

涂膜的老化机理

长仓 稔

影响涂膜老化的因素，一般认为有如下的外因和内因两类。

(1) 外因

a. 自然环境：太阳光线、紫外线、氧、臭氧、混在大气中的物质（亚硫酸气体、硫化氢气体、氧化剂、氯化氢气体、盐雾等）、雨水及其它气象变化因素，以及气温和湿度；

b. 局部环境：涂膜所在场所的特殊环境（例如在船底涂料处的海水、微生物，或者与耐药品性涂料接触的药品类）、热、火、电、放射线、微生物；

(2) 内因：涂膜的化学结构、聚合度、分子量分布、颜料、添加剂、涂膜的物理和化学特性、涂装方法、被涂装物质及其状态。

涂膜在不同使用环境（海滨地区、工厂地区、高原地区、田园地区、热带地方、温带地方、寒带地方等的地区性，以及其他涂装目的）中，由于受到上述各因素的单独作用或综合的物理、化学作用而引起老化。下面叙述有关一般的涂膜老化。

1. 自然环境的作用

1-1 耐候性试验

一般认为在进行涂膜耐候性试验时，即使采用天然曝露方法也会有地区差别，此外，许多研究者还试作天然曝露和加速耐候试验相关性的试验，并指出各种各样的加速耐候性试验方法。

地区差别是由那个地区的气温变化、湿度、光辐射量、大气中的共存物质等的影响所造成，例如，有的地方，即使涂膜出现粉化和失光，而裂纹却没有产生，或者即使裂纹产生，粉化和光泽的消失速度却迟缓。在日射量比佛罗里达小的淡路岛和冲绳，涂膜失光显著，一般认为其主要原因是降雨量大和日照时间长，此外盐雾等也有影响。

研究了户外耐候试验12个月和采用紫外型气候箱、阳光型气候箱、褪色计、氙灯气候箱等加速耐候试验100、200、300小时的相关性，结果表明，在色差方面都有很好的相关性，但光泽变化方面得不到好的相关性。

至于露循环型耐候试验与户外耐候试验的关系，露循环会促进老化，然而和佛罗里达户外曝露的相关性差。不过，可以看出，在冈山，相关性是好的，特别是以粉化评价，这种试验比其他加速耐候试验都好。图1为太阳光及加速耐候性试验中光能量的分布，图2为影响到亚麻油改性醇酸树脂光泽变化的户外曝露与加速耐候试验的比较，图3为氨基醇酸树脂光

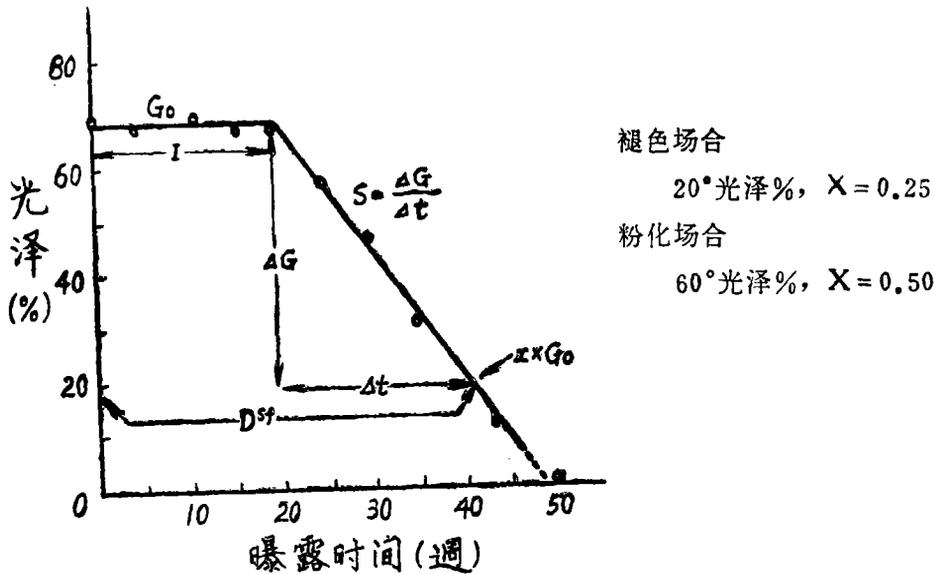


图5 根据光泽变化求涂膜褪色时间和粉化时间的方法

泽保持率的比较，图4示出露循环试验箱试验100小时的光泽保持率与冈山户外曝露13个月或佛罗里达户外曝露12个月的光泽保持率的相关性。

在耐候性试验中涂膜的老化会出现①变色、褪色②失光③粉化④裂纹⑤脱落⑥锈蚀⑦起泡⑧霉菌之类微生物附着等现象，然而因为光泽的下降是由粉化、裂纹、污染物质的附着、起泡、锈蚀、脱落等综合影响结果所引起的，所以最初采用光泽的变化来评定涂膜的老化程度。提出涂膜的褪色以20°光泽表示和粉化以60°光泽表示的方法。也就是说，以20°光泽消失75%的时间作为褪色时间($D^{s.f}$)，而有如下的关系式。

图5中示出20°光泽消失了75%的点

$$D^{s.f} = I - \frac{0.75G_0}{S} \quad (1)$$

此值与视觉的评定相当一致，由20°光泽的变化可定量地表示褪色时间。同样，粉化时间($D^{s.c}$)可采用下面关系式从60°光泽消失50%的点求得

$$D^{s.c} = I - \frac{0.50G_0}{S} \quad (2)$$

此时，视觉的评定也与从60°光泽的测定所求得的 $D^{s.c}$ 有直线关系，结果相当一致。在醇酸树脂的白磁漆涂膜中， $D^{s.c}$ 与 $D^{s.f}$ 有如下关系，在褪色以后约4个星期可看出粉化。

$$D^{s.c} = 0.971 D^{s.f} + 5.3 \quad (3)$$

户外曝露和加速耐候试验相互关系的复杂性，如前所述，是与老化有关的许多因素所引起的。而在图2, 3没有滤光器的露循环试验中，涂膜严重老化，一般认为这是因为图1中300毫微米以下的短波紫外线影响大的缘故。

1-2 光氧老化

光的能量随波长的不同而异，一般可用下式来表述。亦即，1个光粒子（光子）的能量

$$E' = h\nu \quad (4)$$

(h: 普朗克常数, 6.624×10^{-27} 尔格·秒)

(ν : 振动频率)

分子和原子在吸收光时，一次吸收1个光子，也就是说，只吸收1个光子的能量 $h\nu$ 。设波长为 λ ，波数为 $\bar{\nu}$ ，光在真空中的速度 $C = 2.98 \times 10^{10}$ 厘米/秒，则

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{C}{\nu} \quad (5)$$

考虑光化学反应时以每1克分子光子的能量来表示是方便的。1克分子气体物质的分子数为阿伏加德罗常数 $N = 6.024 \times 10^{23}$ 个，所以每1克分子光子的能量

$$E = N h \nu = 6.024 \times 10^{23} \times 6.624 \times 10^{-27} \times \nu \text{ 尔格} \quad (6)$$

(1卡 = 4.184×10^7 尔格)

$$E = \frac{6.024 \times 10^{23} \times 6.624 \times 10^{-27} \times 2.998 \times 10^{10}}{4.184 \times 10^7} \times \frac{1}{\lambda}$$
$$= \frac{28589}{\lambda} \text{ 千卡/克分子} \quad (7)$$

式(7)的E也称为爱因斯坦，如计算该值，则结果如图6所示。也就是说，吸收的光的波长越短，光子能量越大，反应活性越强，故在加速耐候性试验中有无滤去紫外线，是造成涂膜老化速度显著差别的原因。通常，太阳光到达地球时紫外线大多被吸收，没有300毫微米以下的光的作用。300毫微米紫外线的能量，每1克分子光子为95千卡/克分子。此外，吸收一定能量时的光子克分子数 $N' = E\lambda/28589$ (克分子)，所以波长越长，被吸收的光子的数量越多，因而，波长越长对一定能量的吸收的反应量越大。因此对于短时间的老化来说紫外线的影响大，但长时间则太阳光的影响也大。

物质吸收光时会进行如下反应。

- (1) $S + h\nu \longrightarrow S^*$ (激发单线态)
- (2) $S^* \longrightarrow$ 离解
- (3) $S^* \longrightarrow$ 生成物
- (4) $S^* \longrightarrow S + D$ (热能)
- (5) $S^* \longrightarrow S + h\nu'$ (放出萤光)
- (6) $S^* + S \longrightarrow S^{\circ} + S$ (S° : 稳定单线态, 失去活性)
- (7) $S^* + M \longrightarrow S + M'$ (向其他分子转移能量)
- (8) $S^* + M \longrightarrow$ 化学反应
- (9) $S^{\circ} \longrightarrow S$
- (10) $S^* \longrightarrow T^*$ (激发三线态)
- (11) $T^* + S \longrightarrow T^{\circ} + S$ (T° : 稳定三线态)
- (12) $T^{\circ} \longrightarrow$ 离解

T*和S*进行同样的过程，但被激发了的分子不一定全部参与化学反应，而是其中一部分回复到基态S。各状态的能级如图7所示，激发单线态(S*)最高，然而激发单线态的寿命在10⁻⁸~10⁻⁹秒左右，这比激发三线态的寿命约10⁻³秒要短很多，所以激发三线态反应性更大。

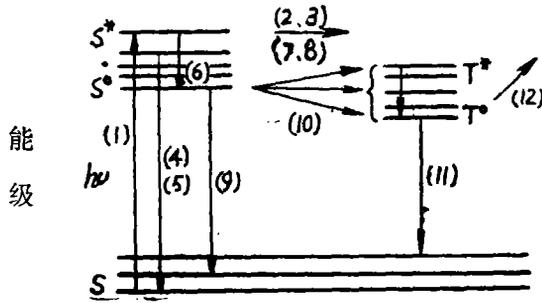


图7 激发态的变化

光敏化剂存在时的氧化，有时按激发单线态反应，但一般来说是按稳定三线态反应。在真空状态中涂膜老化实际上不会发生，而在有氧存在的状态中则会发生。因此，不仅光的能量起破坏作用，而且也会引起光氧化。可以认为氧会感应S*向T过渡，也可以认为氧会使S-T吸收增强。此外，光化学反应大多是由激发分子进行的游离基反应，然而这种反应若有氧作用，产生过氧化游离基，则反应性更高。

如果被吸收的激发光的能量比吸收体分子的键能强，则这个物质就会被分解。键能视邻接基的不同而异，但基础的键能如表1所示。双键、同种键、异种键、分支等局部分子结构，为容易发生老化的地方。关于各种化合物的键能，Szwarc作了归纳，具体数据列于表1。从式(7)计算得到与各种化合物离解所需的能量相当的波长，如表2所示。

表1(A)

键 能

键	千卡/克分子	键	千卡/克分子	键	千卡/克分子
C-C (脂肪族)	81	C-F	119	S-H	87
C=C	145	C-Cl	78	Si-C	70
C≡C	200	C-N	68	Si-H	75
C-O	87	C≡N	200	Si-O	89
C=O	174	O-H	110	C-S	66
C-H	99	N-H	84	C=S	129

表 1 (B)

C-H和C-C间的键解离能

	-H	-C-H ₃	-C ₂ H ₅	-CH=CH ₂	-C≡CH	-N-C ₃ H ₇	-异-C ₃ H ₇	-CH ₂ -CH=CH ₂	-NC ₄ H ₉	-C(CH ₃) ₃	-C ₆ H ₅	-CH ₂ -C ₆ H ₅	-C(C ₆ H ₅) ₃
CH ₃ -	101	83	82	90?	110?	79	75?	60	78	74?	91?	63	—
C ₂ H ₅ -	98	82	82	90?	109?	79	75?	61	78	73?	91?	62	—
CH ₂ =CH-	104?	90?	90?	101?	—	87?	85?	69	86?	81	101?	—	—
CH≡C-	124?	110	109?	—	—	106?	103?	—	—	—	119?	—	—
N-C ₃ H ₇ -	95	79	79	87?	106?	76	72?	58	75?	70?	88?	59	—
异-C ₃ H ₇ -	89?	75?	75?	85?	103?	72?	67?	55?	71?	65?	83?	55?	—
CH ₂ =CH-CH ₂ -	77	60	61	69?	—	58	55?	38	57	—	—	—	—
NC ₄ H ₉ -	94	78	78	86?	—	75	71?	57	74	69?	87?	58	—
(CH ₃) ₃ C-	85?	74?	73?	81?	—	70?	65?	—	69?	60?	78?	—	—
CH ₂ =C< CH ₃ CH ₂ -	76?	60?	60?	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
C ₆ H ₅ -	104?	91?	91?	101?	119?	82	83?	—	87?	78?	103?	77?	—
C ₆ H ₅ CH ₂ -	78	63	62	—	—	59	55?	—	58	—	77	47	—
(C ₆ H ₅) ₂ CH-	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	<28
(C ₆ H ₅) ₃ C-	75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	11

烯丙基和碘化物的离解能极小,在太阳光下也会解离。含烯丙基的情况下是因离解了的游离基的共振能所造成的。此外,过氧化物(ROOR)和肼的分解能也极小。不过,化合物因光能引起离解时,必须吸收一定波长的光。各种官能团的最大吸收如表3所示。 ϵ 是分子吸收光系数, ϵ 值越大,吸收强度就越大。

单一双键吸收的是极短的波长,但形成共轭双键时,最大吸收移向长波,共轭数 n 和 λ_{max} 有如下关系。

$$(\lambda_{max})^2 = A - BC^n \quad (A, B, C \text{ 为常数})$$

上式也适用于芳香族化合物, n 增大, λ_{max} 移向长波。因此,芳香族化合物比饱和脂肪族化合物易遭受光氧化。除双键共轭外,不饱和键和羰基的共轭效应也会使 λ_{max} 移向长波。把这种状态下吸收光而被激发的情况,叫做 $n \rightarrow \pi^*$ 过渡。发生 $n \rightarrow \pi^*$ 过渡的化合物,是含有带非共有电子对的O、S、N等原子的化合物,所以使物质从基态向激发态过渡所必要的能量大小,按 $\sigma \rightarrow \sigma^* > n \rightarrow \sigma^* > \pi \rightarrow \pi^* > n \rightarrow \pi^*$ 顺序递减。因此,如果在涂膜中有能使 $n \rightarrow \pi^*$ 过渡发生的基团,则易老化。理所当然,利用这种作用,就可以制造光硬化涂料的促进剂或光破坏性树脂。也就是说,如果在高分子中存在有下面那些物质的话,则会由于光氧化而加速破坏。

表1 (C)

各种键的解离能

	-H	-Cl	-Br	-I	-OH	-NH ₂	-CHO	-COCH ₃	-CN	-OR	-HNC ₆ H ₅
CH ₃ -	101	80	67	54	90	79	75	77?	105	—	—
C ₂ H ₅ -	98	80	65	51	90	78	71?	77?	—	—	—
n-C ₃ H ₇ -	95	77	—	50	92	77	71?	77?	—	—	—
(CH ₃) ₂ CH-	89?	—	—	46?	90	—	—	73?	—	—	—
(CH ₃) ₃ C-	85?	75?	61?	45?	91?	—	—	—	—	—	—
CH ₂ =CH-	104?	86?	—	50	—	—	84?	—	121?	—	—
CH ₂ =CH·CH ₂ -	77	58	48	35~37	76	64	50	—	92?	—	—
**C ₁₁ ClOC ₆ H ₁₁ -	—	—	—	49?	—	—	—	—	—	—	—
C ₆ H ₅ -	104?	83?	—	57	107?	94?	83?	—	124?	—	—
C ₆ H ₅ -CH ₂ -	78	—	51	39	73	59	—	63	95?	—	—
C ₆ H ₅ NH-	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	48
HCO-	79?	—	—	—	90	89?	59?	59?	—	—	—
CH ₃ CO-	85?	82?	67?	—	90	98?	—	60	—	—	—
NC-	121	—	—	—	—	—	—	—	117	—	—
*R·O-	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30~ 35	—
NH ₂ -	104	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—
CCl ₃ -	89	70	57	—	—	—	—	—	—	—	—
CH ₂ Br-	99	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CBr ₃ -	93	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
CHClBrCHCl-	—	—	51	—	—	—	—	—	—	—	—

* R = R'; C₂H₅-, C₃H₇-, (CH₃)₃C-

** 原文如此——译注。

表2

与离解所需能量相当的波长(毫微米)

	-CH ₂ ·CH ₃	-C(CH ₃) ₃	-CH=CH ₂	-CH ₂ ·CH=CH ₂	-CH ₂ ·C ₆ H ₅
CH ₃ -	349	386	318	476	454
CH ₂ =CH-	318	353	283	414	—
CH ₂ =CH·CH ₂ -	469	—	414	752	—
CH ₃ ·CH ₂ -	349	392	318	469	461
(CH ₃) ₃ ·C-	392	476	353	—	—
C ₆ H ₅ -	314	367	283	—	371
Cl-	357	381	332	493	—
I-	561	635	572	817	733

表3

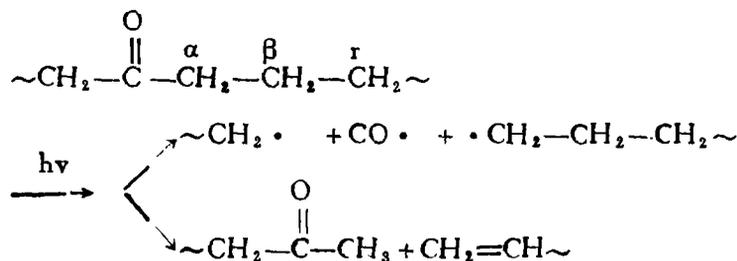
官能团的紫外区吸收带

官能团	化合物	溶剂*	λ_{\max} (毫微米)	ϵ_{\max}
$>C=C<$	$CH_2=CH_2$	V	$\left\{ \begin{array}{l} 193 \\ 230 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 10,000 \\ 1 \end{array} \right.$
$-C\equiv C-$	$CH\equiv CH$	V	173	6,000
$>C=N-$	$(CH_3)_2C=NCH_3$	—	230	—
$-C\equiv N$	$CH_3\cdot C\equiv N$	V	167	—
$>C=O$	$CH_3CO\cdot CH_3$	H	$\left\{ \begin{array}{l} 188 \\ 279 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 900 \\ 15 \end{array} \right.$
$-CO_2$	$CH_3\cdot CO_2H$	W	204	40
$>C=S$	$CH_3\cdot CS\cdot CH_3$	—	400	—
$-N=N-$	$CH_3\cdot N=N\cdot CH_3$	V	347	—
$N\equiv N-$	$CH_2=N\equiv N$	A	347.5	4.5
$N\equiv N=N-$	$C_2H_5\cdot N-N\equiv N$	A	$\left\{ \begin{array}{l} \sim 222 \\ 287 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 150 \\ 20 \end{array} \right.$
$-N=O$	$(CH_3\cdot (CH_2)_3\cdot N=O$	E	$\left\{ \begin{array}{l} 300 \\ 665 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 100 \\ 20 \end{array} \right.$
$-O\cdot N=O$	$CH_3\cdot (CH_2)_7\cdot ON=O$	H	$\left\{ \begin{array}{l} 230 \\ 370 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,200 \\ 55 \end{array} \right.$
$-N\begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$	$CH_3\cdot NO_2$	W	270	14
$-O\cdot N\begin{array}{l} \diagup O \\ \diagdown O \end{array}$	$C_2H_5\cdot O\cdot NO_2$	D	270	12

*A: 乙醇 D: 二恶烷 E: 乙醚 H: 己烷 V: 气态 W: 水

- ①如酮类、醌类能被光激发的物质和能从聚合物中夺取氢的物质；
- ②能通过光的作用使氧成为激发单线态的色素类（玫瑰红、曙红、亚甲兰等）；
- ③能被光和热分解产生活性基的物质（混入的或引进到聚合物分子中的物质）；
- ④聚烯烃和聚萘化合物。

例如，在聚合物中有酮基存在时，由于紫外线的作用使主链发生如下断裂。



使聚乙烯光不饱和和羰基化时的光氧化速度与感光性基团浓度的关系，如图8所示。

再如，几种塑料薄膜的紫外线透过率（T）（吸收率：A=1-T），如图9所示。

即使涂膜吸收紫外线，但不一定紫外线能作用到涂膜的底层。一般来说，长波的光能到

达的距离深，在红外线的场合下，以热能的形式可以作用到涂膜的底层。紫外线的作用区域倒是限于涂膜的表面层，因为涂膜表面老化破坏后被风雨冲刷，紫外线又重新作用到新出现的表面层，如此反复作用的结果便使涂膜破坏。有颜料存在时，由于初期涂膜表面老化使展色料破坏，即所谓粉化，而致展色料消失，颜料层露出。此外，透明涂膜和磁漆涂膜在吸收紫外线方面是不同的，在有颜料的磁漆场合，颜料吸收紫外线，显示出对展色料的紫外线老化有遮蔽效果，因紫外线所引起的老化仅仅在极薄的表面层上，所以能起到防护涂膜内部老化的作用。白色颜料的紫外线透过率如图10所示，紫外线完全被吸收而不能进入涂膜内部。紫外线对颜料层的透过距离，如表4所示，与图9的结果大体上一致，氧化锌和金红石型二氧化钛的遮蔽效果好，可以防护涂膜的老化。

表4 颜料层的紫外线遮蔽效果

颜 料	紫外线透过率(μ)	颜 料	紫外线透过率(μ)
氧化锌	0.57	硫化锌	6.2
二氧化钛(R)	0.72	氧化铋	6.5
二氧化钛(A)	3.1	BCWL	27.0

表5 各种涂膜的耐候性

聚 合 物	臭氧箱 (电晕放电 臭) (小时)			阿特拉司 斯公循环 露试验箱 (小时)			Cal Box (小时)			Cal Box (石 英 滤光器) (小时)			阿 特 拉 司 斯 公 弧 双 碳 拉 灯 气 司 箱 弧 (小时) 箱			户 外 曝 露 (月)			
	3	10	30	10	31	47	7	20	37	7	20	400	840	2000	3	9	3	9	
1. 聚甲基丙烯酸甲酯	1	1	1	2	3	—	1	2	2	1	1	1	1	1	1	2	1	2	
2. 氯乙烯—醋酸乙稀 共聚物	1	1	1	2	3	—	1	2?	2?	1	2?	2	2	2	2?	2	2?	2	
3. 聚间苯二酸酯~烷 氧基硅烷	1	1	2	2	2	2	2	2	2	1	1	2?	2?	2?	1	2	1	2	
4. 同上+聚丙烯酸酯	1	1	2	2	2	2	2	—	—	1	1	1	1	1	1	3	1	2?	
5. 3+三聚氰胺树脂 改性聚丙烯酸酯	1	2	2	2	2	2	2	—	—	1	1	1	1	1	1	2	1	2	
6. 苯乙烯—丙烯酸— 丙烯酰胺	1	2	2	2	3	—	2	3	—	1	1	1	1	2?	1	3	2?	2	
7. 同上+羟基硅氧烷	2	2	2	2	3	—	2	3	—	1	1?	1	1	1	1	2	1	2	
8. 1+聚偏氟乙稀	1	1	1	2	2	2	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1?	1	
9. 聚邻苯二酸酯/三 聚氰胺树脂	1	1	2	2	3	—	2	2	—	1	1	1	1	2?	1	3	1	2	

1.未老化 2.轻微老化 3.大体上全完老化 ? 结果不明确者 户外曝露场合朝南45°

1-3 涂膜曝露老化时的化学变化

表5所示是涂膜曝露在户外及在各种条件下进行加速耐候试验时的老化状态。此外还根据红外吸收光谱的变化对老化涂膜分子结构的变化进行研究。

(1) 聚甲基丙烯酸甲酯

在表5的Cal Box(无滤光器)的情况下,照射了37小时的试样,1733厘米⁻¹、1100~1300厘米⁻¹处由于C—O—C伸缩振动所产生的吸收减少,发生水解反应的同时,甲基和次甲基的吸收都减少,还大致可看到过氧化物的吸收,但酮基的吸收变化不明显。在露循环试验箱中试验31小时的试样完全破坏,其特性吸收消失。

(2) 聚甲基丙烯酸甲酯改性聚偏氟乙烯

对佛罗里达户外曝露9个月的涂膜进行测试,与聚偏氟乙烯所产生的870厘米⁻¹处的吸收相比较,聚甲基丙烯酸甲酯的1733厘米⁻¹处的吸收减少,可看出聚甲基丙烯酸甲酯发生选择性地破坏。在露循环试验箱中经历41小时,聚甲基丙烯酸甲酯的吸收完全消失,而聚偏氟乙烯的吸收还保留,但吸收强度稍有降低。

(3) 氨基醇酸树脂

在佛罗里达9个月的曝露中,三嗪环的吸收(1550厘米⁻¹)完全消失,还有邻苯二酸酯的吸收(750厘米⁻¹)也消失,主链发生断裂,但酯键的吸收保留一部分。三嗪环的吸收消失速度比邻苯二酸酯的吸收消失速度快,交联点也发生断裂。

根据主链苯二酸酯的断裂速度,研究在脱水蓖麻油、三羟甲基丙烷和醇酸树脂类的氨基醇酸树脂中氨基树脂的影响,结果如图11所示,丁基醚化三聚氰胺树脂耐候性最好。

(4) 含有三聚氰胺树脂改性聚丙烯酸酯的聚间苯二酸酯—烷氧基硅烷。

在佛罗里达9个月中,三聚氰胺的1550厘米⁻¹处的吸收减少,间苯二酸的730厘米⁻¹处的吸收也减少,但比氨基醇酸树脂的变化小。在露循环试验箱中经历41小时,三聚氰胺树脂及间苯二酸的吸收完全消失,保留的仅仅为1050厘米⁻¹处的Si—O—Si的吸收。

(5) 醇酸树脂

对于醇酸树脂,研究得比较清楚。在干性油改性醇酸树脂中,由于老化产生的6.2微米处的酮基吸收增大。在这种场合,作为改性油,酮基的生成速度按亚麻油>大豆油≥脱水蓖麻油顺序递减,亚麻油的老化最快。通常,不饱和脂肪酸改性醇酸树脂也比饱和脂肪酸改性醇酸树脂老化快。在红外吸收光谱中,将8.1微米处作为邻苯二酸酯基的吸收,将8.6微米处作为脂肪酸酯基的吸收。研究改性脂肪酸或者多元醇对这些酯基消失的影响,在所有情况下都可以发现,主链的苯二酸基比接枝的脂肪酸基容易发生断裂。在温度46°C和相对湿度95%的条件下进行加速耐候试验,在4~16小时初始阶段,已发现主链断裂,有苯二酸挥发出来。在涂膜老化方面,主链老化比支链老化对涂膜寿命长短的影响大。在加速耐候试验中,相对湿度超过95%,然而,在日本即使进行户外曝露,相对湿度也相当高,如果还考虑到雨水等影响的话,也可认为,湿气这一因素对加速耐候试验和户外曝露的老化机理,有同样的作用。

从多元醇对酯基的影响来说,主链的苯二酸酯基的断裂,都比支链的脂肪酸酯基的断裂先,所以甘油比三羟甲基乙烷或季戊四醇—乙二醇系影响大。此外,作为改性脂肪酸基,辛酸也比脱水蓖麻油脂肪酸影响小。一般认为这是因为辛酸的链较短,比长链脂肪酸酯容易分解,老化初期苯二酸酯基和脂肪酸酯基都以同样的速度发生分解。二元酸的单酯,因水解极

其迅速，所以分解初期，在苯二酸酯分解成单酯之前，苯二酸酯和辛酸酯以同样的速度发生分解，但当苯二酸酯一旦分解成单酯时，残存的酯基也立即分解，所以经过一定期间后，苯二酸酯基分解速度比辛酸酯基分解速度快而大大地加剧树脂破坏。各种醇酸树脂的破坏速度的比较，如图12和表6所示。

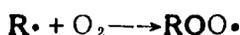
根据在加速耐候试验32小时中，红外吸收强度方面8.1微米和8.6微米处之比的相对值的倒数，可以评定在佛罗里达地区户外曝露1年后涂膜的老化程度。

表6 醇酸树脂涂膜破坏速度的比较

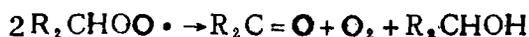
展 色 料	清漆的破坏速度 (32小时)	左项的倒数	户外曝露磁漆的耐久性 (视觉评定)
DCO, PE - Glycol	1.1	0.91	9
Capric TME	1.15	0.87	9
DCO, TME	1.15	0.87	8
DCO, Gly	2.3	0.43	6
Soya, Gly	2.8	0.36	5

(6) 油性涂膜

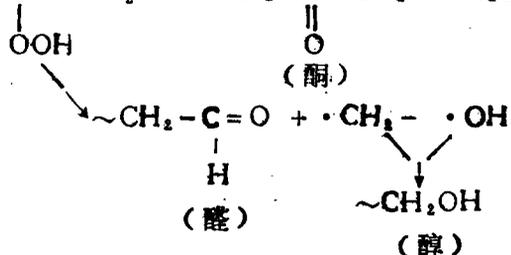
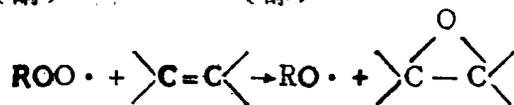
关于干性油的不饱和键的光氧化和分解，其反应模型的各种结构式已有过介绍。光氧化的第1阶段是过氧化物的生成。

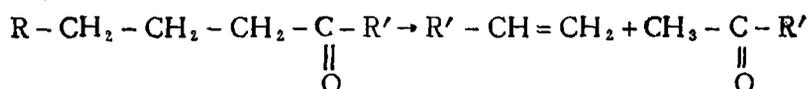
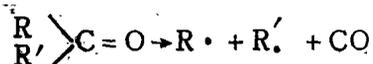
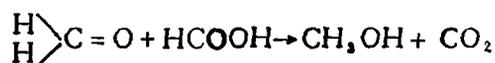


因为生成的过氧化物是不稳定的，在短时间之内会发生分解。



(酮) (醇)





这些反应，主要仅仅是表示亚麻油由于光氧化而引起的分解，不言而喻，因光氧化而生成的游离基，也会引起聚合反应和其他终止反应。用紫外线照射亚麻油涂膜时，涂膜的失重如表7所示。失重是由于涂膜老化产生挥发气体所致，将这些气体收集起来，用红外光谱法研究的结果如表8所示，由此可以确定发生过上述的过氧化物的分解反应。

表7 亚麻油涂膜的紫外线老化速度

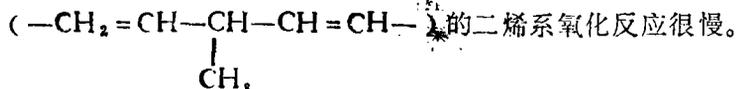
紫外线照射时间(小时)	2	6	14	38
涂膜的失重率(%)	14	38	55	97

涂膜的原始重量：0.0116克

表8 亚麻油涂膜在紫外线照射下分解产生的气体

物质	产生情况
CO ₂	随照射时间增大
CO	在14小时后产生
HCOOH	在2小时后产生，在增多后减少
CH ₃ OH	在14小时后产生，在30小时后增多
CH ₂	确定—CH ₂ —基的存在
C=O	不是HCOOH。H·CHO?

聚合中国桐油的羰基化合物生成速度比亚麻油的还慢。此外，从混合体系的竞争氧化反应来看，关于夺取过氧化基的氢的绝对反应速度，按伯>仲>叔的顺序递减。关于攻击基出现空间障碍问题，如果比较一下天然不饱和脂肪酸的二乙烯甲烷型结构，则含叔碳氢结构

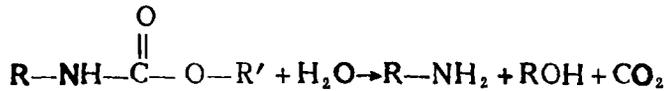
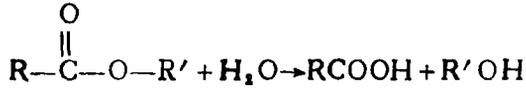


(7) 氨基甲酸酯化油

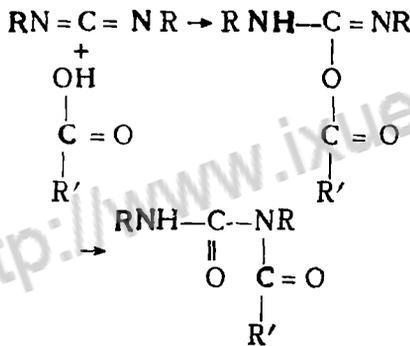
在由妥尔油或米糠油制得的氨基甲酸酯化油的场合，氨基甲酸酯键上没有发现变化，但发现OH基、酯基和环氧基有增加，而次甲基却减少，老化没有导致主链断裂，主要倒是引起支链的脂肪酸基发生断裂。由脂肪酸：季戊四醇 = 3 : 1克分子比的反应生成物制得的氨基甲酸酯化油耐候性最好。

(8) 氨基甲酸酯涂料

聚氨基甲酸酯经户外曝露之后，酰胺基没有变化，酯基减少，尿素、 $-\text{NH}_2$ 和 $-\text{OH}$ 却增多。酯基的减少，是由于用作异氰酸酯硬化剂的聚酯的水解所致，而且也是由于氨基甲酸酯键遭受部分水解所致。



可以确定，在上述这些反应中，伴有一 NH_2 和醇 $-\text{OH}$ 的增多。在进行聚氨基甲酸酯聚合时残存有利用过的催化剂，另者，在初期分解中所生成的羧酸，它们都会促进上述的破坏反应。但是，所生成的羧酸和碳化二亚胺完全发生反应，所以聚酯—氨基甲酸酯涂膜对于水解是比较稳定的，耐候性是优良的。



上述反应是导致尿素键生成的原因。

由TDI制得的聚氨基甲酸酯容易变黄，这是因为存在由于氧化而呈醌结构的氨基所致，至于脂肪族异氰酸酯和脂环族异氰酸酯，其耐变黄性都是卓越的。

(9) 环氧树脂

在多元胺硬化环氧树脂的情况下，次甲基的破坏显著，虽然在红外吸收光谱中归属不清楚，但发现 945厘米^{-1} 和 1105厘米^{-1} 处的吸收增大。通常，发现双酚型的环氧树脂发黄时其耐候性即变坏。这是因为酚结构容易吸外紫外线之故，而且在富有电子的醚键上所连接的芳环，由于被紫外线激发产生游离基而易于氧化。由双酚A型制得脂环型和脂肪族的环氧树脂，可以使耐候性得到显著改进，此外，将用作硬化剂的芳香族胺更换成脂肪族胺，则环氧树脂的耐候性也可以得到提高。

(10) 各种涂膜的氧化老化

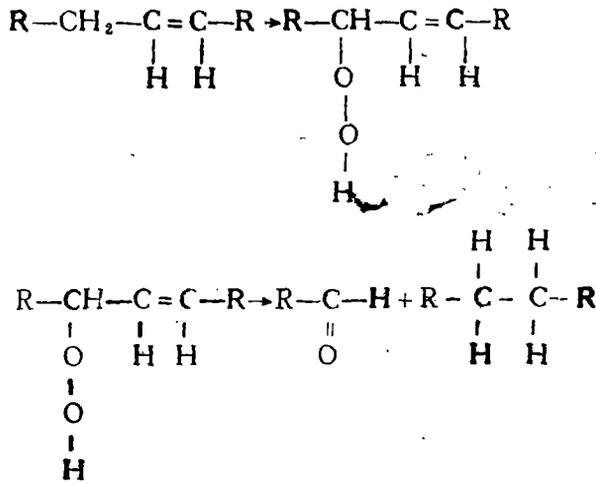
不饱和化合物由于光氧化会产生过氧化物，如果过氧化物分解，就会生成酮和醛等羰基化合物。

因此，根据红外吸收光谱过氧化物（ 3400厘米^{-1} ）和羰基（ 1725厘米^{-1} ）吸收的变化程度，可以比较涂膜的耐候性。在户外曝露前后各种涂膜的这些吸收强度列于表9。

表9 各种涂膜的耐候性(红外线吸收光谱的变化 ΔA)

涂膜	太阳灯 (168小时)			阿利桑那4星期			佛罗里达4星期		
	ΔA			最大 ΔA			最大 ΔA		
	3400厘米 ⁻¹	1725厘米 ⁻¹	着色度①	3400厘米 ⁻¹	1725厘米 ⁻¹	着色度②	3400厘米 ⁻¹	1725厘米 ⁻¹	着色度②
醋酸乙烯胶乳	-0.014	-0.128	10	0.018	0.092	-2.8	-0.035	-0.250	-2.6
丙烯酸胶乳	—	—	—	0.030③	—	+2.5	0.030	-0.910	-3.1
苯乙烯/丁二烯胶乳	0.203	0.358	7	—	—	—	—	—	—
丙烯酸树脂(溶剂型)	0.035	0.0-0.93	10	0.000	0.000	-3.7	0.000	-0.400	-3.5
苯乙烯-丙烯酸酯共聚物(溶剂型)	—	—	—	0.041	0.013	-3.9	0.020	0.050	-5.4
氯乙烯-醋酸乙烯共聚物(溶剂型)	0.049	0.0-0.175	4	0.466	0.20	-1.0	0.070	-0.070	-4.2
氯乙烯-丁二烯共聚物(溶剂型)	0.283	0.455	3	0.300	0.480	+0.8	0.317	0.509	+3.8
同上(含抗氧剂)	—	—	—	0.265	0.734	+0.5	0.198	0.405	-1.4
乙烯基甲苯	—	—	—	—	—	—	0.385	0.712	0.0
乙烯基甲苯/丁二烯共聚物	0.235	0.518	2	0.407	0.992	+5.6	—	—	—
氯化橡胶	0.038	0.057	0	0.088	0.291	+4.4	0.068	0.136③	0.0
大豆油	0.038	0.046	10	—	—	—	—	—	—
亚麻油	0.075	0.113	6	0.067	-0.151	-2.2	0.069③	0.280	-1.6
醇酸树脂	0.066	-0.185	6	-0.003	0.215	-3.4	0.000	-0.340	-2.9
聚酯树脂	—	—	—	0.000	-0.150	-4.7	0.002	-0.640	-3.5

①着色度=10: 不着色 0: 完全着色 ②+B: 变黄 -B: 变兰 ③曝露2星期后



含酯键的化合物，因为遭受水解作用，所以羰基的吸收减少，但变色比较少。氯化橡胶及其他碳氢系树脂容易被氧化，并且连羰基化合物也会分解并使其着色显著。

1-4 环境污染物质

在大气中，除了会使光氧化加速的紫外线和氧因素之外，还存在各种加速老化的物质，它们会与涂膜进行化学反应。在雨水中所存在的物质，调查情况如表10所示。

在涂膜的干燥过程中，大气中的SO₂和涂膜发生化学反应，反而会促进涂膜的硬化。对涂膜的老化而言，温度与湿润状态的影响比SO₂气体的影响大，在干燥状态中，SO₂气体不怎么加速涂膜老化。经长时间SO₂处理而硬化了的涂膜，也会与SO₂发生交联反应而使涂膜耐候性变好，但是在不发生反应的情况下，如果使涂膜中SO₂浓度增大，则会加速涂膜老化。经SO₂长时间反应硬化了的场合，交联密度变高，涂膜的耐水性增大，耐候性变好。据说氯化氢气体也有与SO₂一样的影响。经SO₂处理过的涂膜，在曝露时其耐候性与SO₂处理日数的关系，如图13所示。

如果SO₂和氨同时作用的话，则在涂膜表面有硫酸铵的结晶析出。中程度析出时，硫酸铵结晶为3~4微克/厘米²，相当大量析出时，则为10微克/厘米²。如果大气中含有0.1PPm SO₂，则2米³(原文米²，疑有误—译注)的空气就会使涂膜析出4微克/厘米²的硫酸铵。

硫化氢气体比涂膜展色料还更容易与颜料反应而使涂膜变色。

涂膜的变色也与大气中的水溶性重金属等有关，若有0.1PPm铁存在，涂膜会变黄，而若有0.5PPm铜存在，则涂膜会变成褐色。

另外，其他水溶性物质渗透入涂膜中，在渗透压的作用下会使涂膜起泡。

2. 热老化

视气氛不同而异，在氮气流中仅仅是热的单独作用，但在氧存在下则会发生热氧化。

(1) 醇酸树脂

甘油-苯二酸体系在320~365°C发生酯基分解，而采用季戊四醇的体系则是在402°C。虽然分解温度也视改性油的不同而异，但干性油改性醇酸树脂的酯键即使被分解，脂肪酸部

分却被聚合起来，所以如同不干性油改性的醇酸树脂那样，不会和酯键分解同时完全挥发掉。采用各种苯二酸为原料的醇酸树脂和硅油改性醇酸树脂的耐热性，按邻苯二酸<间苯二酸<对苯二酸<硅油改性的顺序递增（见图14）。

表10 雨水中存在的物质(英国)

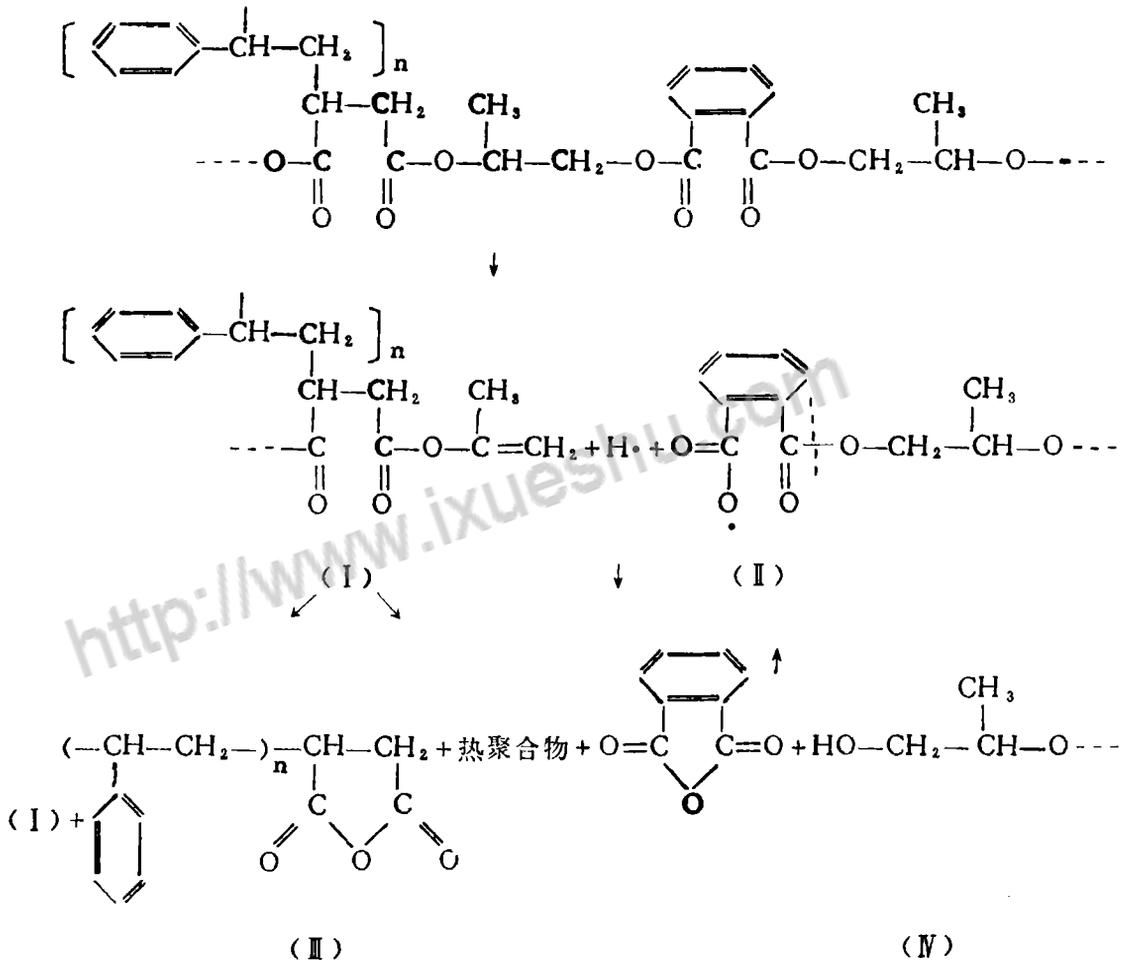
年	季节	总雨量 (毫升)	不溶性 物质 (毫克)	PH	可溶性 固体粒子 (PPm)	氯化物 (PPm)	硫酸盐 (PPm)	铁 (PPm)	铜 (PPm)	重金属 (以Ca计) (PPm)
(A) 天晋顿地区										
1956	夏 冬	24680	137	5.5	31	10	10.5	0.2	0.1	6.5
		18957	200	4.5	56	15	17	0.5	0.5	9
1957	夏 冬	25225	125	5.6	62	13	13	0.07	0.1	6
		20066	136	4.0	45	10.5	5.0	0.4	0.3	4.0
1958	夏 冬	31150	132	4.7	22	11	13	0.6	0.07	5.0
		19310	115	4.4	19	6	4.3	0.8	0.5	2.5
1959	夏 冬	11220	145	5.2	60	7.7	9.6	0.2	0.1	7.3
		29060	140	4.1	42	11.7	11	0.4	0.2	4.4
1960	夏 冬	22315	136	4.8	42	10.4	9.3	0.2	0.1	4.2
		31980	118	4.6	47	13	9.6	0.15	0.1	6.2
1961	夏	19790	121	5.6	44	9.0	7.6	9.1	0.3	0.2
(B) 曼彻斯特地区										
1956	夏 冬			3.7	45	12	18	0.6	0.1	
				3.6	68	21	28	2.0	0.2	
1957	夏 冬			4.7	107	20	39	1.5	0.1	
				3.2	196	25	102	7.0	0.15	
1958	夏 冬			3.6	102	10	52	3.1	0.1	
				3.3	79	14	20	4.7	0.25	
1959	夏 冬			3.9	126	9.5	11	2.7	0.15	
				3.3	183	25	61	14.5	0.4	
1960	夏 冬			3.5	56	13	14	3.0	0.15	
				3.2	40	19	24	2.0	0.2	
1961	夏			3.9	53	15	23	0.6	0.1	

夏和冬各为6个月的平均值

硅油改性醇酸树脂的酯键遭受热分解，苯二酸会完全挥发，涂膜以Si-O-Si为主体的物质残留下来（见图15）。

(2) 不饱和聚酯树脂

在减压情况下的热分解机理，如下所示。



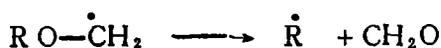
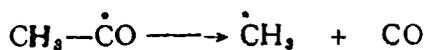
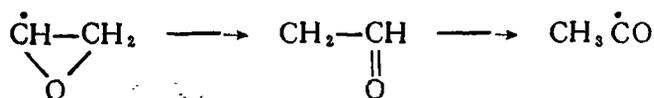
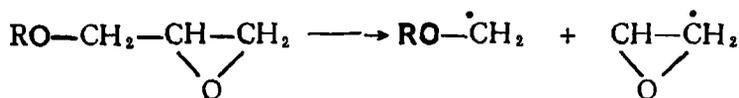
采用无水马来酸为二元酸的不饱和聚酯，比采用无水苯二酸为二元酸的不饱和聚酯的耐热性还好。此外，若用苯乙烯将不饱和聚酯交联，则其热分解温度范围移向高温侧，但分解速度加快。酯基的热分解在300~400°C发生（原文为300~4000°C，可能有误——译注）。

(3) 环氧树脂酯

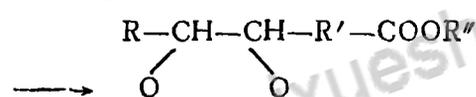
耐热性视改性脂肪酸的不同而异，不饱和脂肪酸改性物，由于受热相当容易引起聚合反应而使环氧树脂稳定化。环氧树脂的酯键，因为相当稳定，所以比低级醇酯难于遭受热分解。此外，残存OH基也是相当稳定的，不太会发生脱水反应。由于热分解，皂化值增大，脂肪酸基的双键分解，断定了羧酸有生成。酯基的分解温度在365°C左右，而环氧树脂的分解温度则大约从407°C开始。

(4) 环氧树脂

环氧树脂的热分解机理如下所示。



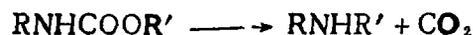
环氧化脂肪酸酯按如下机理进行热分解。



(5) 聚氨基甲酸酯

嵌段化的聚异氰酸酯涂料在高温下会发生热解离，从而可使异氰酸酯稳定化。

氨基甲酸酯键的热分解在175°C以上发生，反应如下。



在氮气流中分解速度极慢，但在空气中却比较容易发生热分解。异氰酸酯基的影响，在空气中是按HMDI<XDI<TDI的顺序，而在氮气流中耐热性却按TDI<HMDI<XDI的顺序递增。

(6) 裂 纹

涂膜的裂纹，由化学老化反应引起涂膜的脆化和底板与涂膜之间收缩力的差别产生，或者仅仅起因于涂膜的破坏、漆膜延伸特性等和不伴有化学变化的涂膜特性。在底板和涂膜的附着力大，收缩力的差别大，且涂膜所具有的断裂伸长小，则容易引起裂纹。特别是冷缩比热胀更容易产生裂纹。一般的涂膜的收缩力，比木材及金属的收缩力都大。石油组份合成的干性油和天然的干性油涂装在木材上时，天然干性油比合成干性油出现裂纹的危险性还小。这是因为合成干性油比天然干性油容易遭受光氧化的缘故。

物理上的裂纹，可以通过底板处理来防止，而由于化学的脆化所引起的裂纹，若不改变涂料组成，则不能预防。

涂膜由于吸湿和干燥产生的变形，及涂装木材的涂膜由于吸湿产生的内部变形，如表1所示。

表11 由相对湿度变化产生的涂膜的变形及涂装木材的涂膜的内部变形①

相对湿度 的变化 (%)	涂膜本身的变形		涂装木材的涂膜的内部变形(%)			
	膨润率 (%)	收缩率 (%)	针叶树木材		阔叶树木材	
			不直木纹	直木纹	不直木纹③	直木纹
涂膜 ②	40→80	80→40	40→80	40→80	40→80	40→80
PE	0.0367	0.0445	1.80~2.36	0.76~1.56	^x 2.36~3.40	1.16~1.80
PU	0.1500	0.1032	1.69~2.25	0.65~1.45	2.25~3.29	1.05~1.69
AA	0.1545	0.0651	1.69~2.24	0.64~1.45	2.25~3.29	1.05~1.69
NC	0.0027	0.0081	1.80~2.40	0.80~1.60	^x 2.40~3.44	1.20~1.84

①试验温度40°C

②PE: 聚酯

PU: 聚氨酯甲酸酯

AA: 氨基醇酸树脂

NC: 硝化纤维素漆

③x: 涂膜有出现裂纹的可能

阔叶树木材比针叶树木材变形大，不直木纹又比直木纹变形大，裂纹容易沿直木纹产生。涂装体系的变形比涂膜的拉伸断裂伸长大时，涂膜便产生裂纹。各种涂膜的断裂伸长如表12所示。

表12 各种涂膜的断裂伸长

涂 膜	断裂伸长(%)
熟炼油	2~20
漆酚树脂	2~10
醇酸树脂	5~30
氨基醇酸树脂	3~6
环氧树脂酯	5~25
胺硬化环氧树脂	2~4
硝化纤维素漆	2~6
醋酸乙烯乳液	30~60

结 语

引起涂膜老化的因素如上所述，除此之外还有药品、微生物、海水、放射线、电、火等因素，关于这些内容，因另有报导，故本文从略。另外，涂膜的变色、褪色等受颜料的影响很大，但在本文中却省略了。然而，关于采用无机颜料表面处理的防老化方法，另有鹤田氏的综述。可参见〔色材，49，2（1976）；同上，49，69（1976）〕。

（图1—4，6，8—15及引用文献51篇从略）

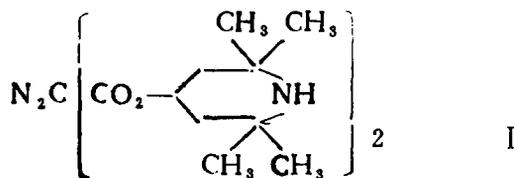
译自《涂装技术》（日文） 15（11），85~101（1976）

翻译：甘润德 校对：黄镇国（广州地理研究所）， 朱福海



高聚物稳定剂——重氮羧酸衍生物

受阻胺或羟基吡啶的重氮乙酰衍生物是高聚物的光稳定剂，当在100°C以上受热或受紫外光辐照时，与高聚物反应。



例如，19.1克双(2,2,6,6四甲基吡啶基-4)丙二酸酯、9.9克 $\text{CH}_3-\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle-\text{SO}_2\text{N}_3$ 、7.1毫升 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 和85毫升 CH_3CN 在室温下搅拌24小时，得到双(2,2,6,6四甲基吡啶基-4)重氮丙二酸酯(I)。含0.2份十八烷基3-(3,5-二特丁基-4-羟基苯基)丙酸酯和0.25份I的聚丙烯，经氙灯曝露，羰基消光系数(5.85微米)达到0.3，需要14170小时，而不含I的对照样品只要1050小时。

译自C.A.88, 137443h (1978),

(原载Ger. Offen.2727385)

(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. [涂膜老化及其检测](#)
2. [果蔬涂膜保鲜技术研究现状与应用前景](#)
3. [涂膜的老化](#)
4. [纤维对沥青混合料老化的影响与机理研究](#)
5. [涂膜处理对板栗仁保鲜影响的研究](#)
6. [面包老化作用的研究进展——老化机理探讨](#)
7. [关于氧化锌非欧姆陶瓷老化机理的新见解](#)
8. [涂膜的老化机理](#)
9. [高分子材料的环境行为与老化机理研究进展](#)
10. [高分子材料老化机理初探](#)