

涂膜的老化

西条博之

因为涂装是以保护被涂物及保持美观为目的，所以希望能长时间保持涂膜初期的性能，但是，高分子化合物所形成的涂膜，经过一定时间可观察到性能下降，以至变成不能充分发挥涂膜作用的状态，把这种性能降低称为老化。

老化是由于涂膜受外部环境因素及内部因素相互间复杂的作用而发生。由于底材的影响而产生涂膜缺陷的情况也比较多，木材的涂装因质地的变化（对温湿度的膨缩性，异向性）等和涂膜固化过程中由于发生内部应力使附着力降低，产生涂膜裂纹等，都会招致商品价值的显著下降。

作为老化的现象是涂膜表面所产生的失光、粉化、变褪色、起泡等以及深达底层的裂纹、剥落等，前者的起因被认为是由于形成涂膜的基料分子发生分解，后者是由于涂膜分子的聚合和交联过份发展，在这过程中产生内应力，这些就是一般公认的原因。

本文介绍涂膜老化主要因素的概要，以及有关木材常用的涂料如硝化纤维喷漆，氨基醇酸树脂涂料、聚胺酯涂料所进行的老化试验（热、紫外线、紫外线和水份循环），并叙述有关用粘弹性测定器测定的结果。

1、涂膜老化的主要因素

1-1 外界因素

(1) 紫外线

一般地，使高分子材料老化的日光的波长是400mμ以下的短波波长，即所谓由紫外线引起老化。至地面的太阳光线仅有约300mμ以上的波长，短波长的紫外线量是少的，但它的光化学反应的作用大，300~400mμ的波长范围与老化有直接的关连。

按照光量子学说，一个光量子所具有的能量如下式表示。

$$E = h\nu = h \cdot C / \lambda$$

h: 布朗常数

ν: 频率

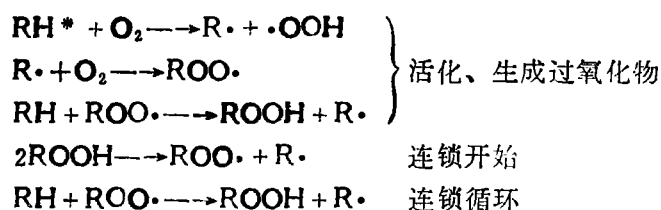
c: 光速 λ: 波长

因此，波长越短的紫外线具有越大的能量。构成涂膜的分子，吸收了它的能量而被活化，起了氧化分解等化学变化，成为涂膜老化的原因。也就是，涂膜的组分受紫外线照射后，结合能弱的部份解离或者被激发，这部份和空气中的氧起自动氧化。对于减少或者防止紫外线所

引起的这种老化现象，用加紫外线吸收剂或加入颜料吸收紫外线。防止其透过涂膜是可能的。

(2) 氧

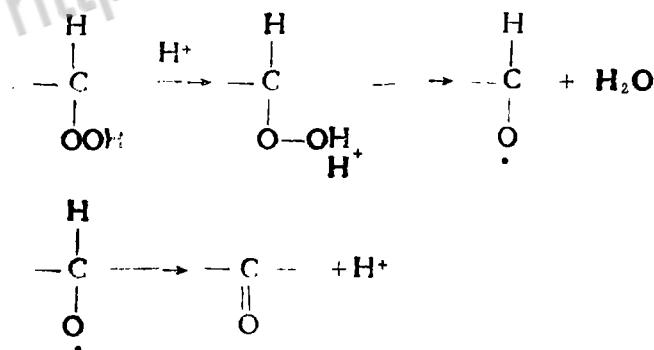
有没有 O_2 的存在，会给老化的进行带来重大影响。可以认为氧分子能形成 $\cdot OO\cdot$ 基团，它的反应性比苯乙烯基强 10^6 倍，它容易与涂膜中被激发的氢原子结合，成为涂膜老化的主要原因。氧化的主反应被认为是以过氧化物($ROOH$)为中心进行自动氧化的连锁反应。过氧化物分解生成 $ROO\cdot$ ，夺取高分子化合物中的 H 而使氧化继续进行。



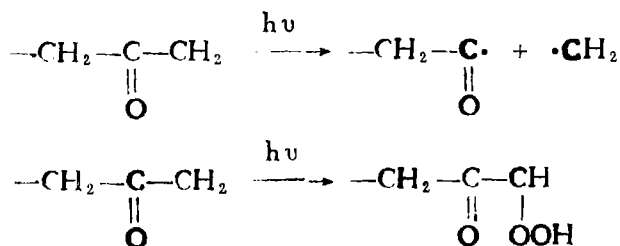
可使用抗氧剂来防止这样的氧化。酚醛、氨基等化合物，其自身被氧化，用亚硫酸盐、砷化合物等破坏过氧化物的物质，可以使上述的连锁反应不能进行。

(3) 水份

有没有水份也使涂膜的老化受到影响。水份在使涂膜溶胀起泡，或使对底材附着性变差的同时，可使紫外线引起的老化更容易进行，并认为可作为涂膜内部的氧的载体。松田^[3]等进行紫外线照射的光氧化研究，水份中的氢离子(H^+)起着光氧化的催化作用。栗原⁽⁴⁾也认为在紫外线照射下， H^+ 有如下的作用。就是，氧化生成的过氧化物由于 H^+ 的存在而解离生成羰基，所以说游离的 H^+ 起着催化作用。



这里所生成的羰基可进一步吸收紫外线而变得更容易游离，使与羰基相邻接的 $\beta C-H$ 结合的 H 脱出，因此容易成为氧化的诱发因素，所以羰基的生成加速氧化。



象这样，在光化学反应的过程中，水份的催化作用是不能忽视的。

(4) 温度

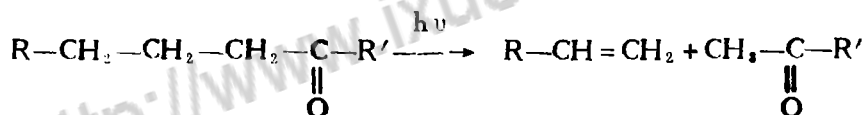
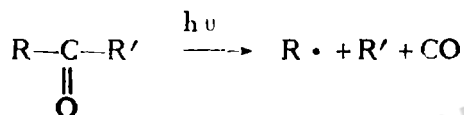
热对于象紫外线所引起的基料的解离或激发这样的影响不大,在涂膜老化的化学过程中,假若温度高,仅能起加速作用。对一般氧化聚合型的涂料,因为热加速涂膜的固化,被认为机械的性能有降低。此外,由于涂膜和底材之间热膨胀系数之差及由低温高温等的反复变化产生涂膜的疲劳,也应包括在老化之内。

1-2 涂膜老化的内部主要因素

(1) 基料的化学构造

涂膜的老化,基料的化学构造成为重要的因素,与双键相邻的 α -一次甲基上C—H间的结合能比其他小,受紫外线照射,成激发状态的氢容易和氧结合。因此,基料的双键存在越多,老化进行越迅速。

对于油性系统或干性油改性的情况下,氧跟脂肪酸的双键作用,生成氢过氧基,它会分解生成游离基,诱发交联反应,并生成具有氢氧基,羰基等的氧化物⁽¹⁾。生成的酮类物质受紫外线照射时容易分解,生成分子量较低的游离基,烯烃,酮类。



在氧存在下,游离基变成光分解化合物,经低级烯烃的氢过氧化作用而分解,低级酮也继续分解,最后变成水、一氧化碳或者低分子有机酸等。

Fitzgerald用各种乾性油脂肪酸的季戊四醇酯涂膜在氧中经紫外线照射,观察到分解产生气体的速度与双键数的关系如图1所示(从略)。

一般地,在基料组成中含有苯环的,耐候性多数是差的。这是因为相对于苯环的 α -一次甲基上的氢原子的结合能小容易被氧化,成为引起碳链分解的弱点。

聚甲基丙烯酸甲酯是作为耐候性优越的聚合物而著称,这是由于分子结构中没有C—H结合弱的键,因而难引起氧化。聚胺酯涂膜作为户外用耐候性也好,它的老化机理是聚胺酯的结构不变,OH基,环氧基和酯基逐渐增加,次甲基随之减少成为主要原因而发生老化。

不饱和聚酯树脂涂料比聚胺酯树脂耐候性差,它的老化机理是,附在苯乙烯基上的次甲基和顺丁烯二酸基上的乙烯基被氧化成氢过氧基,又进一步氧化成OH基,羰基等而老化⁽⁷⁾。

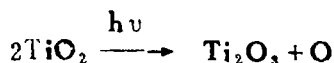
(2) 颜 料

一般地,由于加入颜料比透明涂料能防止老化,这是因为添加颜料,可起紫外线吸收剂的作用,使作用到涂膜的紫外线量减少。颜料对紫外线遮断的性能,因种类而异,对紫外线的吸收能力越高的品种,对涂膜的保护效率越大。但是,颜料对涂膜的影响不是都一样,与颜料浓度、粒度的大小、形状、化学性质、基料等的亲和性有关。一般以碳黑、氧化锌、钛白,氧化铁等紫外线吸收率大,其中碳黑尤其出色。

碳黑有使由紫外线而产生的活泼基团停止活动而起连锁反应终止剂的作用。在基料中添

加2~3%的碳黑,可显著提高耐候性⁽¹⁾。

可是,颜料有吸收紫外线的效果,也有加速老化的作用。钛白遮盖能力大,是最适用的白色颜料,但在锐钛型的情况下,加速涂膜的粉化已是共知的。这是因为锐钛型二氧化钛受紫外线作用而还原,有时生成原子态氧,潜于基料中使其氧化而崩坏。



Ti_2O_3 再被空气中的氧氧化,变回原来的二氧化钛。颜料—基料间的相互作用也使耐候性受影响。高分子本身耐候性良好而与颜料亲和性差的基料,添加颜料时有使耐候性变坏的倾向。高分子本身耐候性不好而与颜料亲和性好的基料,添加颜料则提高耐候性。

2、实 验

实验是了解各种涂膜的温度特性,以热、紫外线、紫外线和水份作老化试验,研究它们对涂膜性质影响的程度。

2—1 提供试验的涂料和涂膜的制备

供试验涂料采用木材涂装用的硝化纤维喷漆,氨基醇酸树脂,聚胺酯树脂。用市销品。

涂膜的制备是在玻璃板上延展开20 μ 的锡薄,用涂薄膜配件在锡薄上涂布,固化后切成适当的大小,用汞合法制成涂膜。膜厚选择约为60~80 μ ,在35~40°C进行加热真空干燥至试样充分干燥。

2—2 老化试验方法

(1) 热老化试验

热老化试验所用的温度条件,考虑以耐候性试验的黑板温度(60 $\pm$ 3°C)为基准,在控制60°C的热空气中进行试验400小时。使用的试验机是电热恒温箱,箱内有热风循环。

薄膜的老化状态,一方面必需考虑保持没有引张的影响,另一方面要能供气候箱试验夹具装挂所需的尺寸(70 $\times$ 70毫米)。在夹具表面把薄膜两端压紧,把它垂直悬挂并按照规定的时间进行试验,箱内温度分布上部和下部几乎没有差别,把试样放在中部的位罝。

(2) 紫外线老化试验

本试验使用褪色试验机(FA—SH—C型)。紫外线碳弧的分光分布,从300m μ 开始到380m μ 的范围具最大的分光能量。可见光和红外线也有少量存在。箱内的黑板温度计的表面温度为60 $\pm$ 3°C,相对湿度50%以下,试验进行至120小时。

(3) 紫外线—浸水联合周期老化试验

以(2)所进行的同一条件,在20小时照射后浸在水中(纯水)3小时为一个周期,进行至8周期。

2—3 测试样品的调整

各老化试验后的涂膜,在室温干燥器中保存1星期左右,裁成测定用的试样。其方法是:选取一定厚度(用千分卡测定)的表面平滑的涂膜,用双刃刀片裁成所定的大小(宽4

毫米，长40毫米）。用10倍放大镜选择切口无损伤的部分供测定。测定是在20°C，相对湿度60%的空调条件下进行的。

2—4 测定装置和粘弹性测定

测定装置是用RD—1型扭摆自由衰减型粘弹性测定器。测定装置的构成如图2所示，以下简单地介绍一下。

机构的主体：

附有真空玻璃镜悬垂支柱的架台上装有试料槽、加热冷却槽，惯性体，驱动装置，检测器，钢线，真空阀和液体氮注入排出口。各自都可以移动调整。

振幅检测放大器：检测试料的衰减振幅，在指示计表示出它的衰减曲线的同时由交流放大回路和发振回路组成记录计描绘。

温度调节器：控制试料的温度变化，由测温回路、输出回路组成，能连续控制所设定的任意温度。

测定原理如第三图所示。在试料S上安装惯性体I，用钢线K。悬吊通过滑轮，用重锤平衡以形成振动系统，把这个惯性体按任意角度 θ 扭转后放开，惯性体开始如图4所示衰减振动。按下式求出刚性率及对数衰减率。

$$\alpha T = \ln Q_1/Q_2 = \ln Q_2/Q_3 = \dots \dots \ln Q_n/Q_{n+1}$$

$$G = \frac{1}{q} \cdot K = \frac{1}{q} \left\{ \frac{4\pi^2 + 2T^2}{Td^2} \cdot 1 - K_0 \right\} \text{ (达因/厘米}^2\text{)}; \quad K = \frac{4\pi^2 + 2T^2}{Td^2} \cdot 1 - K_0$$

$$q = \frac{hb^3}{3I} \left(1 - 0.63 \frac{b}{h} \right) \text{ cm}^3$$

（q为形状因子，带状试料的场合q取上式）。

αT ：对数衰减率

G：刚性率（动态切变弹性模量）（达因/厘米²）

K₀：钢线的刚性系数（达因—厘米）

K：试料

I：转动惯量（克—cm²）

Td：振动周期（秒）

Q₁：Q₂：衰减振幅

h：试料宽度（厘米）

b：试料厚度（cm）

L：试料长度（cm）

3、结果和考察

各涂膜的刚性率相对数衰减率与温度的依赖性如图5~6所示。一般高分子材料随着温度上升其刚性率降低，以对数衰减率表示的分散曲线，它的极大值成为玻璃化转变点的大致标准。观察各涂膜的玻璃化转变点，硝化纤维喷漆是55°C，氨基醇酸是85°C，聚氨酯是88°C左

右。这种性质的变化，因构成涂料的分子构造的种类而异，象硝化纤维喷漆这种耐热性差的材料，在比较低温下软化。硝化纤维素喷漆是合成树脂，增塑剂与硝化纤维配合。合成树脂组份一般掺合有油改性的醇酸树脂。由于它的性质也随温度变化，所以醇酸树脂的油度及含量有大的影响。

在氨基醇酸的情况下，由于氨基树脂和醇酸树脂起交联，形成三元网状结构的硬化涂膜，因而显示出高温弹性率。在分散曲线上与硝化纤维素喷漆比较也明显地表现出来。另者，这个实验用2液型（多元醇硬化型）的聚氨酯时，在主剂的多元醇中，它的OH基在与助剂异氰酸酯混合时反应，形成脲基甲酸酯等化合物，由这些交联反应形成涂膜。而且显示出与氨基醇酸一样感温性比较小的倾向。

（1）热老化

在一定温度条件下（空气中60°C）刚性率和对数衰减率与老化时间的关系如图7～图8所示。从这些图中观察刚性率随试验时间而变化的情况，各种涂膜都显示出刚性率降低的倾向。硝基纤维喷漆比氨基醇酸或聚胺酯降低倾向稍微大些。氨基醇酸和聚胺酯几乎得到同样的结果。氨基醇酸经过一定时间刚性率降低的倾向与硝基纤维喷漆类似，但聚氨酯300小时降低的倾向表现得稍微大些。所有的分散曲线都呈现宽平的形状，随时间的变化不大。

在空气中发生热老化，是因为涂膜分子吸收氧进行氧化而造成的。所以它的吸收速度影响也大。而且，吸收速度当然随温度而异。硝基纤维喷漆热老化的倾向比氨基醇酸或聚胺酯大，也可认为在该试验条件中各涂膜的分子运动不同，影响到分子的吸氧速度。

（2）紫外线老化

用紫外线照射至120小时，照射时间和对数衰减率的关系如图9～10所示，发现各种涂料的刚性率都随着照射时间而降低。观察各涂膜，硝化纤维喷漆受紫外线影响比氨基醇酸或聚胺酯大。在短时间内则表现出来。构成硝化纤维喷漆的纤维素主链与氨基醇酸或聚胺酯所形成的交联涂膜比较，容易被紫外线切断。

对于氨基醇酸，刚性率随照射时间的降低大体上按一定的倾向进行。但是，100小时以后降低稍微变小，其原因虽然不十分明确，但是，从分子断链进行老化的反面来看，断链后的分子再结合，可能出现脆化的现象。

对于聚氨酯，初期照射影响也小，到80小时以后，表现出下降稍大的倾向。紫外线照射给予涂膜的影响比热老化（本试验温度）大。在褪色试验机的老化试验中，因为也有氧的共同作用，对老化也有大的影响。在分散曲线中，硝化纤维漆在初期照射可看到高峰值，而氨基醇酸和聚氨酯没有看到，波峰也比较小，曲线形状都较宽平。

（4）紫外线——水份循环作用下的老化

试验进行至8周期，刚性率和对数衰减率的情况如图11～12所示。从图中可以看到、硝化纤维喷漆的下降比氨基醇酸和聚胺酯降低大，可理解为容易老化。但是，氨基醇酸和聚胺酯两者间相差是小的，比较近似。

与在紫外线照射情况下各涂料的老化相比较，可看到氨基醇酸或聚胺酯的老化程度几乎

相同的倾向，所以认为浸水影响较小。但是在硝化纤维喷漆的情况下，下降较大，除了紫外线老化的影响之外，水或许有可能成为加速老化的一个重要因素。

从涂膜的透水性来看，氨基醇酸一般比硝化纤维喷漆及聚胺酯大，但是在短时间的浸水中水份影响小，在这种周期条件下差不多不发生影响。这可能是由于氨基醇酸及聚胺酯涂膜坚硬，在第一步紫外线老化分子断链少的情况下，水份对老化作用的影响也小。

从分散曲线看，氨基醇酸及聚胺酯比硝化纤维喷漆的波峰低，随试验周期变化也较小，因而可认为涂膜内部变化不大。

结 语

本文简述了引起涂料老化的主要因素，并对几种木材用的涂料进行了老化试验。通过动态粘弹性测定可以知道各种涂膜老化程度的概况，但数据还不充分，老化的因素也是复杂的，因而解释上有困难。

涂膜的老化现象也是多种多样的，定量的评价较困难，因为涂膜的老化直接影响产品的质量，所以，在研究防老化方法的同时，必须有正确的评价方法。

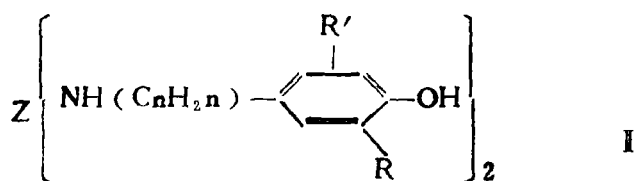
（附图及参考文献从略——编者）

译自：涂装技术（日文）1977，16（2），101

翻译：李艳明 校对：朱福海

· 文 · 摘 ·

稳定的着色聚烯烃组份



含酞青兰（I）颜料的聚烯烃，藉加入金属螯合剂（II，R和R'为C₁₋₆的烷基；Z为烷撑，亚氨基二烷撑；n=0-6）来防止热降解。例如：含0.25%酞青兰（I）和0.1%1,8双〔β-（3,5-二特丁基-4-羟基苯基）丙酰胺基〕-3,6-重氮辛烷（II）的聚丙烯，在150°和160°C的热稳定性分别为984小时和360小时，不含I和II的对照样品分别为568小时和170小时，而不含II的对照样品分别为166小时和48小时。

译自：C.A.88, 137449 q (1978)

（原载U.S.4066610）

（陈振球译 朱福海校）

论文降重、修改、代写请加微信（还有海量Kindle电子书哦）



免费论文查重，传递门 >> <http://free.paperyy.com>

阅读此文的还阅读了：

1. [红外光谱用于高聚物涂膜老化的研究](#)
2. [涂膜老化及其检测](#)
3. [涂膜老化的基本原理](#)
4. [涂膜老化试验变色等级评定中的测量误差](#)
5. [涂膜的老化](#)
6. [碳纳米导静电涂膜的分散及耐油老化性能研究](#)
7. [涂膜处理对板栗仁保鲜影响的研究](#)
8. [涂膜的老化机理](#)
9. [关于涂装钢板耐久寿命预测法的研究\(第八报\) 阳光型气候箱试验温度对涂膜老化的影响](#)
10. [关于涂装钢板耐久寿命预测法的研究\(第七报\) 涂膜在EMMAQUA试验机上的老化行为](#)