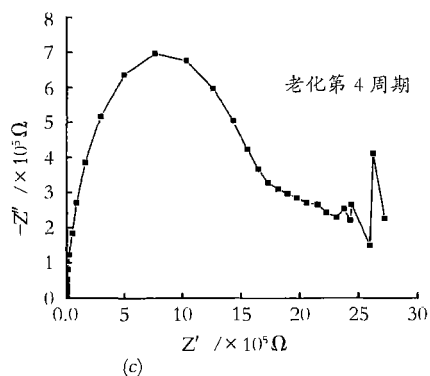
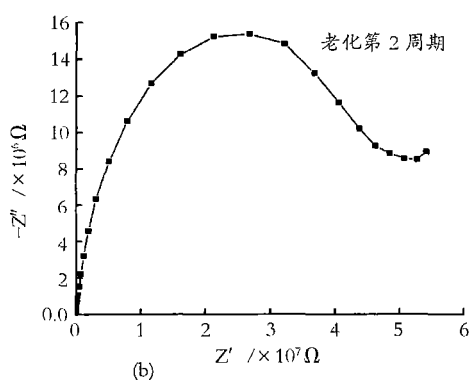
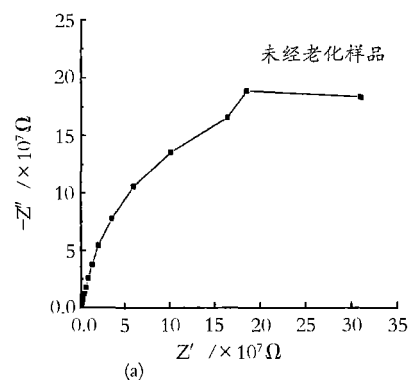


图 7 聚氨酯面漆不同老化周期的 Nyquist 图

3 结 语

- (1) 聚氨酯面漆发生光降解时, 主要发生 N—C 键和 C—O 键的断裂破坏, 两种降解方式同时发生;
- (2) 随着老化时间的延长, 涂层树脂发生降解, 表面变得粗糙, 涂层表面的光泽不断下降;
- (3) 随着老化时间的延长, 涂层表面微孔增多, 涂层的致密性降低, 耐腐蚀性能下降。

参考文献

[1] 张淑琴. 涂层的光降解及光稳定剂. 涂料工业, 1992 22(6): 39-44

- [2] 李春渠. 涂装工艺学. 北京: 北京理工大学出版社, 1993
- [3] 朱昌民. 聚氨酯合成材料. 江苏: 江苏科学技术出版社, 2002
- [4] 贺传兰, 邓建国. 聚氨酯材料的老化降解. 聚氨酯工业, 2002 (3): 1-3
- [5] 张泉福. 预测试验法概析. 涂料工业, 1998 28(12): 35-38
- [6] 张鉴清, 曹楚南. 电化学阻抗谱方法研究评价有机涂层. 腐蚀与防护, 1998, (3): 99-104
- [7] 刘斌, 李英. 添加纳米锌粉环氧涂层腐蚀电化学行为. 腐蚀科学与防护技术, 2004, (1): 9-12

收稿日期 2004-12-27

In design of formulation of S97 salt-spray and corrosion resistant coatings AC impedance electrochemical technology is used for determination of pigment volume concentration of epoxy micaceous oxide primer and acrylic polyurethane top coat. The corrosion protective performance of the coatings is also discussed.

Key Words AC impedance, pigment volume concentration, polyurethane coatings, design of formulation

Preparation of Waterborne Epoxy Antistatic Coatings with Polypyrrole/ SiO_2 as Conductive Agent/XU Jun, ZENG Xing-rong, SU Hai-xia//*TULIAO GONGYE*. - 2005, 35(6). - 30~33

The title waterborne epoxy antistatic coatings with conductivity $10^{-9} \sim 10^{-4} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ has been developed based on conductive polypyrrole (PPy): SiO_2 hybrid as conductive agent mixed with epoxy emulsion and cured by polyamide X-650. It has shown that conductivity of epoxy coatings film will be increased from $10^{-16} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ to $1.2 \times 10^{-9} \text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ when amount of PPy: SiO_2 hybrid is 2% (m/m) of the epoxy emulsion, and if this value is less than 8%, the film shows good performance: adhesion grade 1 on tinplate and glass, impact 50 cm, hardness H, excellent water resistance and flexibility. SEM test result indicated that PPy: SiO_2 hybrid is well dispersed in epoxy coatings film and combine with epoxy binder closely.

Key Words polypyrrole, silica hybrid material, epoxy resin, waterborne antistatic coatings

Polysiloxane Defoamer for Latex Paint/NI Yong WU Ji-rong, WU Lian-bin//*TULIAO GONGYE*. - 2005, 35(6). - 34~36

A polyether modified polysiloxane defoamer has been prepared based on a block copolymer formed with modified polysiloxane and relative low M_w polyether. Defoaming tests in latex paints and performance tests are carried out. It has shown that this polyether modified polysiloxane defoamer provides good defoaming effect.

Key Words polyether, polysiloxane, defoamer, latex paint, block copolymer

Discussion on Clean Finishing Technology/LE Hui-ming//*TULIAO GONGYE*. - 2005, 35(6). - 37~39

This article, based on clean finishing technology, has discussed the application of environmental friendly coatings, described the characteristics and application requirement of waterborne coatings and its application in wood wears, plastic goods and automobile industry.

Key Words clean production, environmental friendly, waterborne coatings, surface tension, end treatment

Discussion on Post Treatment of Paint Removing/GUAN Yong-an, WANG Yan, LIAO Er-qing, et al//*TULIAO GONGYE*. - 2005, 35(6). - 40~41

This article has described the post treatment technology after paint removing of zinc acrylic polyurethane primer. Test data are given.

Key Words paint remover, post treatment of wax removing, peeling strength, cleaner

Influence of Finishing Technology of Coil Coatings on Performance of Coatings Film/LIGang//*TULIAO GONGYE*. - 2005, 35(6). - 41~43

The influence of pretreatment, roll coating model, speed of coil coater line, oven temperature, PMT and film thickness on performance of coatings film is described.

Key Words coil coatings, finishing technology, pretreatment, roll coating model, speed of coil coater line, film thickness

Discussion on Mechanism of Photoaging of Polyurethane Top Finish/ZHU Yang-hua, YAO Jing-hua, LN Zhong-yu, et al//*TULIAO GONGYE*. - 2005, 35(6). - 44~47

The polyurethane top finishes are tested of artificial weathering (Xenon lamp) for 8 cycles and characterized by use of FT-IR, glossmeter and AC impedance tester. The weathering performance of coatings films are evaluated and causes of weathering of films are discussed. It has shown that with ongoing of weathering time, gloss of films reduced, corrosion protection property become poorer, polymer chains destroyed, causing degradation of coatings resins and weathering.

Key Words artificial ageing, polyurethane top finish, FT-IR, AC impedance

Functional Silicone Coatings Materials/WANG Sheng-jie, SIQing-fa, FAN Xiao-dong//*TULIAO GONGYE*. - 2005, 35(6). - 48~54

This article has reviewed current research and application of silicone materials as self-cleaning coatings film, heat resistant coatings, high abrasion resistant coatings, protective coatings for carved stone, erosion resistant coatings and electric insulation coatings and indicated its prospect in the future.

Key Words silicone, coatings, function, current status, prospect

Preparation of Low Cost Proprietary Resin for Putties/XIANG Yan-sheng//*TULIAO GONGYE*. - 2005, 35(6). - 54~56

This article has described the research achievement of the lowest cost resin for putties in the market. Mixed with a proprietary functional filler, a low cost and quality putty can be produced, meeting market requirement.

Key Words phthalic acid, long chain and high iodine value soy bean oil fatty acid, rosin, unsaturated resin, putty

Strippable Coatings for Spray on Metal Curtain Walls/HU Nai-chang, SU Gui-ming//*TULIAO GONGYE*. - 2005, 35(6). - 57~58

This article has described the formulation and technology of a new strippable spray coatings which shows good flexibility, stable adhesion and strippable and can be used as temporary protection for metal curtain walls or other substrates.

Key Words SBS resin, phenolic resin, strippable, metal curtain wall