

环境试验与评价

聚酯粉末涂料在湿热环境的自然老化与 氙灯老化的相关性研究

时宇¹, 揭敢新¹, 祁黎¹, 王俊¹, 高泽海¹, 张捷², 陶友季¹

(1. 中国电器科学研究院有限公司 工业产品环境适应性国家重点实验室, 广州 510663;

2. 擎天材料科技有限公司, 广州 510300)

摘要: **目的** 考查聚酯粉末涂料的自然和人工老化的相关性。**方法** 在琼海湿热气候环境开展 NH3307、NH5307、NH9307 系列的三种聚酯粉末涂料的自然暴露试验, 通过开展 4 种氙灯加速老化试验, 比较自然和加速老化的相关性, 选出最适合模拟湿热环境的氙灯加速老化方法。基于涂料的保光率, 对模拟湿热环境的氙灯加速老化方法及自然湿热环境(琼海)的加速性进行探讨。**结果** 经过 24 个月的自然老化后, NH3307 和 NH5307 涂料的保光率下降到初始性能的 50% 左右, NH9307 涂料下降到 70% 左右。氙灯加速老化方法 2 对 3 种涂料加速因子分别为 17.62、12.44 和 10.36。**结论** NH9307 涂料具有最好的耐候性。氙灯加速老化试验方法 2 能够较好地模拟涂料在湿热环境中的老化过程。

关键词: 聚酯树脂; 粉末涂料; 自然老化; 氙灯老化; 加速因子

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2019.10.017

中图分类号: TQ317.6 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2019)10-0100-05

Correlation Study on Natural and Xenon Lamp Weathering Tests of Powder Coating Based on Polyester Resin in Hot-Humid Environment

SHI Yu¹, JIE Gan-xin¹, QI Li¹, WANG Jun¹, GAO Ze-hai¹, ZHANG Jie², TAO You-ji¹

(1. State Key Laboratory of Environmental Adaptability for Industrial Products, China National Electric

Apparatus Research Institute Co., Ltd., Guangzhou 510663, China;

2. Guangzhou Kinte Material Technology Co., Ltd., Guangzhou 510300, China)

ABSTRACT: Objective To research the correlation of natural and artificial weathering polyester powder coating. **Methods** Natural exposure tests of NH3307, NH5307, NH9307 polyester powder coatings were carried out in Qionghai hot and humid climate. The correlation of natural and accelerated ageing was compared through four kinds of xenon lamp accelerated aging tests to choose the method which was most suitable for simulating the hot and humid environment xenon lamp accelerated aging. The gloss retention, the method for xenon lamp accelerated aging test in hot and humid environment and the acceleration in natural hot and humid environment (Qionghai) were discussed. Results After 24 months of natural aging, the gloss retention of NH3307 and NH5307 dropped to about 50% of the initial performance, that of NH9307 coating dropped to around 70%. The accelerated factor of xenon lamp accelerated aging method for two to three kinds of coating was 17.62, 12.44 and 10.36 respectively. Conclusion NH9307 coating has the best weather resistance. The second method of Xenon lamp accelerated aging test

收稿日期: 2019-03-10; 修订日期: 2019-12-03

基金项目: 广州市科技计划项目(201607020028); 广东省省级科技计划项目(2017B090916001)

作者简介: 时宇(1985—), 男, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为高分子老化。

通讯作者: 陶友季(1981—), 男, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为高分子材料及制品的环境适应性。

can well simulate the coating aging process in hot and humid environment.

KEY WORDS: polyester powder coating; natural weathering; xenon lamp weathering; accelerated factor

粉末涂料自诞生起便展现出了优越的性能, 在传统家电、建材、家具、汽车等领域广泛应用^[1-5]。由于国际和国内政策对 VOC 的排放限制^[6-7], 溶剂型涂料已逐渐被限制使用, 而粉末涂料的 VOC 排放几乎为零, 对环境的污染大大降低, 在涂料工业中所占的比例逐年上升。涂层在户外环境中受到紫外辐射及水、酸雨、氧气等作用, 会不断老化降解, 降低其使用寿命。因此, 延长粉末涂层的耐候性对于节能减排、提高材料使用寿命都有十分重要的意义。聚酯树脂作为粉末涂料的重要组成部分, 是优化粉末涂料耐候性的关键^[8-10]。

文中通过对耐候型聚酯粉末涂料 NH3307、NH5307、NH9307 共 3 种产品^[11-13], 分别开展琼海湿热环境的自然老化试验和氙灯加速老化试验, 考察两

者的相关性, 筛选出最适合模拟湿热环境的氙灯试验方法。同时, 计算氙灯试验与自然老化试验的加速系数, 为通过氙灯加速老化考察粉末涂料耐候性提供依据。

1 试验

1.1 原料及样板制备

建材用聚酯粉末涂料 NH3307、NH5307、NH9307 (广州擎天材料科技有限公司) 系列。三种涂料的性能参数见表 1。将涂料喷涂于 Q235 钢板两面, 钢板尺寸为 70 mm×150 mm×0.5 mm, 涂层厚度为 150~200 μm。

表 1 聚酯粉末涂料的性能参数

性能	NH3307	NH5307	NH9307
外观	浅色片状固体	浅色片状固体	浅色片状固体
色度 (50%DMF 溶液)	≤1	≤2	≤2
酸值/(mgKOH/g)	30~35	30~36	30~36
软化点 (环球法)/℃	103~113	101~115	101~115
玻璃化转变温度/℃	~67	~65	~65
熔体黏度 (ICI, mPa·s/200 ℃)	5000±1000	5000±1500	5000±1500
反应性 (180 ℃, 7%T105) /s	230±30	180±60	130±40

1.2 主要设备及仪器

试验所用设备为氙灯老化箱 (Ci4000, 美国 ATLAS 公司)。测试仪器为三角度光泽计 (Sheen 160, 德国毕克公司)。

1.3 自然暴晒试验

按 GB/T 3681—2000《塑料大气暴露试验方法》在琼海开展自然大气无背板暴晒试验, 暴晒角为南向 45°。涂料样板在第 1 年的试验期内, 每 3 个月取样 1 次, 第 2 年每 6 个月取样 1 次, 每次均取 3 块小方片进行性能测试。

1.4 氙灯老化测试

采用 Atlas Ci4000 型氙灯试验箱对上述高分子材料进行人工加速老化试验, 具体试验参数见表 2。氙灯老化试验共采用 4 种方法: 方法 1 是通常的国际标准测试, 方法 2 是参数模拟湿热环境; 方法 3 是参数模拟干热环境; 方法 4 是加入了光照黑暗循环。

1.5 光学性能测试

按照 GB/T 9754—2007, 用 BYK 4430 微型多角度光泽仪对涂料样板曝晒面在 60°入射角下进行光泽

度测量, 结果取 3 次测量的算术平均值。

2 结果与讨论

2.1 光学性能变化

保光率是材料在老化后的 60 率镜面光泽与初始值的比值, 反应了涂料在老化过程中表面光泽的保持率, 是行业常用的涂料耐候性考察指标。三种粉末涂料在琼海进行自然老化试验期间的保光率变化如图 1 所示。可以看出, 在琼海经过 24 个月的自然老化后, 保光率随着时间的延长呈下降趋势。在自然老化的前 12 个月, 三种粉末涂料的保光率变化相对较小, 12 个月后保光率迅速下降。在自然老化 24 个月后, NH3307 和 NH5307 涂料的保光率下降到初始性能的 50%左右, NH9307 涂料下降到 70%左右。说明 NH9307 涂料在琼海进行自然老化过程中的耐候性好于 NH3307 和 NH5307 材料。

三种涂料在琼海湿热环境条件下进行自然老化试验, 将保光率与老化时间进行拟合, 结果见表 3。其中 ΔG 为保光率, t_n 为自然老化时间。可以看出, 保光率和时间呈指数下降的关系。

表2 氙灯老化试验参数

方法	测试标准	测试条件				
		辐照度/ (W·m ⁻² ·nm ⁻¹ @340nm)	黑板温度/℃	相对湿度/%	降雨周期/min	箱体空气温度/℃
1	ISO 11341—2004 方法 A	0.51	65±2	50±10	18/102	38±3
2	PV3930	0.5	65±2	70±10	18/102	40±5
3	PV3929	0.6	90±2	20±10	光照	50±2
4	SAE-J2527	0	黑板温度(38±8)℃, 相对湿度 95%±5%, 60 min 黑暗循环, 箱体空气温度(38±8)℃, 正面+背面水喷淋			
		0.55	黑板温度(70±0)℃, 相对湿度 50%±5%, 40 min 光照循环, 箱体空气温度(47±7)℃			
		0.55	黑板温度(70±0)℃, 相对湿度 50%±5%, 20 min 光照循环, 箱体空气温度(47±7)℃, 正面水喷淋			
		0.55	黑板温度 70℃±0℃, 相对湿度 50%±5%, 60 min 光照循环, 箱体空气温度(47±7)℃			

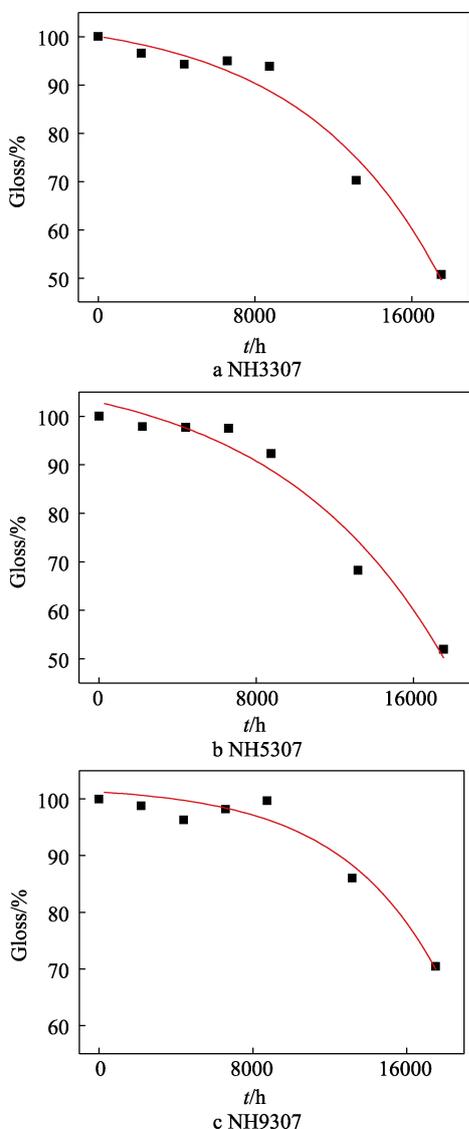


图1 不同粉末涂料在自然老化期间的保光率变化

2.2 光学性能变化

分别采用四种方法对三种粉末涂料进行氙灯加

表3 不同粉末涂料的保光率-时间拟合方程及其相关性

涂料	拟合方程	相关系数 R
NH3307	$\Delta G = -4.63e^{(t_n/7075.00)} + 104.67$	0.970 31
NH5307	$\Delta G = -7.91e^{(t_n/8603.71)} + 110.78$	0.938 70
NH9307	$\Delta G = -1.11e^{(t_n/5193.34)} + 102.37$	0.942 13

速老化试验,期间的保光率变化如图2所示。从图2a中可以看出,NH3307涂料在采用方法2进行的氙灯老化试验中,老化约800h后,保光率下降到初始值的50%左右;老化1000h后,保光率下降到初始值的约40%。采用方法1、3、4进行氙灯老化试验中,老化1600~2000h后保光率依然保持在80%左右。图2b中NH5307涂料的氙灯老化试验的结果与NH3307涂料相似,采用方法2进行的氙灯老化试验,老化1300h后,保光率下降到约50%;老化1600h后,保光率下降到约20%。采用方法1、3、4进行氙灯老化试验中,老化1600~2000h后,保光率依然保持在约80%~95%。图2c中,NH9307涂料在采用方法2进行的氙灯老化试验中,老化1600h后,保光率下降至约70%;采用方法1、3、4的氙灯老化在1600~2000h后,保光率保持在85%以上。

可以看出,三种涂料在采用方法1、3、4的氙灯老化试验中,保光率始终保持在较高的水平上。可以认为,涂料表面没有发生明显的老化现象。采用方法2的氙灯试验中,三种涂料保光率的下降幅度明显高于其他三种氙灯试验方法。

采用皮尔逊相关系数考察涂料的自然老化和氙灯老化之间的关系。皮尔逊相关系数法是度量两个变量之间关联程度的最常用方法,其数学表达式为:

$$\rho_{X,Y} = \frac{N \sum XY - \sum X \sum Y}{\sqrt{[N \sum X^2 - (\sum X)^2][N \sum Y^2 - (\sum Y)^2]}}$$

采用四种氙灯老化方法对三种涂料的老化和自然老化之间的相关系数见表4。可以看出,采用试验方法2的氙灯加速老化和自然老化的相关系数最高,

其次是方法 4。

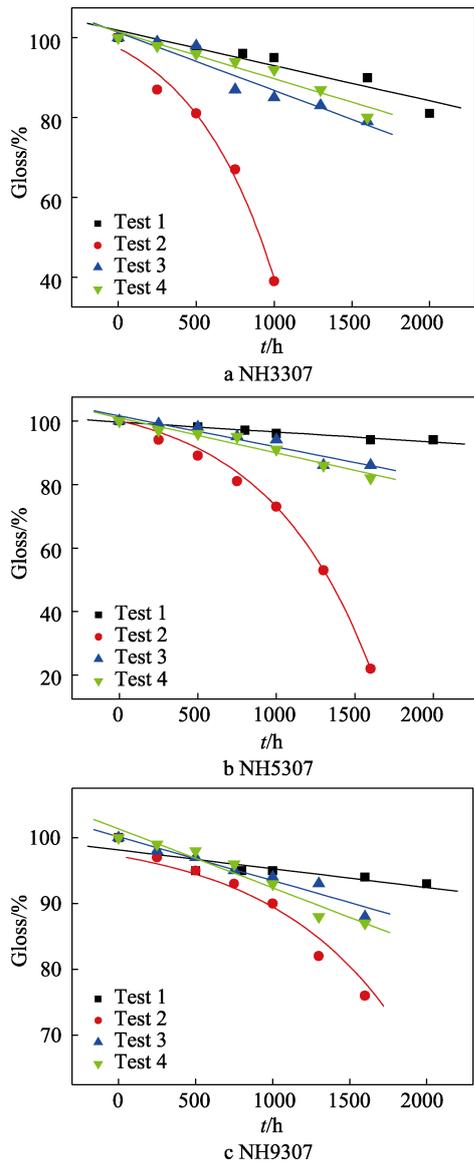


图 2 不同粉末涂料在氙灯老化期间的保光率变化

表 4 不同粉末涂料的自然老化和氙灯老化的皮尔逊相关系数

涂料	方法 1	方法 2	方法 3	方法 4
NH3307	0.74	0.97	0.77	0.86
NH5307	0.68	0.97	0.83	0.95
NH9307	0.54	0.91	0.77	0.83

对比 4 种氙灯老化方法的试验结果，可以看出，只有采用方法 2 试验的涂料保光率大幅下降，与三种涂料在琼海自然老化中保光率下降的结果相近。产生这种结果在于氙灯试验条件的差异，方法 1 和方法 3 的条件分别模拟了普通环境和干热环境，与琼海的湿热环境条件有较大差异，其试验结果与自然老化试验的相关系数也低。方法 2 和方法 4 的试验条件更接近于琼海的自然环境参数，由于存在光照黑暗循环，方法 4 的参数严酷性不如方法 2，其试验结果相对自然

老化试验的加速性和相关系数也低于方法 2。综合氙灯试验的试验条件，以及与自然老化的试验结果比较，可以认为氙灯老化方法 2 与琼海自然老化的相关性更好，更适合模拟涂料在湿热环境的老化过程。

采用氙灯加速老化试验方法 2 对三种涂料进行加速老化试验，将保光率与老化时间进行拟合，结果见表 5 (t_a 为加速老化时间)。可以看出和自然老化相似，保光率和时间呈指数下降的关系。

表 5 不同粉末涂料的保光率-时间拟合方程及其相关性

涂料	拟合方程	相关系数 R
NH3307	$\Delta G = -11.07e^{(t_a/547.69)} + 108.49$	0.987 26
NH5307	$\Delta G = -7.77e^{(t_a/666.19)} + 107.79$	0.965 70
NH9307	$\Delta G = -3.36e^{(t_a/838.95)} + 100.55$	0.979 56

2.3 加速性分析

三种涂料采用氙灯加速老化试验方法 2 相对琼海自然老化的加速性如图 3 所示。横坐标为加速老化

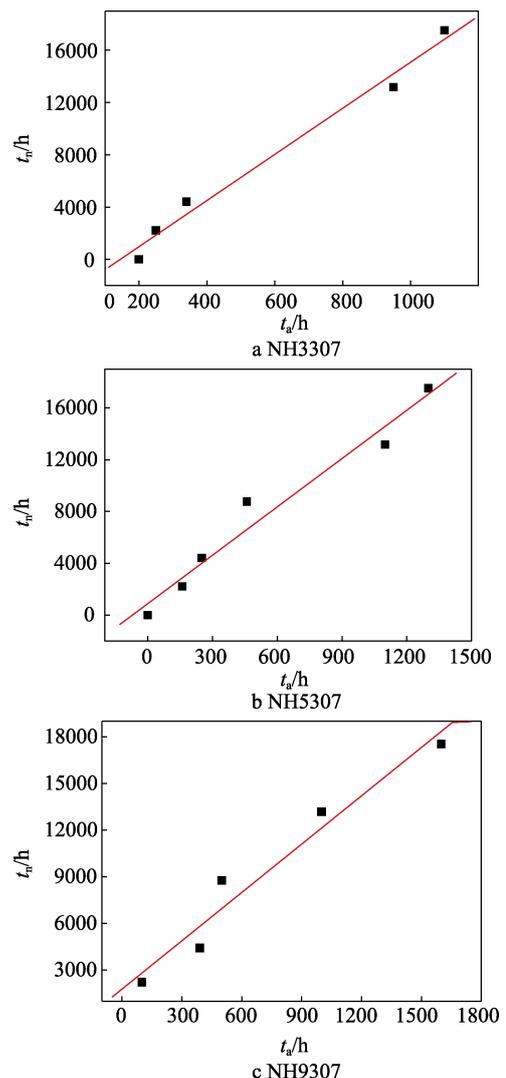


图 3 涂料在两种湿热环境（氙灯加速与琼海）下的相关性

时间 t_a , 纵坐标为自然老化时间 t_n 。比较达到相同保光率的加速老化时间和自然老化时间的对应关系, 考察氙灯老化的加速性。可以看出, 在模拟湿热环境和自然湿热环境中, 三种涂料达到相同保光率的老化时间呈线性关系, 经线性拟合, 其拟合方程与相关系数见表 6。

表 6 不同粉末涂料的加速-自然老化时间拟合方程及其相关性

涂料	拟合方程	相关系数 R
NH3307	$t_n=17.62t_a+978.36$	0.992 19
NH5307	$t_n=12.44t_a+896.91$	0.981 85
NH9307	$t_n=10.36t_a+1778.14$	0.976 30

表 6 中, 直线斜率表明氙灯加速老化试验方法 2 与琼海湿热环境自然老化对比的加速因子。其中 NH3307 涂料为 17.62, NH5307 涂料为 12.44, NH9307 涂料为 10.36。说明模拟湿热环境的氙灯加速老化试验方法 2 对 NH3307 涂料的老化加速性最大, 其次为 NH5307 涂料, 最后是 NH9307 涂料。

3 结论

通过对 NH3307、NH5307、NH9307 这三种粉末涂料开展琼海湿热环境自然老化试验, 和 4 种方法氙灯加速老化试验, 可以得到以下结论。

1) 基于保光率测试的结果, NH9307 涂料的耐候性好于 NH3307 和 NH5307 涂料。

2) 氙灯加速老化试验方法 2 能够较好地模拟涂料在湿热环境中的老化过程。

参考文献:

- [1] 孙娟. 集装箱涂料的涂装及未来发展方向[J]. 科技创新与应用, 2012(9): 51-52
- [2] 王长庚. 高性能聚酯汽车面漆的开发[J]. 涂料工业, 2006, 36(7): 22-25.
- [3] 齐卫明, 宋玉强, 曾庆国, 等. 水性涂料在 80t 不锈钢铁路货车涂装上的应用[J]. 铁路节能环保与安全卫生, 2014, 4(4): 171-172.
- [4] 杨小青, 朱梅芳, 俞剑峰, 等. 高耐候卷材涂料用聚酯树脂[J]. 涂料工业, 2006, 36(12): 35-37.
- [5] 谢静, 何涛, 李勇, 等. 工程机械结构粉末涂料及关键聚酯树脂研究[J]. 现代涂料与涂装, 2016, 19(3): 1-3.
- [6] BAILEY J M. Where Paint Meets the Environment[J]. Industrial Paint & Powder, 1994, 70(10): 14-16.
- [7] LOVANO S. Automotive Applications for Powder Coating[J]. Metal Finishing, 1996, 94(9): 20-24.
- [8] 陈龙才, 严来春. 短胶化. 抗冲击好的耐候粉末涂料用聚酯树脂的研究[J]. 现代涂料与涂装, 2003(6): 1-3.
- [9] 宾彦杰, 廖正福, 何涛等. 改善聚酯树脂粉末涂料耐候性的研究进展[J]. 合成材料老化与应用, 2011, 40(6): 44-47.
- [10] MAETENS D. Weathering Degradation Mechanism in Polyester Powder Coatings[J]. Progress in Organic Coating, 2007, 58(2-3): 172-179.
- [11] 李勇, 何涛, 顾宇昕. 等. 户外高流平粉末涂料用半结晶聚酯树脂的合成研究[J]. 涂料工业, 2014, 44(2): 17-20.
- [12] 路均杰, 许振阳, 陈唯. 等. 低温高流平光固化粉末涂料的制备[J]. 中国涂料, 2015, 30(10): 34-37.
- [13] 马志平, 刘亮, 何涛. 等. β -羟烷基酰胺体系低温固化粉末涂料用聚酯树脂的合成研究[J]. 涂料工业, 2016, 46(4): 53-57.