

东南沿海气候条件对聚氨酯涂层老化行为影响研究

罗来正¹, 肖勇¹, 苏艳¹, 张燕¹, 黎小锋², 冯利军¹, 王晓辉¹

(1. 西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2. 重庆綦江实验中学, 重庆 401420)

摘要: 目的 研究东南沿海高温、高湿、高盐雾、高辐射等恶劣气候环境对聚氨酯涂层老化行为的影响。方法 通过在海南万宁开展聚氨酯涂层海洋大气环境暴露试验, 从外观评级、光泽、色差、附着力、红外谱图等方面分析了涂层老化特征及老化原因。结果 涂层在海洋大气环境下暴露4年, 树脂大分子发生降解, 主要官能团消失。结论 海洋大气环境中紫外线的光降解和水的降解共同作用, 导致了涂层失光-变色-粉化和附着力下降等宏观和微观缺陷的产生。

关键词: 聚氨酯涂层; 海洋大气环境; 光降解; 水降解

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2015.06.007

中图分类号: TJ04; TG172.3 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2015)06-0042-06

Effects of Southeast Coastal Atmospheric Environment on Aging Behavior of Polyurethane Coating

LUO Lai-zheng¹, XIAO Yong¹, SU Yan¹, ZHANG Yan¹, LI Xiao-feng²,
FENG Li-jun¹, WANG Xiao-hui¹

(1. Southwest Research Institute of Technology and Engineering, Chongqing 400039, China;

2. Chongqing Qijiang Experimental High School, Chongqing 401420, China)

ABSTRACT: **Objective** To investigate the influence of southeastern coastal atmospheric environment, which was hot, humid, salty, with high radiation, on the aging behavior of polyurethane coating. **Methods** Marine atmospheric exposure test of polyurethane coating was carried out in Wanning, Hainan. The aging characteristics and causes were analyzed from the appearance rating, gloss, color, adhesion, and infrared spectra. **Results** The coating resin fractured and main functional groups disappeared after marine atmospheric exposure test of polyurethane coating for four years. **Conclusion** Photodegradation by ultraviolet radiation together with degradation by water in marine atmosphere caused macroscopic and microscopic defects of the coating such as loss of light, color, pulverization and decrease of adhesion.

KEY WORDS: polyurethane coating; marine atmospheric environment; photodegradation; water degradation

聚氨酯全称为聚氨基甲酸酯, 是主链含—NH—COO—重复结构单元的一类聚合物, 由二元或多元有机异氰酸酯与羟基化合物(如聚醚多元醇或聚酯多元醇)聚合而成。树脂分子通常含有氨基甲酸酯、脂肪

收稿日期: 2015-07-04; 修订日期: 2015-07-22

Received: 2015-07-04; Revised: 2015-07-22

作者简介: 罗来正(1983—), 男, 江西玉山人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为环境试验与环境适应性评价。

Biography: LUO Lai-zheng (1983—), Male, from Yushan, Jiangxi, Master, Engineer, Research focus: environment test and environment adaption evaluation.

族或芳香族的烃基、酯基、醚基、酰胺基、脲基及异氰尿酸酯基等官能团。聚氨酯作为世界五大具有发展前途的合成材料之一,已成为航空、船舶、兵器、机电等行业重要的防护手段,并达到延缓腐蚀和提高装备寿命的目的。和其他防护涂层一样,聚氨酯涂层在服役过程中,由于受阳光照射、温度、湿度和空气污染物等因素的综合作用,其树脂大分子易发生老化降解,导致涂层表面变色、粉化、力学性能下降等^[1],严重威胁到装备服役的安全性^[2-3]。目前,聚氨酯涂层的老化行为主要通过实验室紫外试验研究^[4-5],采用实验室紫外试验虽然可以在较短时间内获得聚氨酯涂层老化行为,但该方法仅能反映聚氨酯涂层受紫外辐射而引起的光降解行为。聚氨酯涂层在服役过程中,除受紫外线辐射影响外,还可能会经受高温、高湿、腐蚀介质等环境因素综合影响,其老化机理有温度引起的热降解、光照引起的光降解、氧气引起的氧降解和湿气/雨水等引起的水降解等4种^[6]。因此,实验室紫外试验难以真实反映聚氨酯涂层在自然环境服役过程中的老化行为。

目前,关于聚氨酯涂层在我国典型大气环境中的老化行为研究进展不大,尤其是高湿、高盐雾、高辐射的东南沿海大气环境对聚氨酯涂层树脂大分子降解影响更是复杂多变,暂未完全摸清高湿、高盐雾和高辐射等海洋大气环境因素与聚氨酯涂层老化行为之间的关系,难以针对东南沿海大气环境下聚氨酯涂层老化行为提出有效应对措施,极大限制了聚氨酯涂层在东南沿海大气环境中的应用。文中针对聚氨酯涂层开展了我国东南沿海大气环境试验,从外观评级、光泽、色差、附着力等宏观方面和红外谱图微观方面研究了聚氨酯涂层在海洋大气环境中的老化行为,初步探索了我国东南沿海大气环境中太阳辐射、湿度/水分、盐雾等环境因素对涂层老化行为的影响作用,对于改善和提升聚氨酯涂层防护性能具有重要的参考价值。

1 试验

1.1 试样

试样基材选用经硫酸阳极化处理后的5A90铝合金板材,尺寸为200 mm×100 mm×3 mm。涂层体系采用TB06-9丙烯酸聚氨酯底漆+TS70-60聚氨酯面漆,涂层总厚度约为100 μm。

1.2 自然环境暴露试验

1) 试验场位于我国东南沿海的海南万宁,试样暴

露于万宁试验站平台户外,其主要大气环境特征因素如下:平均温度为24.6℃,平均湿度为86%,日照时数为2154 h,辐射总量为4826 MJ/m²,降雨总量为1942 mm,Cl⁻质量浓度为4.5 mg/(100 cm²·d)。

2) 试验周期为1,2,3,4年。

3) 试验方法:试样朝南并与水平成45°倾角,大气暴露试验方法参照GB/T 9276—1996《涂层自然气候暴露试验方法》执行。

1.3 试样检测与分析

1) 外观评级:参照GB/T 1766—2008《色漆和清漆 涂层老化的评级方法》。

2) 光泽:参照GB/T 9754—2007《色漆和清漆 不含金属颜料的色漆漆膜之20°,60°,85°镜面光泽的测定》。

3) 色差:参照GB 11186.2—1989《涂膜颜色的测量方法 第二部分 颜色测量》。

4) 附着力:参照GB/T 5210—2006《色漆和清漆 拉开法附着力试验》。

5) 红外谱图:采用傅立叶变换红外光谱(FTIR)及其衰减全反射(ATR)进行涂层化学结构的表征与官能团识别。红外光谱测试的光谱扫描范围为4000~400 cm⁻¹,扫描精度为4 cm⁻¹,扫描次数为32。

2 结果与讨论

2.1 涂层老化现象分析

涂层外观老化评级见表1。由表1得知,涂层暴露于我国东南沿海大气环境中,受紫外线辐射、高温、高湿和高盐雾等多种环境因素的综合影响,先后分别出现了失光、变色和粉化等老化现象。照射到地面的太阳光主要由紫外线(280~400 nm)、可见光(400~780 nm)和红外线(780~3000 nm)组成,其中紫外线约占3%,可见光约占53%,红外线约占44%,三种光的能量分布见表2。虽然紫外线在太阳光中所占比例很少,但其光量子能量足以切断聚合物中许多类型的单键,见表3,通常聚合物的光降解主要由这部分紫外线光作用引起^[7]。聚氨酯涂层暴露于海洋大气环境中,紫外线的光降解导致聚氨酯涂层树脂高分子链断裂,形成易挥发的小分子产物与亲水性基团。同时,在含Cl⁻海洋大气环境中,局部Cl⁻逐渐积累并与潮湿气氛共同作用。一方面亲水性基团溶于水并离开涂层表面;另一方面Cl⁻通过涂层中的宏观和微观缺陷渗透和扩散

到涂层/金属基体表面,导致涂层表面变得粗糙,造成涂层性能的劣化,涂层物理屏蔽性能迅速下降,出现失光、变色等缺陷。在此过程中,涂层成膜物由于紫外辐射输入的能量作用和空气中水凝露的影响而风化,导致涂层粉化使得涂层越来越薄^[8-9]。

表 1 涂层外观评级

Table 1 Comprehensive rating of coating appearance

试验 时间/月	单项评级								综合 评级
	失光	变色	粉化	开裂	起泡	长霉	生锈	脱落	
3	0	0	0	0	0	0	0	0	0
6	1	0	0	0	0	0	0	0	1
9	2	1	0	0	0	0	0	0	2
12	3	2	0	0	0	0	0	0	3
18	4	2	2	0	0	0	0	0	4
24	5	3	5	0	0	0	0	0	5
36	5	3	5	0	0	0	0	0	5
48	5	3	5	0	0	0	0	0	5

表 2 太阳光谱能量分布

Table 2 Solar spectral energy distribution

	波长范围/nm	辐照度/(W·m ⁻²)
紫外线	280~320	5
	320~400	63
可见光	400~780	560
红外线	780~3000	492

表 3 紫外光能量与聚合物键能的对应关系

Table 3 The corresponding relation between UV energy and polymer bond energy

化学键	键能/(kJ·mol ⁻¹)	能量相应波长/nm
C—F	441.29	272
C—H	413.66	290
N—H	391.05	306
C—O	351.69	340
C—C	347.98	342
C—N	290.98	400

2.2 涂层老化规律分析

涂层光泽和色差变化曲线如图 1、图 2 所示,其老化动力学符合下列方程:

$y=A \times \ln(t/k)+B$ (1)

式中:y 为失光率或者色差;A,B 为常数;t 为暴露时间;k 为时间常数。

涂层失光率的动力学拟合方程为 $G=42.22 \ln t-56.02$, 相关系数 $R^2=0.92$;涂层色差的动力学拟合

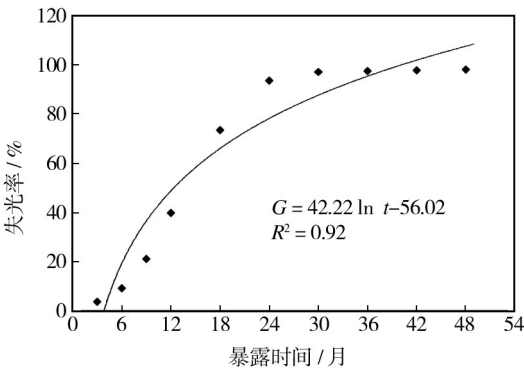


图 1 涂层光泽变化曲线

Fig.1 Gloss variation curve of coating

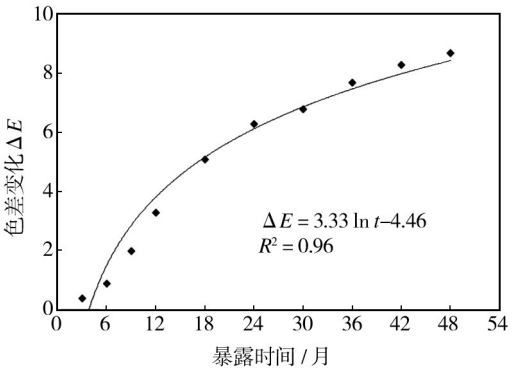


图 2 涂层色差变化曲线

Fig. 2 Chromatic variation curve of coating

方程为 $\Delta E=3.33 \ln t-4.46$, 相关系数 $R^2=0.96$ 。这表明聚氨酯涂层在我国东南沿海大气环境中的失光率和色差随暴露时间的变化趋势遵循指数函数规律,并可用该函数预测相似聚氨酯涂层的老化过程。

聚氨酯涂层暴露于我国东南沿海大气环境中,由于受到太阳辐射的影响作用,其物理、化学、应力和生物等多种因素的综合作用被加速。涂层树脂一旦吸收 300~400 nm 紫外光^[10-11],树脂高分子链断裂,表面大分子降解为小分子,强度降低,进而引起游离基型反应,断链产生的小分子产物通常以下述两种方式离开涂层表面^[12]:形成小分子氧化产物,如醇、酮、醚等,这些小分子物质会慢慢从涂层表面挥发;形成亲水性氧化产物(如羧酸),这些亲水性产物易溶于雨水,随雨水离开涂层。除紫外线作用外,涂层还受海洋大气环境中盐雾、湿热等其他多种环境因素的协同作用,进而发生水解反应,使得更多的水、腐蚀性介质通过各种缺陷达到涂层/金属界面,正是这些反应的相互作用,导致涂层光泽和色差的下降^[13-14]。

涂层附着力变化曲线如图3所示。可以看出,附着力随暴露时间延长呈现出逐渐下降的趋势。暴露3年后,附着力下降约40%。聚氨酯涂层树脂受光降解引起树脂高分子链降解,增加了涂层孔隙率和亲水性基团,降低了涂层阻挡腐蚀性介质的能力。渗入到有机涂层/金属界面的水,如果长时间不能挥发,就会在涂层/金属界面处逐渐积累,产生侧向压力并进一步降低

涂层/金属界面间的结合强度。与此同时,海洋大气环境中的腐蚀性介质(如Cl⁻,SO₂等)会通过孔隙渗入到涂层/金属界面,形成腐蚀电化学反应所需的电解质溶液,在阴极区域出现腐蚀电化学反应产物,腐蚀电化学的发生同样也会影响涂层/金属界面结合强度^[15-18]。

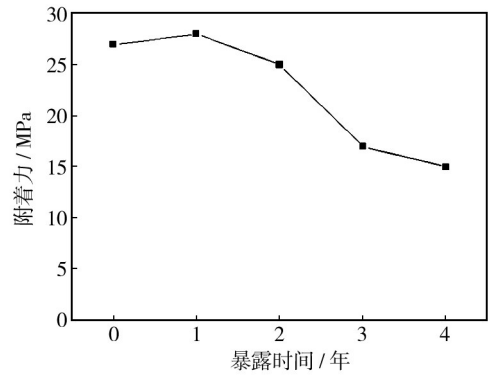


图3 涂层附着力变化曲线
Fig.3 Adhesion variation curve of coating

2.3 涂层老化机理分析

涂层红外谱图变化如图4所示。从涂层原始红外谱图看出,1750~1500 cm⁻¹是—NH—COO—,N—H和

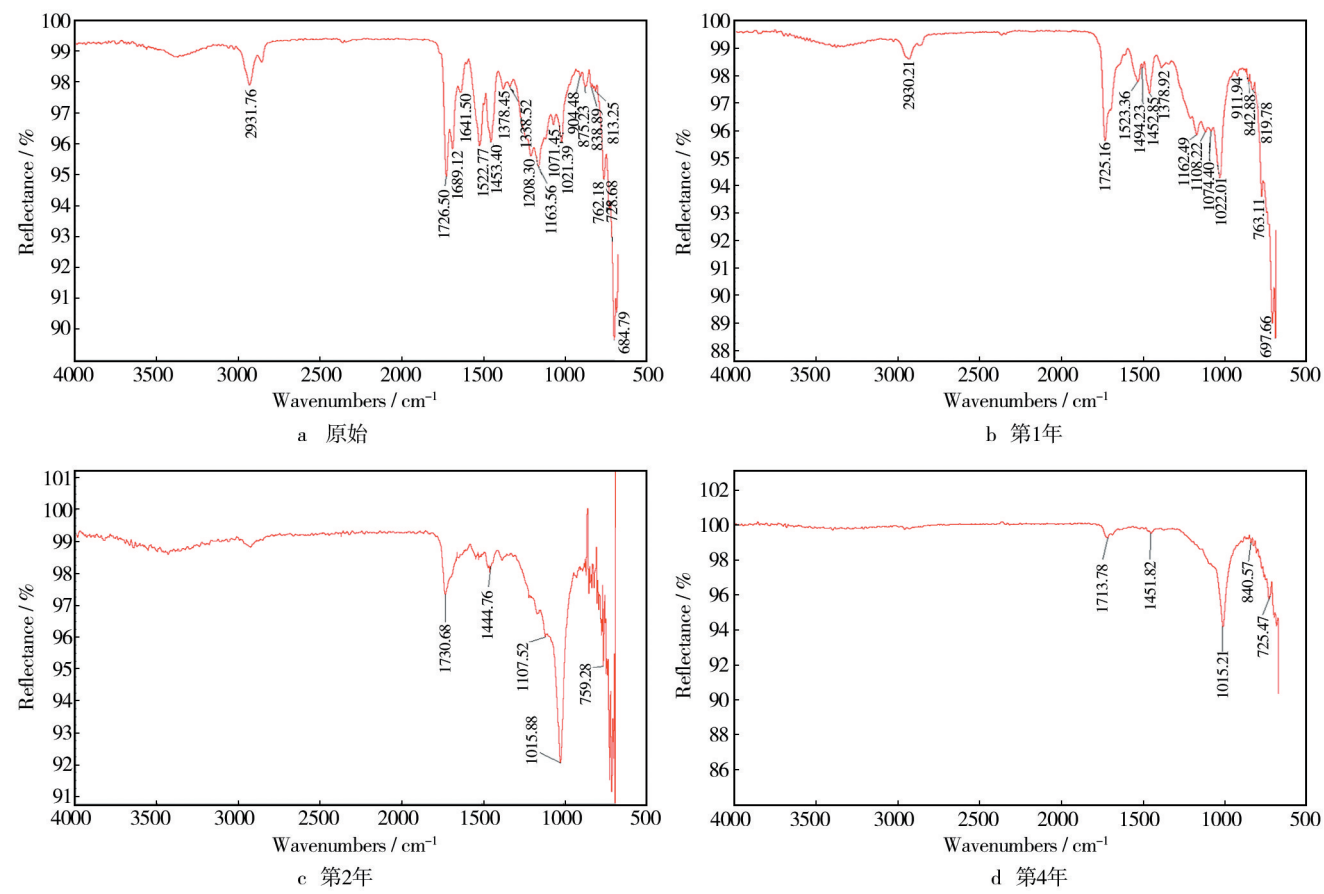


图4 涂层海洋大气环境暴露后的红外谱图
Fig.4 FTIR spectra of coating exposed in marine atmospheric environment

C—N的吸收峰。其中,1726.50 cm^{-1} 吸收带很强,它是由氨基甲酸酯和其他酯的C=O吸收重叠的结果,1522.77 cm^{-1} 为氨基甲酸酯结构中N—H振动。1250~1110 cm^{-1} 之间有3个分离不太好的中等强度吸收峰,其中,1163.56 cm^{-1} 的吸收带是由脂肪酯C—O振动产生的。由图4得知,随着暴露时间的延长,涂层体系特征峰吸收强度逐渐减弱。暴露4年后,聚氨酯主要官能团几乎全部消失,1022~1115 cm^{-1} 的填料(水合硅酸镁)峰强度相对增强。涂层暴露于高辐射、高温、高湿、高盐雾的东南沿海大气环境中,树脂老化由分子链弱键的光化学反应开始,经光降解和水降解交互作用,主官能团通过以下两种方式断裂^[19-21]:一种是C—O键断裂,这种断裂将产生氨基甲酰自由基与烷氧基自由基,其中,氨基甲酰自由基会进一步分解成氨基自由基与 CO_2 ;另一种则是C—N键断裂,由此产生氨基自由基和烷基自由基,同时释放出 CO_2 。涂层受紫外线作用化学键断裂,其中,C—N键断裂所需键强度为291.6 kJ/mol,C—O键断裂所需键强度为351.5 kJ/mol^[14],C—N键能相比C—O键能约低60 kJ/mol。因此,涂层吸收紫外光后首先断裂C—N键^[15],最终导致主官能团的全部消失。

3 结论

1) 涂层暴露于海洋大气环境中,相继出现失光-变色-粉化的外观老化特征;暴露2年后,粉化5级,失光率达到90%以上;暴露3年后,附着力下降40%。

2) 分析涂层红外谱图表明,紫外线照射引起聚氨酯大分子链断裂,树脂大分子主要官能团几乎全部消失。

3) 涂层在海洋大气环境中老化失效的本质是紫外线的光降解和水的降解共同作用,引起树脂大分子发生降解,最终导致涂层产生各种宏观和微观缺陷,直至涂层剥落而失效。

参考文献:

- [1] 李赛,杨飞,李卫平,等.含氟丙烯酸聚氨酯涂层的环境失效行为研究[J].表面技术,2014,43(6):138—143.
LI Sai, YANG Fei, LI Wei-ping, et al. Study on Failure Behavior of Fluorinated Polyurethane-acrylic Coatings[J]. Surface Technology, 2014, 43(6): 138—143.
- [2] 张涛,李军念,张燕.钢结构防腐涂层面漆可剥离现象的原因分析及处理措施[J].装备环境工程,2014,11(3):82—86.
ZHANG Tao, LI Jun-nian, ZHANG Yan. Cause Analysis and Countermeasures for the Peeling Phenomenon of the Anticor-
- rosive Finishes for Structure[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(3): 82—86.
- [3] 刘金和,张雅琴,刘慕懿,等.有机涂层在模拟沙漠大气环境下的加速试验研究[J].表面技术,2014,43(4):64—67.
LIU Jin-he, ZHANG Ya-qin, LIU Mu-yi, et al. Study on Accelerated Test of Organic Coating in Desert Atmospheric Environment[J]. Surface Technology, 2014, 43(4): 64—67.
- [4] YANG X F. Degradation of Low Gross Polyurethane Aircraft Coating under UV and Prohesion Altering Exposures[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 80: 51—58.
- [5] IRIGOYEN M, BARTOLOMEO P, PERRIN F X. UV Ageing Characterization of Organic Anticorrosion Coatings by Dynamic Mechanical Analysis, Vickers Microhardness and Infrared[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74: 59—67.
- [6] 马磊,郑文伟,程海峰,等.聚氨酯涂层老化机理的研究进展[J].新技术新工艺,2011(9):109—112.
MA Lei, ZHENG Wen-wei, CHENG Hai-feng, et al. Progress on Aging Mechanism of Polyurethane-coat[J]. New Technology & New Process, 2011(9): 109—112.
- [7] 徐崇泉,强亮生.工科大学化学[M].北京:高等教育出版社,2003.
XU Chong-quan, QIANG Liang-sheng. Engineering College Chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 2003.
- [8] 刘世念,苏伟,魏增福,等.热喷涂防腐涂层在大气环境中的应用[J].装备环境工程,2013,10(6):72—76.
LIU Shi-nian, SU Wei, WEI Zeng-wei, et al. Application of Corrosion Resistant Coating of Thermal Spraying in the Atmospheric Environment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(6): 72—76.
- [9] 张勇,丁文勇,陈跃良,等.有机涂层暴晒与加速试验对比研究[J].装备环境工程,2013,10(2):14—17.
ZHANG Yong, DING Wen-yong, CHEN Yue-liang, et al. Comparison Study on Outdoor Exposure and Accelerated Tests of Organic Coating[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(2): 14—17.
- [10] 孙世安,费逸伟,王协旗,等.涂料抗老化技术研究[J].表面技术,2005,34(50):56—58.
SUN Shi-an, FEI Yi-wei, WANG Xie-qi, et al. Study on Anti-aging Technique of Paint[J]. Surface Technology, 2005, 34(5): 54—58.
- [11] 张燕,李颖,奚愚生,等.海洋大气环境下高耐候性涂层体系的研究[J].装备环境工程,2012,9(4):74—78.
ZHANG Yan, LI Ying, XI Yu-sheng, et al. Development of Corrosion Preventive Coating for Marine Atmosphere[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(4): 74—78.
- [12] NGUYEN T, HUBBARD J B, POMMERSHEI J M. Unified Model for the Degradation of Organic Coatings on Steel in a

- Neutral Electrolyte[J]. J C T, 1996, 68(855): 45.
- [13] 徐永祥, 严川伟, 丁杰, 等. 水汽在涂层中的扩散传输行为[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(S1): 493—496.
XU Yong-xiang, YAN Chuan-wei, DING Jie, et al. Permeation Behavior of Water Vapour in Organic Coating of Alkyd of Alkyd and Polyurethane[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2001, 13(S1): 493—496.
- [14] 徐永祥, 严川伟, 丁杰, 等. 紫外光对涂层的老化作用[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(3): 168—173.
XU Yong-xiang, YAN Chuan-wei, DING Jie, et al. Uv Photo-Degradation of Coatings[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2004, 24(3): 168—173.
- [15] 汪学华. 自然环境试验技术[M]. 北京: 航空工业出版社, 2003.
WANG Xue-hua. Natural Environmental Test Technology[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2003.
- [16] 穆山, 李军念, 王玲, 等. 海洋大气环境金属防护涂层技术与工艺研究[J]. 装备环境工程, 2012, 9(1): 81—84.
MU Shan, LI Jun-nian, WANG Ling, et al. Corrosion Protection Coating Technologies of Metal in Marine Atmosphere[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(1): 81—84.
- [17] 苏艳, 舒畅, 罗来正, 等. 航空有机涂层的老化失效规律和电化学表征[J]. 表面技术, 2011, 40(6): 18—22.
SU Yan, SHU Chang, LUO Lai-zheng, et al. Weathering Mechanism and Electrochemical Characterization of Aircraft Coating[J]. Surface Technology, 2011, 40(6): 18—22.
- [18] 房振乾, 陈群志, 董兵, 等. 飞机结构表面涂层体系改进研究[J]. 装备环境工程, 2013, 10(5): 102—107.
FANG Zhen-qian, CHEN Qun-zhi, DONG Bing, et al. Improvement of Aircraft Structure Surface Coating System[J]. Equipment Environmental Engineering, 2013, 10(5): 102—107.
- [19] CHARMEAU J Y, KIENTZ E. Adhesion of Latex films Influence of Surfactants[J]. Prog Org Coat, 1996, 27: 87.
- [20] REK V. Ageing of Solid Polyester-based Polyurethane[J]. J Elastouler Plastest, 1984, 16(3): 256—264.
- [21] REK V, BRAVAR M. Mechanical and Structural Studies of Photodegrade & Stah[J]. J Elastouler Plastest, 1989, 24(4): 399—411.

(上接第41页)

- 信息技术, 2013(13): 140—143.
TANG Qiao-zhi. Simulation and Analysis of MSK Communication System Based on System View[J]. Information Technology, 2013(13): 140—143.
- [9] 钱者凤, 刘明, 杨文举. 基于数字正交方式实现的一种GMSK调制[J]. 信息技术, 2014(11): 171—174.
QIAN Zhe-feng, LIU Ming, YANG Wen-ju. A GMSK Modulation Based on Digital Quadrature Method[J]. Information Technology, 2014(11): 171—174.
- [10] 曾宪伟, 张荫, 陆生礼. 一种GMSK解调方案的研究与实现[J]. 电子器件, 2002(4): 397—401.
ZENG Xian-wei, ZHANG Meng, LU Sheng-li. The Research and Realization of A GMSK Demodulation Scheme[J]. Journal of Electron Devices, 2002(4): 397—401.
- [11] 宋文武, 丁志尧, 张凯, 等. 短波通信系统阻塞干扰控制方法研究[J]. 装备环境工程, 2010, 7(2): 68—70.
SONG Wen-wu, DING Zhi-yao, ZHANG Kai, et al. Study of Controlling of Barrage Jamming of Shortwave Communication System[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(2): 68—70.
- [12] 曹艳宾, 武占成, 孙永卫. 系统电子设备间电磁干扰诊断方法的研究[J]. 装备环境工程, 2011, 8(5): 1—4.
CAO Yan-bin, WU Zhan-cheng, SUN Yong-wei. Research on Diagnosis Method of Electromagnetic Interference among System's Electronic Devices[J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(5): 1—4.
- [13] 向振宇, 谭志良. 天线耦合干扰对系统电磁效应的电磁拓扑分析[J]. 装备环境工程, 2010, 7(5): 111—114.
XIANG Zhen-yu, TAN Zhi-liang. Topological Analysis on Electromagnetic Model of Electronic System under Interference Coupled from Antenna[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(5): 111—114.
- [14] 郝发义, 邓开发. 基于网点形状的半色调全息防伪算法研究[J]. 包装工程, 2014, 35(9): 122—126.
HAO Fa-yi, DENG Kai-fa. Halftone Holographic Anti-counterfeiting Algorithm Based on Dot Shape[J]. packaging engineering, 2014, 35(9): 122—126.
- [15] 窦秀娟. 基于Simulink的跳频同步技术仿真平台设计与实现[D]. 成都: 电子科技大学, 2014.
DOU Xiu-juan. Design and Implementation of Simulation Platform for Frequency Hopping Synchronization Method Based on Simulink[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2014.
- [16] 卢虎, 史浩山, 李梅. 数字中频化扩频基带系统设计与实现[J]. 无线通信技术, 2008(2): 6—10.
LU Hu, SHI Hao-shan, LI Mei. The Integrated Design of Spread Spectrum Base-band System Based on Digital Intermediate Frequency Theoretic[J]. Wireless Communication Technology, 2008(2): 6—10.