# 影响漆膜老化的因素

### 陈舜娥

漆膜(油漆涂层)在各种不同的物理、化学因素的作用下,所发生的不可逆变化,能影响漆膜的物理、化学及机械性能,甚至使漆膜受到破坏。漆膜出现失光、变色、粉化、起泡、裂纹、剥落等现象,通常称为漆膜的老化。

在反复试验的过程中,发现了漆膜在不同的试验条件下,有着不同的老化速度。试验表明:漆膜的老化速度是随日照时间的增加而加速;随温、湿度的升高而加速;随腐蚀气体浓度的增加而加速等等,换言之,老化速度随老化条件的严酷而加速,这些不同的老化速度直接关系到各种漆膜的实际使用寿命。

众听周知,漆膜在各种各样的内因和外因的影响因素作用下,发生了老化,出现了多种形式的破坏。其主要形式可分为:氧化破坏、热破坏、水解破坏及光化学破坏等。因此,为了进一步解决漆膜防老化的问题,探索其不同条件下各影响因素的作用是很有必要的。

## 一、内 因

#### 1、漆膜的化学结构的影响。

漆膜破坏的趋势决定于成膜物质的分子结构。不同的高分子材料所制成的漆膜,其耐老化性能及所出现的老化现象都不同。漆膜的老化主要在于聚合物在光、热作用下引起裂解及交联。裂解的结果,使大分子链断裂,分子量降低,交联的结果,便形成了支链和环,并产生了体型结构。在聚合物裂解和交联过程中,游离基的形成起着极大的作用,在链中存在着(油的)双键分子会促进破坏过程。

例如:油性漆膜的光氧化和分解,光氧化的第1阶段是过氧化物的生成:

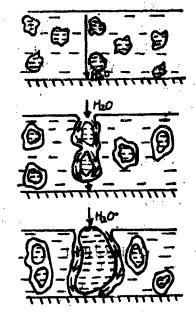
这些反应仅仅是表示亚麻油由于光氧化而引起的分解,所以当用紫外线照射亚麻油漆膜 时,会引起漆膜的失重。这是由于涂膜被分解的结果所形成的醇、醛和酮都属于涂膜内的有 害性挥发物,使得在涂膜形成过程中,产生的某些主要化合价健(醚键及过氧化物键)会发 生断裂的结果。

因此,油的不饱和度越大,则在形成涂膜的过程中,剩余双键也越多,涂膜的老化过程 也就越快。

### 2、颜料的影响:

颜料是涂料的一个重要组成部分,是漆膜老化的重要影响因素。颜料的存在,能改变漆 膜的老化机理,这是由于颜料的浓度、 颗粒的大小、形状、化学性质等对漆 膜的影响不一样,而且漆膜的性质与 颜料对基料的亲和性也有关(如图一 所示)。颜料有吸收紫外线的效果, 例如着色漆膜,由于颜料的作用,其 耐光性就较强。但颜料的存在,也有 起加速漆膜老化的作用,特别是在含 有白色颜料的漆膜上,泛黄特别显 著。

漆膜在大气条件下的稳定性与颜 料的光吸收作用有关。据报导,费黑 差不多完全地吸收了可见光, 剧烈地 反射出紫外线并部分地透 过 4300 一 3300埃 波长范围的光线,因此,炭 黑便成了保护漆膜及其它聚合物免受



图(一) A.渗透的水通过 颜料基料相连 接的表面,没 有水解作用。

B. 在颜料表面 周围形成连接 水层的水解作 用。

C.与B一样且 存在大的颜料 块。

### 光影响的滤光器。

氧化锌能完全吸收波长<3660埃的紫外线并强烈地反射出可见光(约91%)。

二氧化钛能吸收波长<4100 k 的光线,并 在极大程度上反射出可见光。但是二氧化钛对光的防护能力取决于它的晶体结构(金红石型或锐钛型)。在 油 漆涂层中,金红石型比锐钛型有效得多,因为金红石型的光化学活性较小,而 锐 钛型的二氧化钛,由于光敏性大而能加速漆膜的粉化。

#### 3、漆膜中溶剂的影响:

溶剂对漆膜的影响很大, 它可影响漆膜的施工性和耐老化性。

在底材(钢板或铝板等)上形成漆膜的过程中,由于涂膜的体积会缩小(收缩),随着溶剂的挥发,便形成内部张力。而且收缩的程度取决于溶剂挥发的速度,亦与涂膜在形成过程中的粘度增大有关。在制板过程中,若溶剂挥发太快,在第二次流平以前过早地失去流动性,那么制成的漆膜将有多种弊病,刷涂和喷涂的漆膜均存在这一问题,特别是喷涂时,如果喷枪离工件的距离太远,当漆雾到达工件之前,溶剂已过多地挥发,所形成的漆膜便会出现桔皮和发雾,甚至不能形成连续的膜。另一种情况是在形成湿的漆膜后,在表面的溶剂挥发太快,致使表层的温度比底层低,这时,溶剂会上下发生对流,使得表层的物质下陷,底层的漆料上升,致使漆膜被分成无数的小单位,在每个小单位的中心稍稍凸起,这种现象如果不能在漆膜固化之前及时地流平,那么便会形成桔皮。

溶剂的存在可以改变漆膜施工的涂刷性,然而,如若溶剂的挥发速度太快,那末,其所导致的弊病,将使漆膜的老化过程加速。在硬底材上的漆膜存在的应力有两种来源:①由于溶剂的挥发及能使体积缩小的化学反应,缩小了漆膜的体积。②漆膜和载片的线膨胀系数不同。在漆膜老化过程中,由于外力和内应力作用的结果,会使涂层的机械性能发生变化而使漆膜破坏。

### 4、涂装工艺对漆膜的影响:

漆膜的制板施工条件及涂装于实物上的工艺,对漆膜老化有相当重要的影响。

在制板过程中,固化得较慢的涂料,如果喷涂得过厚,特别是在直立的表面上,容易形成波纹状的不平整表面。

在施工中,施工环境对油漆成膜状态的影响很大,例如施工环境的温度过高或工件本身的温度太高,会造成桔皮,一般奇适的喷涂温度为20°C。又例如:泛黄,对于自干漆来说,主要是氧化干燥,而氧化便生成有色化合物,这就是泛黄的源由,对于烘干漆来说,主要是热聚合干燥,因此,在漆膜溶化过程中极少泛黄,但当成膜后的漆膜烘烤温度过高或时间太长时,都会造成泛黄。

从实海挂板的试验表明,涂装工艺对漆膜的使用寿命有较为突出的影响。如 在 铁 売 防 污漆上,涂一层812型的防污漆,无论在哪个季节浸海,在三个月内防污能力,不变,832 甲×1+812×1(即832甲配方油漆一道+812配方油漆一道)的样板具有4-6个月的防污能力,而单用832甲×2(二道)却只有2个月的防污能力。这说明了该方法能够发挥812配方的防污能力,而且能发挥底层832配方的作用,所以若将这二种防污漆配套使用,则具有防污能力的加和性,能提高其使用寿命。

### 5、底材对漆膜的影响

漆膜被涂于各种各样的使用对象上,使用对象的材料对漆膜的美观及使用寿命有 直 接的 影响,如平面不平滑,影响了家具的外观。又如钢板质量对漆膜的使用寿 命也有影响:当涂了油漆的钢板长期处在试验或使用的环境中,在外界的水份渗透 过 漆 膜 与 钢 板 接触时,在钢板上可发生下列的反应:

 $Fe^{+2}+2H,O\rightarrow Fe(OH),+2H$ 

2Fe(OH)<sub>2</sub>+½O<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O→2Fe(OH)<sub>3</sub>

 $2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \cdot H_2O + H_2O$ 

从上述的反应中所产生的 $Fe(OH)_2$ 和 $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ 是 红锈,红锈的产生使漆膜形成锈蚀。

### 二、外 因

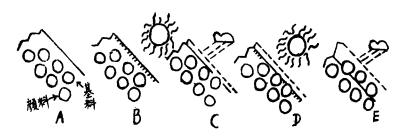
天然气候和人工气候中的各个基本因素,对漆膜的老化有着极其重要的影响:

### 1、紫外光和水的联合作用

漆膜在天然气候和人工气候下进行试验,会出现光泽损失和颜色的损失并产生粉化,这是由于紫外线照射的结果,波长为<2900埃的紫外线烈影响最强烈,而波长在5000埃以上的光实际上对涂膜的性能影响不大。例如:二氧化钛受紫外线作用而还原,同时,所产生的原子氧,潜于基料之中,使其氧化而崩坏。

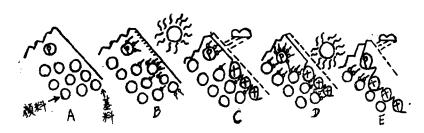
据报导,用电子显微镜观察金红石型和锐钛型二氧化钛颜料在老化时间粉化的变化情况,如图(二)和图(三)所示。

从图(二)和图(三)中可以看出粉化是由于颜料的敏化性能所引起的。当存在着水份以及 处于高温时,粉化更为剧烈(从表3可以看出)。可见,光能量的大小对聚合物的老化是一个 重要因素。



图(二)用非粉化型的二氧化钛颜料着色的 涂膜横断面 ·

- A. 没有曝露的漆膜。
- C. 下雨以后的辐射表面。
- E。继续下雨以后的表面。
- B. 太阳辐射以后的表面。
- D. 太阳辐射曝露后的降解表面。



图(三)用粉化型的二氢化钛颜料着色的涂膜横断面。

A. 没有曝露的漆膜。

B。太阳辐射以后的表面。

C. 下雨以后的辐射表面。

D. 太阳辐射曝露后的降解表面。

E. 继续下雨的表面。

#### 2、氫的影响

氧化破坏是漆膜最普遍的破坏形式。氧的存在与否对漆膜老化的影响甚大。在黑暗的地方,氧化反应虽然较慢,但由于有光的后效作用,所以氧化反应并未停止,此外氧分子能形成•OO•基团,很容易与漆膜中被激发的氧原子结合,成为漆膜老化的主要原因。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。过氧化物分解成ROO•,夺取高分化合物中的H而使氧化继续进行。

在氧化反应过程中形成氧化物的同时并析 出 氧 化破坏的挥发物 —— $CO_2$ 、HCOOH、 $CH_3COOH$ 、 $H_2O_2$ 等。如于性油漆膜,吸收10-12%的氧之后,便形成了不可逆的老化漆膜。

#### 3、水份的影响

水份是漆膜起泡的主要原因,漆膜吸收了水份便溶胀起泡,当温度升高时更加明显。

漆膜吸收了水份以后会引起漆膜体积增大,并因此产生使漆膜变形和 足 够 大的 起泡压力,致使漆膜起泡。起泡还与粘附程度有关,涂层对表面的粘附力越大,则涂层形成气泡的可能性就小。

#### 4、温度交变的影响

裂纹是漆膜老化的一个重要特征,它的产生有二种原因:①由于温度的冷热交变会引起漆膜和底材产生膨胀和收缩,当漆膜与底材两者之间的收缩率差别较大时,在涂膜上就形成较大的内应力,致使漆膜产生裂纹。②由于化学变化而引起漆膜脆化。在各种自然气候和人工气候条件下,因为化学变化的结果,由漆膜内排除出不同的反应产物,致使漆膜的机械强度降低而产生裂纹。

#### 5、化工气体的影响

化工气体的存在,对漆膜老化有很大的促进作用。主要原因是由于有 $SO_2$ 、 $NH_3$ 和 $H_2S$ 等腐蚀介质的影响,它们与漆膜起作用:

$$SO_2 \xrightarrow{+O_2} SO_3 \xrightarrow{+H-O-H} H_2SO_4$$

由于存在上述反应,致使漆膜各层之间的附着力降低,从而引起漆膜剥落并使钢材腐蚀。 NH。和SO。如果是同时对漆膜起作用,便使漆膜表面有硫酸铵的结晶析出。 H,S的存在容易与颜料起反应,而引起漆膜变色。

影响漆膜老化的其它因素不在这里——叙述。 (参考文献从略)

# 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. 客车漆膜外观的影响因素
- 2. 漆膜桔皮的影响因素及防治方法
- 3. 面包的老化及其影响因素
- 4. 影响漆膜老化的因素
- 5. 漆膜的耐沾污性及影响因素
- 6. 出土古代漆膜老化因素的探讨
- 7. 影响漆膜耐磨性测定因素的探讨
- 8. 浅谈影响漆膜质量的因素及改进方法
- 9. 影响聚氨酯漆膜残留气味的因素
- 10. 包装漆膜的检测及其影响因素