

醇酸体系和聚氨酯体系人工老化测试分析

耿刚强¹, 刘攀¹, 李春轩², 彭晓春¹, 刘胜林

1

(1. 长安大学材料科学与工程学院, 西安 710064; 2. 陕西通宇公路研究所有限公司, 西安 710064)

摘要: 涂料在自然曝晒的条件下进行老化, 需要很长的时间, 不能快速了解其老化失效机理, 采用人工紫外 - 喷淋的加速老化试验对醇酸体系和聚氨酯体系进行加速老化, 利用 SEM、光泽度仪和 FT-IR 对老化的涂层进行分析表征。结果表明, 两种体系的老化失效机理是不同的, 醇酸体系使用寿命低于聚氨酯体系的主要原因是其耐水能力较弱, 若能提高其耐水能力, 醇酸体系的使用范围将会扩大。

关键词: 人工加速老化; 醇酸磁漆; 聚氨酯面漆; 表面分析

为了保护公路钢桥不受腐蚀, 延长桥梁使用寿命, 国内外常采用涂料进行防腐蚀保护, 从最早的单一涂料防腐到现在的重防腐涂装体系, 涂料用于金属防腐蚀已有数百年的历史 [1-2]。我国的公路桥梁在早期的涂装中一般采用的是醇酸涂装体系, 如南京长江大桥 (1968 年) 和江西九江长江大桥 (1993 年) 的钢结构外表面采用的是醇酸红丹防锈漆 + 灰铝锌醇酸磁漆的涂装体系, 至今也有部分桥梁仍采用这种涂装方式。随着涂料树脂的发展, 聚氨酯涂料开始大面积使用, 如厦门海沧大桥 (1999 年) 和宜昌长江大桥 (2001 年) 钢箱梁外表面采用的是无机富锌底漆 + 环氧云铁中间漆 + 聚氨酯面漆的涂装体系 [3-6]。这两种涂装体系在桥梁的防腐保护中都起到了重要的作用, 但醇酸体系的寿命一般为 2 ~ 3 年, 聚氨酯体系寿命一般为 5 ~ 8 年, 为了找出两者寿命差距的原因, 本文在室内对这两种体系进行了人工加速老化试验, 对老化降解阶段所发生的物理和化学变化进行了研究与探讨, 尝试找出两种体系老化失效的机理。

1 试验材料及方法

(1) 原材料: 天津灯塔涂料有限公司的红丹酚醛底漆、灰铝锌醇酸磁漆、无机富锌底漆、灰云铁环氧中间漆和聚氨酯面漆。(2) 样板的制取方法: 选取 Q235 低碳钢作为底板, 导热性和耐腐性性能好, 尺寸为 70 mm × 150 mm × (1.2 ~ 1.5) mm, 涂刷前进行表面处理, 用喷砂机喷砂到 Sa 3.0 级, 然后按《漆膜一般制备法》(GB/T1727—1992) 涂刷底漆、中间漆、面漆制成样板。两种涂装体系为红丹酚醛底漆 + 灰铝锌醇酸磁漆和无机富锌底漆 + 灰云铁环氧中间层 + 聚氨酯面漆, 涂刷空气相对湿度为 60%, 环境温度为 25℃。(3) 漆膜检验: 每道漆膜实干后, 用测厚仪测量干膜厚度, 涂装完毕后, 测试漆膜总厚度。漆膜总厚度控制在 150 ~ 200 μm 范围内, 面漆厚度为 60 ~ 80 μm。采用目测检验涂膜外观, 表面需光滑、平整、颜色均匀一致。(4) 样板的老化试验: 采用自制的老化实验箱按 GB/T 14522—1993《机械工业产品用塑料、涂料、橡胶材料人工气候加速试验方法》进行老化试验, 光源为波长 253 nm 的紫外灯管, 辐射度为 0.35 W/m²; 相对湿度为 65%, 紫外光照时间 4 h, 喷淋 0.5 h, 冷却 3.5 h, 每个循环为 1 个周期, 进行 2 200 h 的试验, 并在不同周期间隔取出各周期的样板进行涂膜性能评定。(5) 性能表征: 用 MN 型镜向光泽仪按照 GB/T 9754—1988 标准检测涂层在曝晒前后光泽的变化, 并计算有机涂层的失光率。涂层测厚仪 (TT220) 测试涂层厚度。用电子天平 (DS400S) 按照 HG—2—16128 标准检测涂层人工老化后的吸水率。扫描电子显微镜 (VEGA TS5136XM) 分析涂层在老化过程中微观形貌的变化。傅里叶转换红外光谱仪 (EQU INOX-55) 分析涂层老化时有机基团的变化。

2 结果与讨论

2.1 两种面漆老化历程对比分析

随着涂层的老化，涂层体系的面漆逐渐变粗糙而失光。图 1 给出了两种面漆随辐照时间的延长，失光率的变化趋势图。

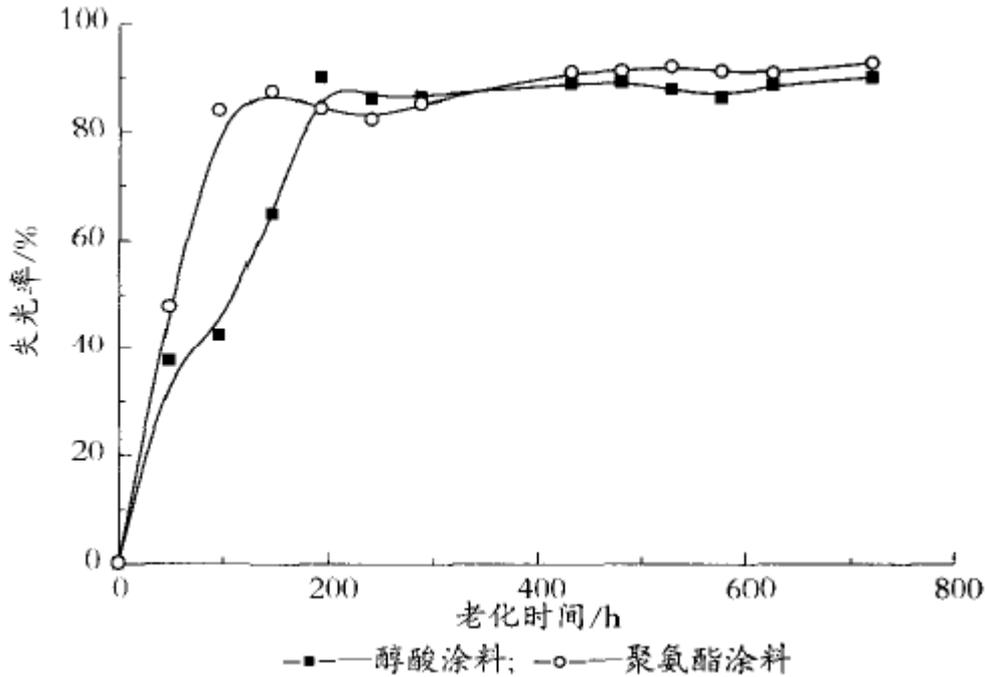


图 1 醇酸磁漆和聚氨酯面漆失光率随人工老化时间的变化趋势

在老化 0 ~ 200 h 之间，聚氨酯面漆失光率较醇酸磁漆增加要快，在 200 ~ 400 h 之间，醇酸磁漆失光率大于聚氨酯面漆，老化 400 ~ 800 h 时，两种面漆的失光率趋于一致，即醇酸磁漆的失光是逐步增加的，而聚氨酯面漆的失光是起伏变化的过程。按 GB/T1766—1997《色漆和清漆涂层老化的评级方法》进行老化评级，失光等级均达到 5 级。对整个失光过程进行曲线拟合，发现涂层失光率近似按照对数方程 $y = a(1 - \exp(-bt))$ ($t > 0$) 上升。醇酸面漆失光率的拟合曲线方程为 $y_a = 89.601(1 - \exp(-0.010ta))$ ，聚氨酯面漆失光率变化趋势的拟合曲线方程为 $y_p = 93.583(1 - \exp(-0.014tp))$ ，很显然，指数因子后者大于前者，即整体而言，聚氨酯面漆比醇酸磁漆失光趋势要快一些，通过相关性分析，可知拟合曲线和实际曲线之间的相关系数 $R^2 > 0.935$ ，拟合曲线结果是显著的。随着老化的进一步加强，涂层开始出现粉化、裂纹、起泡、生锈和剥落，见表 1 所示。

表 1 涂层老化的性能指标评级

体系	老化时间/h	粉化级	裂纹级	起泡级	生锈(斑)级	剥落级	综合级
醇酸	720	3	1(S1)	4(S3)	3(S3)	4(S1)	4
	1200	5	1(S2)	4(S4)	4(S4)	4(S1)	5
聚氨酯	720	2	1(S1)	3(S3)	3(S2)	3(S1)	3
	1200	5	1(S2)	4(S4)	4(S4)	4(S1)	5

初始评级均为 0 级，老化 720 h 时，醇酸磁漆粉化为 3 级，起泡密度达到了 4 级，锈蚀点也达到了 3 级，目测个数为 12 个，起泡点和锈蚀点的直径均在 0.5 mm 以内，综合评级为 4 级；而聚氨酯面漆粉化为 2 级，起泡密度为 3 级，锈蚀点虽然也为 3 级，但直径较醇酸磁漆要小的多，综合评级

为 3 级，在此阶段醇酸磁漆老化要比聚氨酯严重。当老化到 1 200 h 后，两者综合评级均达到 5 级，说明在此阶段聚氨酯老化较快，均出现少量细微裂纹，锈蚀点增加到 4 级，目测醇酸磁漆起泡点大约为 96 个，聚氨酯面漆大约为 70 个，直径均在 0.5 ~ 5 mm 以内，相对于 720 h 而言，起泡点的直径增大，这是由于涂层耐蚀性下降、渗透压增加。两种涂层剥落面积大约都在 1% ~ 3% 之间，达到 4 级。综合上述分析可知，醇酸磁漆和聚氨酯面漆在紫外 / 喷淋人工加速试验下发生老化的表现形态和破坏形式相一致，在老化 0 ~ 720 h 之间，聚氨酯面漆失光比醇酸磁漆要快，老化 720 h 以后，两种面漆均出现明显的宏观老化腐蚀现象，但醇酸体系比聚氨酯体系老化显得严重一些。从实验观察结果来看，涂层老化失效历程可用图 2 表示。

2.2 二种涂装体系吸水率对比

随着面漆失光率的增大，面层残留下稳定的颜料粒子，同时涂层中会产生大量的缺陷，如孔隙。伴随涂层孔隙的增多、长大，吸水基团增多，导致涂层的吸水率增加，见图 3。在 720 h 以前，醇酸磁漆吸水率增长比较快，720 ~ 1 200 h 之间，聚氨酯体系吸水率增长加快，1 200 h 以后聚氨酯体系吸水率增加速又开始慢于醇酸体系。综合比较，醇酸体系耐水性比聚氨酯体系差，这也是醇酸磁漆虽然失光慢，但整个体系起泡和锈蚀比聚氨酯体系严重的原因。

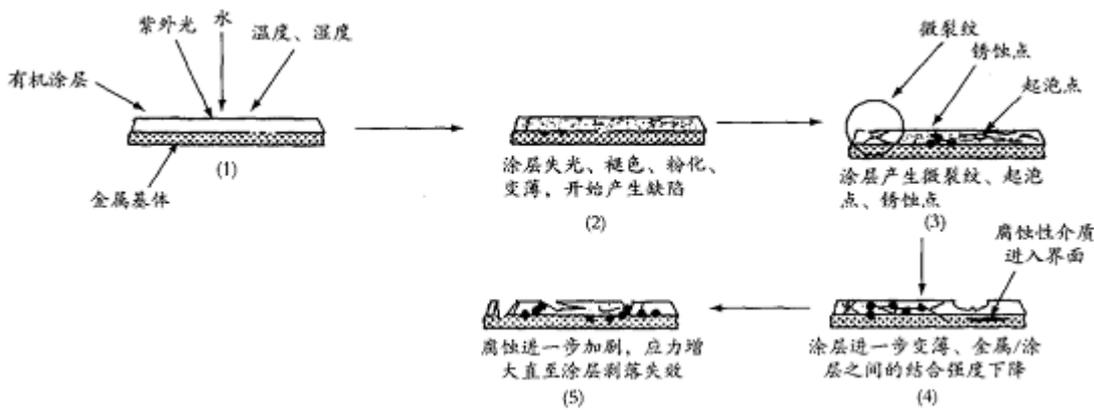


图 2 涂层老化失效示意图

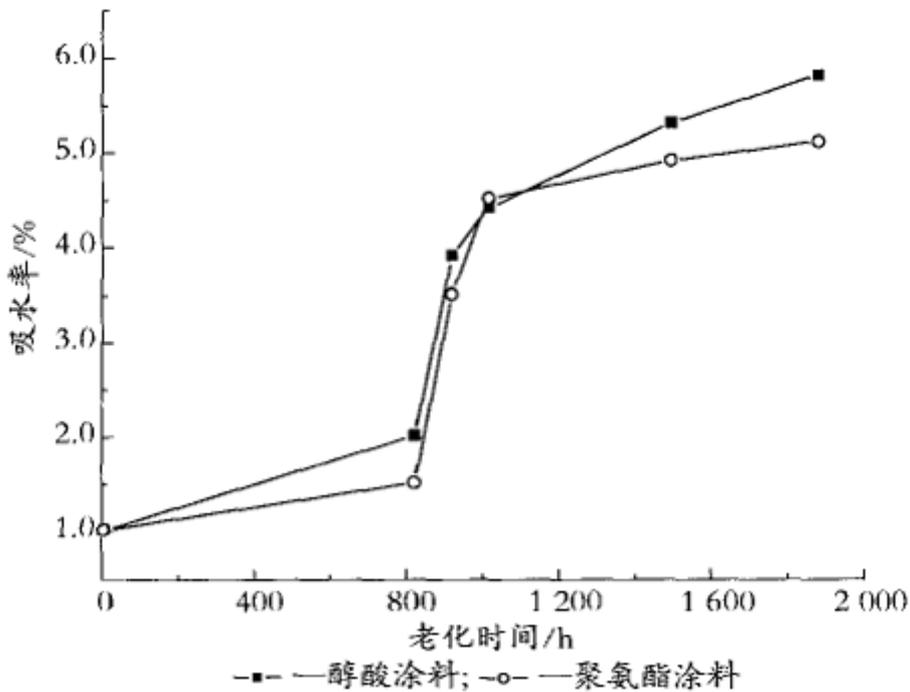


图 3 醇酸磁漆和聚氨酯面漆吸水率随人工老化时间的变化趋势

2.3 扫描电镜 (SEM) 测试分析结果

图 4 和图 5 分别给出了灰铝锌醇酸磁漆和聚氨酯面漆在不同辐照时间内 (0 h、720 h 和 1200 h) 的 SEM 图, 均放大 5000 倍, 从图中可以得出, 经人工老化加速试验 720 h 后, 涂层表面形貌发生了明显变化, 醇酸磁漆变化比聚氨酯面漆更加突出, 受紫外线的照射作用, 面漆出现老化腐蚀、高分子链断裂、缺陷、微孔和剥落等特征。老化 1200 h 后, 聚氨酯面漆老化开始加速, 在两种面漆表面均产生很多小颗粒, 即残留的颜料粒子, 孔隙率也进一步增大, 但醇酸磁漆面上还形成较大的团聚颗粒, 空隙深度较聚氨酯面漆要深, 两种涂层微观失效模式是不一致的。这些缺陷的出现, 将会导致涂层的致密性降低, 对介质的屏蔽能力降低。

2.4 红外光谱分析—傅里叶转换红外光谱 (FT-IR) 测试分析结果

为了进一步论证前面得出的结论, 对 2 种体系进行 FT-IR 分析。图 6 给出了不同老化阶段醇酸磁漆的 FT-IR 谱图, 在 $3500 \sim 3200 \text{ cm}^{-1}$ 之间出现的是 O—H 吸收峰; $2800 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 之间出现的是 C—H 吸收峰; 在 $1250 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 之间出现的是 C—O 吸收峰; $2000 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 之间为 CH_3 和 CH_2 的吸收峰。Irigoyen M, 等 [7] 认为醇酸涂层在紫外线作用下, 容易发生 Norrish type 断裂: $\text{R}_2-\text{CR}_2-\text{CR}_2-\text{CO}-\text{R}_1 \rightarrow \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 + \text{HR}_2\text{C}-\text{CO}-\text{R}_1$, 在老化过程中过氧基团通过重组和断裂分解为小分子产物, 如乙醛和甲酮。0 ~ 1200 h 人工老化期间, C—C、O—H、C—H 和 C—O 作为醇酸树脂的主要官能团, 出现衰减并且峰的宽度变窄, 说明部分官能团发生 Norrish type 断裂降解。

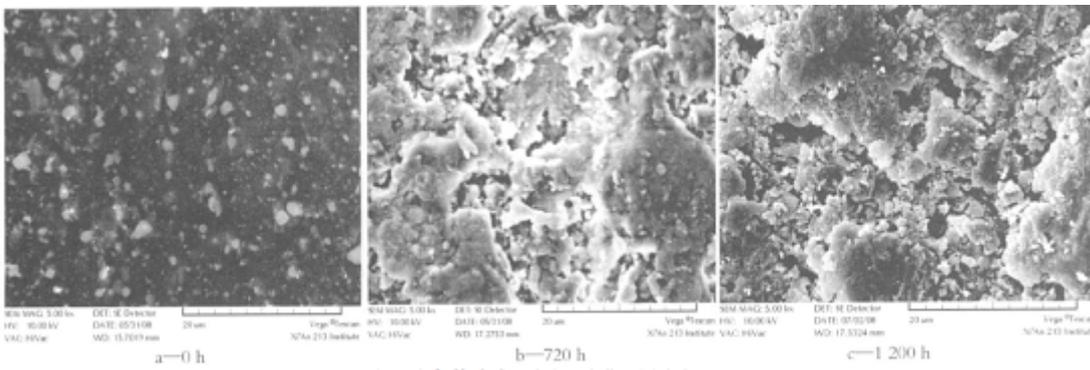


图 4 灰铝锌醇酸磁漆人工老化不同阶段 SEM

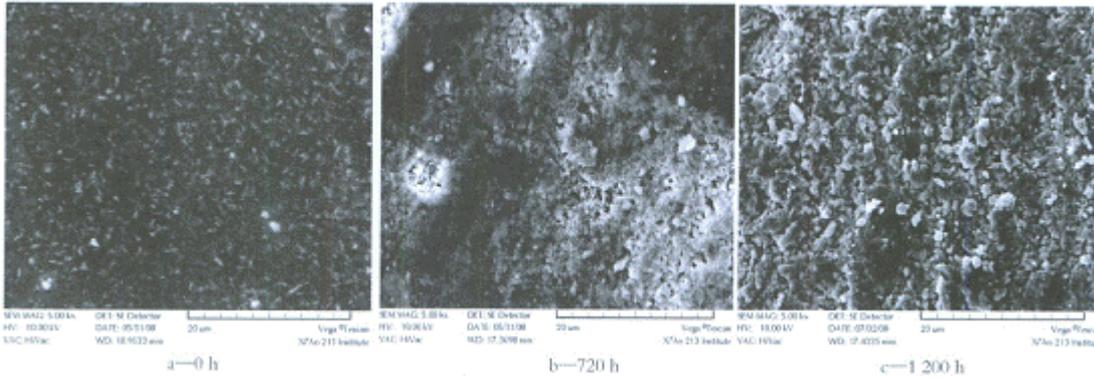


图 5 聚氨酯面漆人工老化不同阶段 SEM

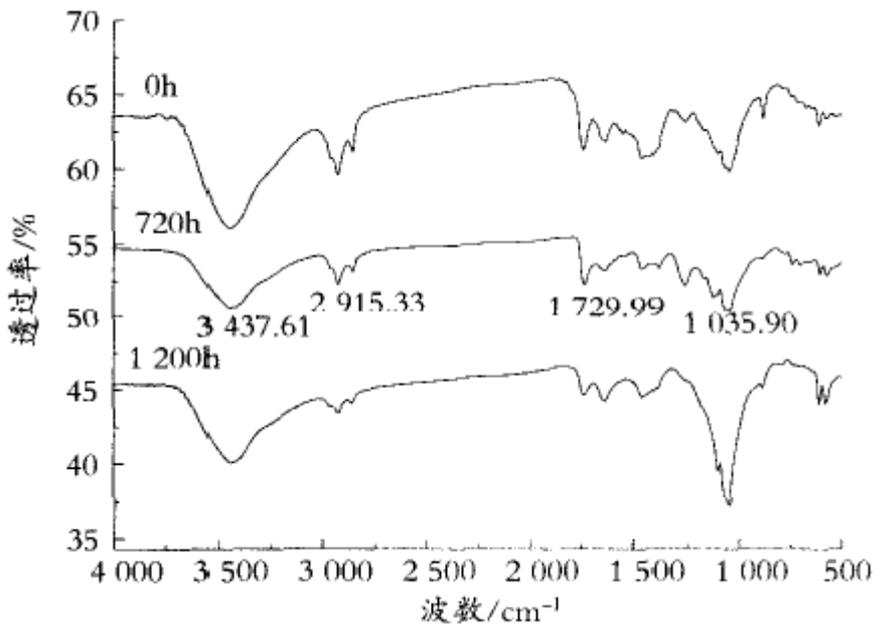


图 6 醇酸磁漆人工老化 0 h、720 h 和 1200 h 时 FT-IR 谱图

聚氨酯的结构式为 $\text{—R}'\text{OOC—NH—R—NH—COO—}$ ，如图 7 所示，在 $1750 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 之间是 —NH—COO— 、 N—H 和 C—N 的吸收峰；在 $1250 \sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ 之间出现的是 C—O 吸收峰； 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； 2275.74 cm^{-1} 是腈类峰 —NCO 的伸缩振动吸收峰； 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；这些吸收峰下降很严重，说明聚氨酯树脂中的主要官能团发生断裂，涂层树脂已发生一定程度的降解。聚氨酯材料紫外线降解主要

是氨基甲酸酯键的断裂。有两种断裂形式 [8-9]: 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; 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。从图 7 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。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, 同时涂层表面微孔增多, 耐腐蚀性能下降。综合比较图 6 和图 7, 可以发现老化 720 h 时, 醇酸涂层官能团降解比聚氨酯涂层明显, 这与 SEM 显示的结果一直, 当老化到 1 200 h 后, 聚氨酯涂层降解非常明显, 在 799.91 ~ 1 743 cm⁻¹ 内波峰接近消失。在同一老化条件下, 两种涂层的老化失效机理是不同的。

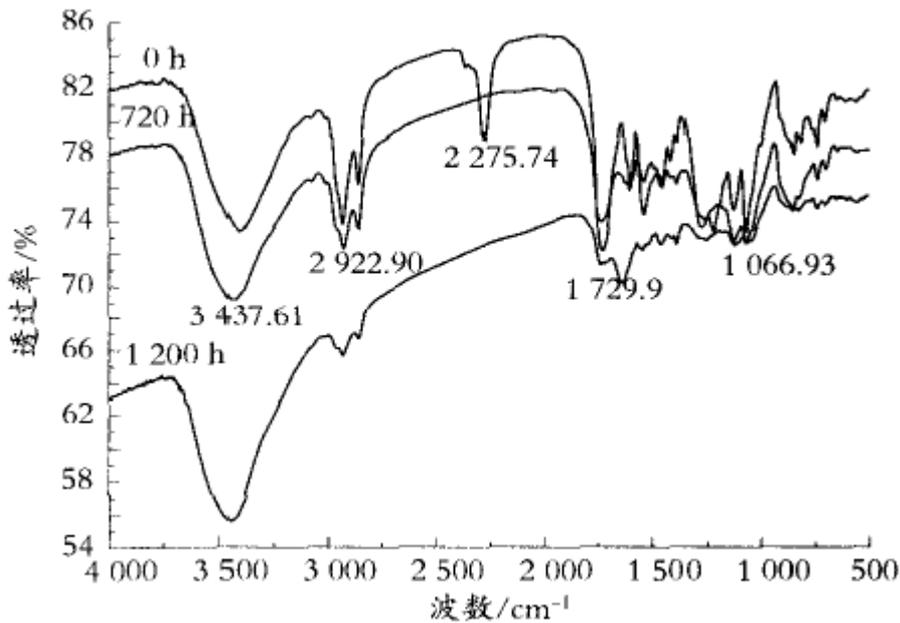


图 7 聚氨酯面漆人工老化 0 h、720 h 和 1 200 h 时 FT-IR 谱图

3 结 语

(1) 随着老化时间的延长, 涂层树脂发生降解, 变得粗糙, 涂层表面的光泽不断下降, 出现粉化, 表面微孔增多, 致密性降低, 耐腐蚀性能下降, 出现微裂纹、鼓泡点、锈蚀点和剥落, 醇酸磁漆和聚氨酯面漆发生老化的表观形态和破坏形式是一致的。(2) 两种涂层都受到光降解和水降解的共同作用, 醇酸磁漆发生 Norrish type 断裂; 聚氨酯主要发生 N—C 键和 C—O 键的断裂破坏, 两种降解方式同时发生。两种面漆的失效机理是不一样的。(3) 在相同老化条件情况下, 聚氨酯体系的抗渗透能力要强于醇酸体系。(4) 通过红外光谱分析、SEM 分析、失光率和吸水率变化数据, 可以得出聚氨酯面漆涂装体系耐老化腐蚀能力要强于醇酸体系, 如果在今后的研究中能提高醇酸磁漆的耐水性, 将会提高醇酸磁漆体系的使用寿命, 扩大其应用范围。