

丙烯酸聚氨酯涂层的紫外老化行为

耿舒^{1,2)} 高瑾^{1,2)} 李晓刚^{1,2)} 赵泉林^{1,2)}

1) 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083 2) 北京市腐蚀、磨蚀与表面技术重点实验室, 北京 100083

摘要 针对丙烯酸聚氨酯防腐涂层进行紫外加速老化实验, 采用光泽度、色差检测以及 SEM、FTIR 分析, 结合交流阻抗谱法(EIS), 研究丙烯酸聚氨酯涂层的紫外老化行为. 结果表明: 用光泽度表征涂层光降解程度更灵敏; 由接触角及色差等变化规律可将丙烯酸聚氨酯涂层紫外老化分为前期(慢速光老化)、中期(快速光老化)和后期(慢速光老化)三阶段. 对涂层进行表面化学分析认为丙烯酸聚氨酯的紫外光降解主要是 O—CH 键及 C—N 键断裂导致的; 涂层表面形貌和性能与 EIS 结果对比分析显示丙烯酸聚氨酯涂层发生明显降解之前防护性能已经明显下降.

关键词 涂层; 丙烯酸聚氨酯; 加速老化; 紫外荧光; 失效

分类号 TG174.46; O632.52

Aging behaviors of acrylic polyurethane coatings during UV irradiation

GENG Shu^{1,2)}, GAO Jin^{1,2)}, LI Xiao-gang^{1,2)}, ZHAO Quan-lin^{1,2)}

1) School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China

2) Beijing Key Laboratory for Corrosion, Erosion and Surface Technology, Beijing 100083

ABSTRACT UV accelerated ageing was performed on acrylic polyurethane anticorrosive coatings. gloss and color difference testing, SEM and FTIR analysis incorporated with EIS were used to analyze their photoaging behavior. The results indicate that the photoaging of acrylic polyurethane coatings can be sensitively detected by gloss measurement; on the basis of contact angle and color difference, there are three processes during the photoaging of acrylic polyurethane, i. e. prophase (slow photoaging), metaphase (quick photoaging) and anaphase (slow photoaging). The chemical changes of the coatings show that UV irradiation causes the breaking of O—CH and C—N bands, which is considered the main reason of acrylic polyurethane photodegradation. Compared the results of surface analysis with those of EIS, it can be found that the corrosion resistance of acrylic polyurethane has declined obviously before visible photodegradation.

KEY WORDS coatings; acrylic polyurethane; accelerated ageing; UV fluorescence; failure

丙烯酸聚氨酯涂层由于兼有聚氨酯优异的防腐蚀性能和丙烯酸树脂的耐候性而被广泛使用, 但是西部高原地区强烈的太阳辐射使丙烯酸聚氨酯涂层迅速老化. 因此, 研究强紫外线对丙烯酸聚氨酯涂层的老化规律的影响显得尤为重要.

自然气候曝晒实验可以较为真实地反映涂层的老化情况, 但对于涂层抗老化性的评价与研究存在

着实验周期过长的的问题, 因此室内加速老化实验被广泛采用. 研究者通过模拟户外气候, 并强化一种或几种影响因素, 从而在较短的时间内获得材料的老化数据, 预测材料的寿命. 针对西部高原地区紫外线强的气候特点, 本实验采用紫外加速老化循环实验的方法对丙烯酸聚氨酯涂层进行老化实验, 设置紫外/冷凝的老化模式来模拟西部高原的气候

收稿日期: 2008-05-15

基金项目: 科技部国家科技基础条件平台建设资助项目(No. 2005DKA10400)

作者简介: 耿舒(1983—), 女, 硕士研究生; 高瑾(1963—), 女, 研究员, 硕士生导师, E-mail: g_jin@163.com

特点.

目前针对丙烯酸聚氨酯涂层光降解规律的研究, 主要采用光泽度等表观性能测试及傅里叶红外技术, 通过测试涂层电化学性能及官能团变化研究其老化历程^[1-4]. 有机涂层经紫外光照射后, 会改变表面的物理及化学性能^[5-6]. 本文采用 SEM 技术跟踪丙烯酸聚氨酯紫外加速实验过程中的微观形貌变化, 利用 EDS 及 FTIR 技术对有机涂层表面元素及官能团变化进行分析, 采用接触角技术测试涂层接触角的变化, 再根据 Fowkes 及 Young-Dupré 方程式^[7]计算涂层表面能, 由此得出涂层表面的极性变化, 综合得出丙烯酸聚氨酯涂层在荧光紫外加速实验中的老化规律. 将丙烯酸聚氨酯的降解规律与 EIS 实验结果对比, 分析涂层光降解对其防护性能的影响.

1 实验方法

1.1 涂膜制备

本实验选取 100 mm×75 mm×1 mm 的普通碳钢板为基材, 按照 GB1727-92 标准制样, 涂刷丙烯酸聚氨酯面漆/环氧底漆涂层体系, 涂层厚度为 30±5 μm.

1.2 紫外加速实验

采用 UV2000 荧光紫外老化仪(美国 ATLAS), 实验参数为: UVB 灯管, 波长为 313 nm, 辐照度 0.55 W·m⁻²; 8 h 紫外光暴露(60±3 °C)+4 h 冷凝(50±3 °C). 本实验以 1 周紫外/冷凝循环为一个实验周期, 共 8 次循环. 在各周期取出样板进行性能检测.

1.3 主要性能测试

光泽度和色度测试仪器: XGP 系列便携式镜向光泽度计, 美国 Gretag Macbeth 制造的色度计(Color-Eye XTH). 接触角测试仪(德国视频光学 OCA15)选用水及甲酰胺作为测试试剂.

FTIR 测试: 采用美国 Spectrum GX FT-IR 仪器检测有机涂层老化不同时间后的基团变化. 测试条件为: 采用镜面反射附件和 DTGS 检测器, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描范围为 500~3 550 cm⁻¹, 累加扫描次数为 32 次.

交流阻抗谱(EIS)测试: 采用普林斯顿公司生产的 2273 电化学测试系统. 测试频率范围为 10⁵~10⁻² Hz, 正弦波信号的振幅为 20 mV. 测试采用三电极体系, 以金属铂丝为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 试样为工作电极, 测试的工作面积为 7 cm², 电解质溶液为 3.5% NaCl 溶液.

2 结果和讨论

2.1 涂层微观形貌及表面元素分析

图 1 展示的是紫外加速老化实验不同周期后, 丙烯酸聚氨酯涂层表面微观形貌的变化.

由图 1 可见: 未老化涂膜表面光滑平整, 几乎没有可见孔洞; 老化 7 d 涂层没有出现明显破损, 只是表面出现了少量小孔洞, 同时漆膜有轻微起泡的迹象, 平整度下降; 老化 14 d 后涂层出现明显的起泡现象, 起泡区的漆膜已经破损, 涂层颜料的可见度增加, 表明表面膜减薄, 同时孔洞数量增多, 孔径增大, 涂层表面粗糙度增加; 老化 28 d 后可以明显看到外露的颜料颗粒, 这些颜料通过残留的基料粘接在一起, 漆表面相当粗糙, 漆膜破损严重, 孔洞尺寸可达到几微米, 涂层的屏蔽作用基本丧失; 之后涂层形貌没有大的改变, 只是起到粘接作用的基料更少了, 老化 56 d 涂层中的颜料已经完全暴露于涂层表面.

用 EDS 测试涂层中氧、碳元素含量随老化时间的变化曲线见图 2.

从图 2 可见涂层中碳含量始终处于下降趋势, 这与涂层表面基料的丧失规律相一致. 老化前 14 d, 由于光辐射导致涂层树脂化学键断裂, 生成大量自由基, 这些自由基可以迅速地与氧结合发生光氧化反应, 导致涂层中氧含量大幅度增加, 随着涂层发生紫外降解, 老化到 28 d(见图 1(d)), 颜料表面覆盖的涂膜发生严重降解, 从涂层中流失; 之后主要是颜料颗粒间残留的树脂继续降解, 氧含量趋于稳定, 由于树脂嵌于颜料空隙间, 降解速度明显减缓, 因此碳含量的下降也趋于平缓.

2.2 光泽度及色差分析

图 3 所示为丙烯酸聚氨酯涂层荧光紫外加速老化不同周期失光率随时间变化曲线, 参照国标 GB/T 1766-1995^[8], 可将紫外老化分为三个阶段: 前期阶段(老化前 4 d)失光率升幅不大, 老化 4 d 达到 20%左右, 失光 2 等级; 中期阶段(老化 4~7 d)试样失光率迅速上升至 69%, 达到失光 4 等级; 末期失光率达到稳定, 此时涂层完全失光. 结合涂层的 SEM 照片, 产生这种现象的主要原因是前期阶段涂层光老化轻微, 光泽度的变化主要是涂层中残留溶剂的挥发及实验中温度变化(光照阶段 60 °C, 冷凝阶段 50 °C), 导致涂层表面平整度下降, 失光率增加; 随着辐照时间延长, 树脂降解加剧, 涂层表面膜发生破坏, 丙烯酸聚氨酯基料逐渐丧失, 失光率开始大幅上升; 最终涂层基料严重流失, 留下颜料粒子, 使表面变得粗糙, 而呈现失光现象.

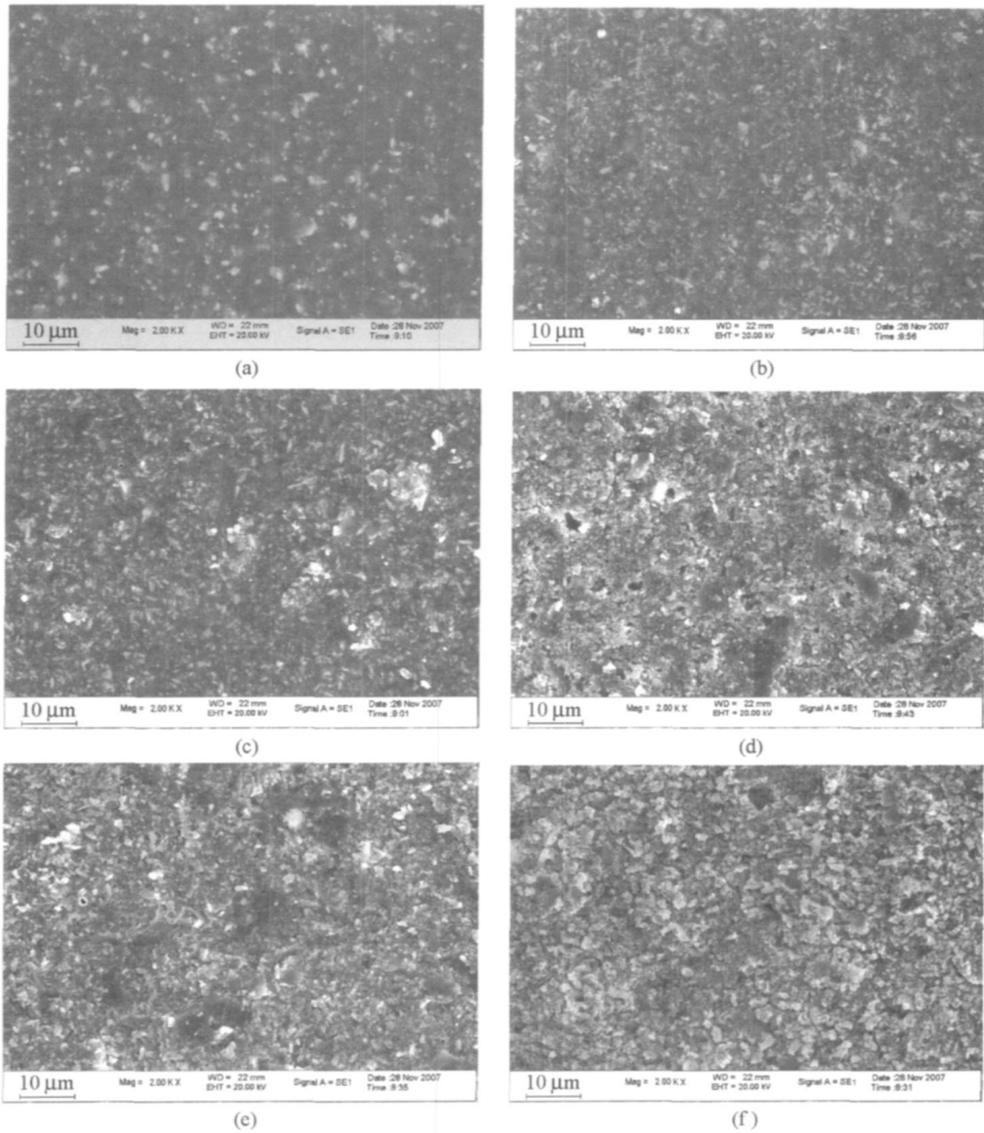


图 1 丙烯酸聚氨酯室内加速不同周期涂层的 SEM 形貌. (a) 未老化; (b) 老化 7 d; (c) 老化 14 d; (d) 老化 28 d; (e) 老化 42 d; (f) 老化 56 d

Fig 1 SEM micrographs of acrylic polyurethane coatings in different indoor aging cycles: (a) not aging; (b) aging 7 d; (c) aging 14 d; (d) aging 28 d; (e) aging 42 d; (f) aging 56 d

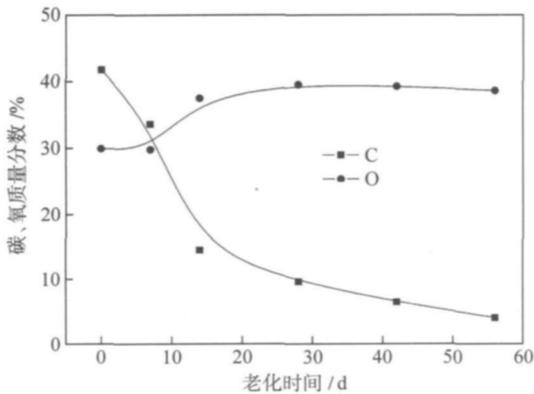


图 2 氧及碳含量随老化时间的变化曲线

Fig. 2 Change of oxygen and carbon contents with aging time

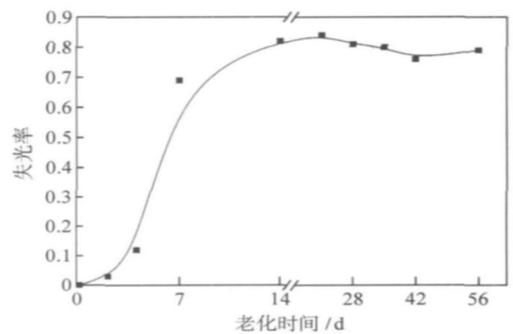


图 3 紫外老化不同周期失光率曲线

Fig 3 Losing gloss rate in different UV aging cycles

图 4 表示丙烯酸聚氨酯涂层荧光紫外加速老化色差值随时间变化曲线。根据 GB/T 1766—1995^[8] 对比发现, 色差值与失光率变化趋势相似, 也可分为三个阶段: 前期阶段(老化前 7 d)涂层变色缓慢, 色差值为 0.74, 变色等级为 0; 中期阶段(老化 7~28 d)涂层色差值迅速上升, 至实验 28 d 已经达到 3 等级; 此后涂层色差值在此范围内发生一定程度的波动。结合涂层 SEM 照片(见图 1)可见: 老化前 7 d 涂膜完整, 色泽的变化主要是涂层表面光降解生成发色基团引起的; 中期阶段涂膜出现大量破损, 颜料粒子外露, 导致涂层表面色差值大幅上升; 老化 28 d 后, 主要是颜料颗粒间树脂的降解, 降解速度缓慢, 色差值稳定。

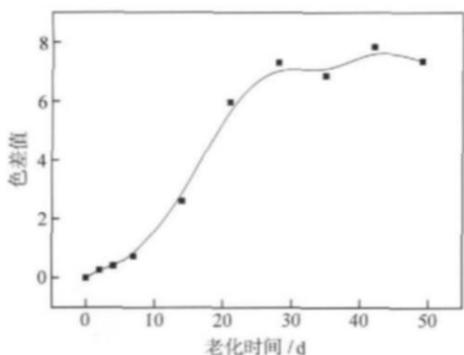


图 4 紫外老化色差值随老化时间变化曲线

Fig. 4 Off-color rate in different UV aging cycles

对比紫外加速实验中丙烯酸聚氨酯涂层的颜色及光泽度变化可以看出, 涂层失光率曲线的加速阶段比色差曲线的加速阶段提早发生。到老化后期, 涂层失光率比色差曲线更早地进入稳定阶段。对丙烯酸聚氨酯涂层进行的氙灯老化实验, 也得出相同结论^[9]。

上述实验结果表明, 与 SEM、色差值相比, 光泽度值能更敏感的反映涂层老化过程。

2.3 接触角分析

涂层接触角随老化时间的变化曲线如图 5 所示, 可以看出加速老化实验前 7 d 涂层表面接触角略有下降。由涂层微观照片可知此阶段涂层表面仍可看作是光滑的理想表面。

Fowkes 提出固体表面自由能 γ 包括极性分量 γ^p 及色散分量 γ^d , 其关系如下式^[10] 所示:

$$W_{SL}^a = \gamma_L (1 + \cos \theta) \quad (1)$$

$$W_{SL}^a = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2} \quad (2)$$

式中, γ 、 γ^d 和 γ^p 分别为表面自由能、色散及极性分量, S、L 分别表示固体、液体, θ 为接触角, W_{SL}^a 为黏附功。

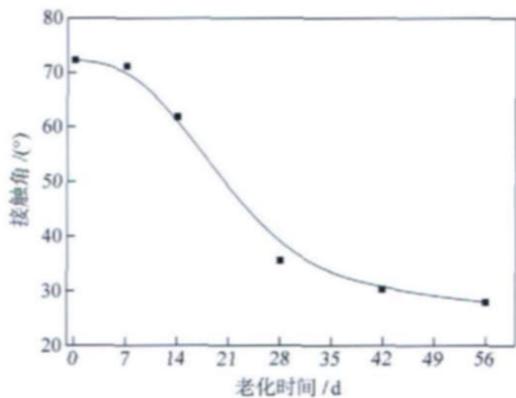


图 5 紫外老化接触角随老化时间变化曲线

Fig. 5 Change of contact angle with UV aging time

将测得的涂层接触角代入式(1)和(2), 计算涂层表面能, 见表 1。

表 1 丙烯酸聚氨酯涂层的表面自由能

Table 1 Surface free energy of acrylic polyurethane coatings

老化时间/d	表面自由能/ (mJ·m ⁻²)	色散分量/ (mJ·m ⁻²)	极性分量/ (mJ·m ⁻²)
0	29.11	6.62	22.49
7	33.74	7.67	26.07

计算结果显示涂层老化 7 d 后表面能极性分量增加, 表明丙烯酸聚氨酯涂层表面发生光氧化反应, 生成极性基团。同时涂层表面能色散分量也有所增加, 说明紫外线辐射导致涂层中树脂发生断键的同时, 也发生交联反应, 使得涂层表面密度增加。随着老化时间延长, 涂层表面粗糙度增加, 甚至出现明显破损(如图 1(d)~1(f)), 为液体的渗入提供了便捷“通道”, 此时接触角的变化是涂层表面极性变化与表面形貌变化共同作用的结果, 因此接触角不再符合 Young 公式^[7]。

2.4 FTIR 分析

由涂层元素分析及表面能变化可以看出, 老化过程中涂层表面化学性能发生了变化, FTIR 谱图(见图 6)展现了老化过程中涂层官能团的变化情况。

由图 6 可见, 与未老化涂层相比, 紫外老化后, 3 150 cm⁻¹ 逐渐增强, 表明光老化过程产生了一OH; 1 734, 1 688 和 1 633 cm⁻¹ 处 C=O 吸收峰逐渐减弱, 实验 14 d 以后 C=O 吸收峰消失; 1 524 cm⁻¹ 及 1 230 cm⁻¹ 峰减弱至消失, 表明 O—CH 及 C—N 发生断裂; 1 180~1 071 cm⁻¹ 峰强减弱、峰面积减小, 尤其是实验 14 d 以后试样变化明显, 表明聚合物降解严重。

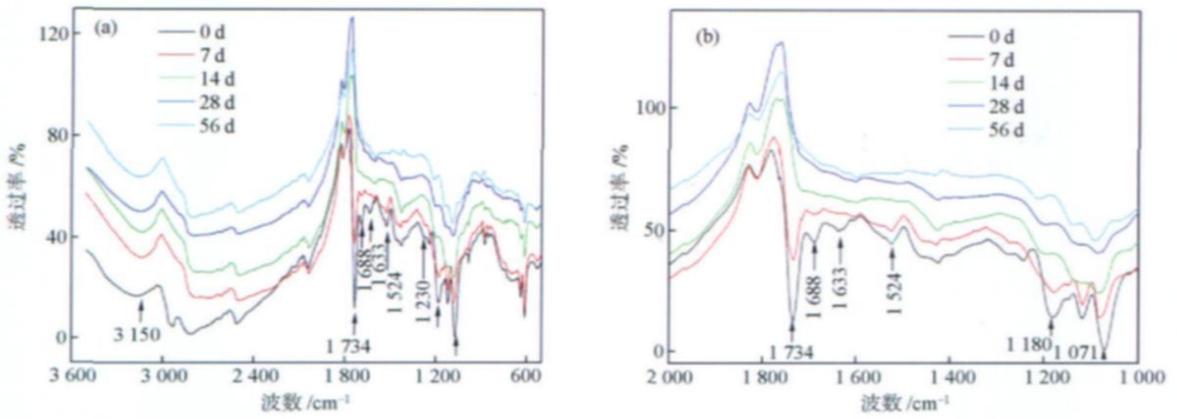


图 6 不同老化时间涂层表面 FTIR 谱图. (a) 3300 ~ 600 cm⁻¹; (b) 2000 ~ 1000 cm⁻¹

Fig. 6 FT-IR spectra of coating surface in different aging time periods; (a) 3300 ~ 600 cm⁻¹; (b) 2000 ~ 1000 cm⁻¹

目前国内外学者对丙烯酸聚氨酯紫外线降解机理研究较多^[1,4,9],考虑其中所含典型化学键 C-N、C-H 和 C-O 离解能依次为 120 ~ 300 kJ·mol⁻¹、314 ~ 335 kJ·mol⁻¹及 462 kJ·mol⁻¹,而本实验中光

源强度为 382 kJ·mol⁻¹,可见丙烯酸聚氨酯的紫外降解机理是 C-N 及 C-O 键断裂,结合 FTIR、EDS 及接触角的测试结果,认为其紫外老化符合图 7 所示的机理.

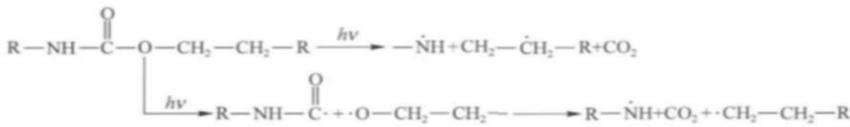


图 7 丙烯酸聚氨酯紫外光降解机理

Fig. 7 Photo-oxidative degradation mechanism of acrylic polyurethane

2.5 EIS分析

交流阻抗谱法能很好地表征涂层的防护性能.

老化不同时间丙烯酸聚氨酯涂层浸泡 15 d 的 Nyquist 及 Bode 图分别如图 8 和图 9 所示.

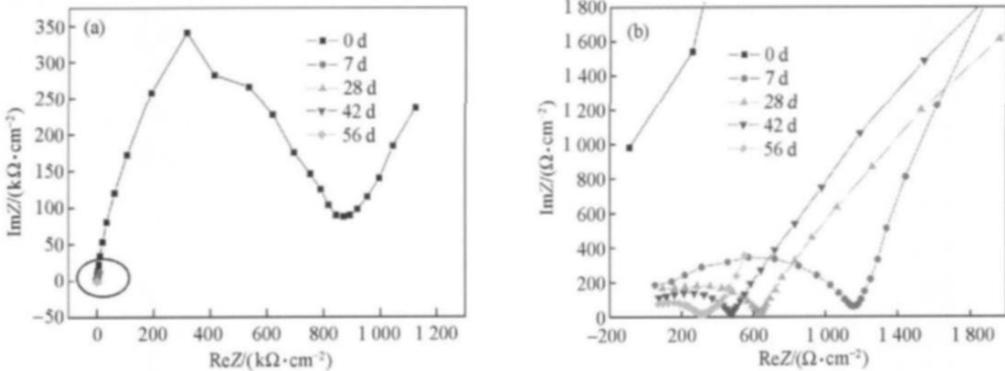


图 8 老化不同时间涂层的 Nyquist 图谱. (b)为(a)的局部放大

Fig. 8 Nyquist-modulus plots of coatings after different aging time periods; (b) is the detail with an enlarged scale of (a)

由图 8 可见,此时未老化涂层与各老化周期涂层均呈现为一个时间常数且在低频端出现了扩散阻抗特征的阻抗谱,说明已经进入了涂层浸泡后期,此时反应速度是由涂层中的扩散速度和涂层/金属界面间的扩散速度共同控制.对比发现在高频端,未老化涂层的容抗弧半径远大于老化后涂层,且随着老化时间的延长,容抗弧半径减小,见图 8(b),表明

涂层光老化后对基体金属的防护性能也随之下降.由 Bode 图也可以得出相同的结果:随着老化时间的延长,平台越来越低,且向高频区移动,表明涂层阻抗值降低,抗渗性能下降.

对比涂层表观性能测试结果,发现与未老化涂层相比,老化 7 d 涂层的表面微观形貌及各项性能指标并未发生明显改变,但对基体金属的防护性能

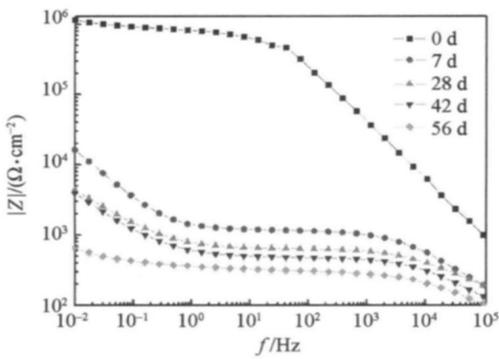


图9 老化不同时间涂层的 Bode 图谱

Fig. 9 Bode-modulus plots of coatings after different aging time periods

却发生了大幅下降,基本丧失;而之后涂层表面的加剧降解并没有引起其防护性能的剧烈变化,与老化56 d涂层的相比,防护性能变化不大.由此可以看出,在丙烯酸聚氨酯涂层发生明显的老化降解之前,其防护性能已经明显下降.

3 结论

(1) 丙烯酸聚氨酯在紫外加速实验中的降解规律呈现出三阶段的特点:前期阶段(慢速光老化),接触角、色差等性能评价指标都呈轻微变化;中期阶段(快速光老化),由于前阶段的光氧化产物在涂层表面聚集,导致涂层对紫外光的强吸收,使得涂层光降解迅速,上述性能指标发生剧烈变化,涂层防护性能迅速下降;后期阶段(减缓光老化),基料已严重流失,表面可降解树脂极少,光氧化反应很弱,各指标变化平缓.

(2) 光泽度变化能够较灵敏地反映丙烯酸聚氨酯涂层的紫外老化过程.

(3) EIS 实验结果与其他测试结果对比分析表明,在丙烯酸聚氨酯涂层表观性能发生明显的改变

之前,其防护性能已经明显下降.

参 考 文 献

- [1] Fraticova M, Simon P, Schwarzer P, et al. Residual stability of polyurethane automotive coatings measured by chemiluminescence and equivalence of Xenotest and Solisi ageing tests. *Polym Degrad Stab*, 2006, 91: 94
- [2] Yang L X, Li X G, Zhang S P. Aging course of acrylic polyurethane coating exposed in representative atmosphere of our country. *Environ Technol*, 2006, 24(6): 19
(杨丽霞, 李晓刚, 张三平. 丙烯酸聚氨酯涂层在我国典型大气环境下的老化历程. *环境科学*, 2006, 24(6): 19)
- [3] Perrin F X, Irigoyen M, Aragon E, et al. Artificial aging of acrylurethane and alkyd paints; a micro-ATR spectroscopic study. *Polym Degrad Stab*, 2000, 70: 469
- [4] Irigoyen M, Aragon E, Perrin F X, et al. Effect of UV aging on electrochemical behavior of an anticorrosion paint. *Prog Org Coat*, 2007, 59: 259
- [5] Monney L, Behli R, Vebrel J, et al. Photochemical degradation study of an epoxy material by IR-ATR spectroscopy. *Polym Degrad Stab*, 1998, 62: 353
- [6] Perrin F X, Irigoyen M, Aragon E, et al. Evaluation of accelerated weathering tests for three paint systems: a comparative study of their aging behavior. *Polym Degrad Stab*, 2001, 72: 115
- [7] Wu S. *Journal of Polymer Science, Part C: Polymer Symposia*. NY: Interscience, 1971: 19
- [8] Li Y M. *GB/T1766—1995 Paint and Varnish-rating Schemes of Degradation of Coats*. Beijing: China Standards Press, 1995
(李艳明. GB/T1766—1995 色漆和清漆涂层老化的评级方法. 北京: 中国标准出版社, 1995)
- [9] Wang L, Gao J, Li X G, et al. Effect of photo-radiation on anti-corrosion and protection performance of acrylic polyurethane coating. *J Univ Sci Technol Beijing*, 2008, 30(2): 155
(王玲, 高瑾, 李晓刚, 等. 光辐射对丙烯酸聚氨酯涂层防腐保护性能的影响. *北京科技大学学报*, 2008, 30(2): 155)
- [10] He C L, Deng J G, Zhang Y S. The aging and degradation of polyurethane materials. *Polyurethane Ind*, 2002, 17(3): 1
(贺传兰, 邓建国, 张银生. 聚氨酯材料的老化降解. *聚氨酯工业*, 2002, 17(3): 1)