

# 高原环境因素对涂层自然老化性能的影响

卢言利<sup>1</sup>, 潘家亮<sup>1,2</sup>, 张拴勤<sup>1</sup>, 吕绪良<sup>2</sup>

(1. 总装工程兵科研一所, 江苏 无锡 214035; 2. 解放军理工大学 工程兵工程学院, 南京 210007)

**摘要:** 对青藏高原地区主要环境特点进行了概述, 对高原地区典型环境特性(太阳辐射强度、温度、湿度)进行了分析研究, 重点探讨了太阳辐射强度和温度对涂层老化的影响, 分析了青藏高原典型地区1981—2008年地面交换站累年平均日照时数、地面气温、降水量等环境因素对涂层老化机理的影响, 为开展涂层环境适应性研究提供了理论研究基础和科学依据。

**关键词:** 高原环境因素; 涂层; 自然老化; 太阳辐射强度; 温度

**中图分类号:** TG174.461      **文献标识码:** A

**文章编号:** 1672-9242(2011)02-0037-04

## Influence of Highland Environmental Factors on Paint Weathering

LU Yan-li<sup>1</sup>, PAN Jia-liang<sup>1,2</sup>, ZHANG Shuan-qin<sup>1</sup>, LV Xu-liang<sup>2</sup>

(1. The First Engineers Scientific Research Institute of the General Armaments Department, Wuxi 214035, China;

2. Engineering Institute of Engineer Corps, PLA University of Science & Technology, Nanjing 210007, China)

**Abstract:** The environmental feature of Qinghai-Tibet plateau was summarized. The environmental characteristic of the typical highland was analyzed with focus influence of solar radiation intensity and humidity on paint weathering. The influence of sunshine duration per year, surface air temperature, rainfall, and some other environmental factors in typical Qinghai-Tibet plateau area between 1981 and 2008 on paint weathering mechanism was also analyzed. The purpose was to provide scientific basis for study of paint environmental worthiness.

**Key words:** highland environmental factors; paint; weathering; solar radiation intensity; temperature

有机涂层作为一种重要的表面材料,因其使用方便、不受目标形状影响、防腐效果好而广泛应用于不同领域。气候特殊的高原地区,气候环境恶劣,高紫外、高温差、风沙大、气压低,常年平均气温

在-20℃以下,最低气温达到-40℃,紫外线平均照度为20 W/m<sup>2</sup>,高于海平面紫外线平均照度20倍。由于紫外辐射对高分子成膜物质有很强的破坏能力,在这些地区使用的有机涂层使用寿命显著下降,

收稿日期: 2010-10-10

作者简介: 卢言利(1978—),男,山东莒南人,工程师,主要研究方向为伪装材料与涂料。

传统的有机涂层少则0.5 a、多则1 a,就会出现粉化、变色、龟裂甚至大面积剥落等破坏现象,导致使用寿命大大缩短,给防护涂层的使用和维护带来极大不便,不仅费时费力,而且还造成极大的经济浪费。

涂层老化是指暴露于外部环境中引起涂层的化学和物理性质变化,如机械强度下降、粘结力降低、变色、脆化、粉化、失光等。涂层的耐老化性能是涂层性能好坏的重要标志之一<sup>[1]</sup>。老化降解主要是光引发的氧化和水解,其影响因素主要有阳光(特别是紫外线)、温度、氧气、水和污染物等。已有研究表明,光氧化降解随温度增大而加剧,同样水解降解也因光照而加剧<sup>[2]</sup>。

涂层的老化是一个复杂的物理化学过程,主要受外在与内在因素影响,是一种由内因(原材料、配方、生产与施工工艺)与外因(使用环境)相互作用、交替影响的极为复杂的过程<sup>[4-6]</sup>。外在因素是指气候环境,对于成膜物质与颜填料及施工工艺对涂层耐老化性能影响已有人开展了一些研究<sup>[7]</sup>,但对环境因素进行系统、量化研究较少。分子必须吸收能量才能发生分子结构的变化,辐射源的能量变化将影响耐候性。这一点服从格鲁特哈斯-德雷珀原理和光化学第二定律<sup>[8]</sup>。

笔者在对高原地区典型环境特性(太阳辐射强度、温度、湿度)分析研究的基础上,重点分析了太阳辐射强度和温度等环境特性对涂层老化内在机理的影响,并结合青藏高原典型地区1981—2008年地面交换站累年平均日照时数、地面气温、降水量等量化数据对涂层老化机理的影响进行了分析。

## 1 高原环境特点

青藏高原地区以青藏高原为代表,属于典型的高原气候,而西藏是青藏高原的主体,全境为高原,平均海拔为4 000 m。与全国大部分省区相比,西藏高原地区太阳辐射强、日照充足,但气温偏低、热量不足、气温日差较大、年差较小;雨暖同季,干冷季与暖湿季变化分明,前者较长(10月至翌年5月),后者较短(6月至9月);雨量较少,但降水集中;空气稀薄,缺氧;风大风频、冰雹多、霜期长。年平均气温:最冷地区为0~-3℃;最热地区达16℃。个别地区极端最高、最低气温分别为35,-36℃,如狮泉河地

区1989年的最低气温为-36.6℃。

高原光照丰富,气压低,紫外辐射强烈。由于海拔较高,太阳辐射通过大气的光程短,加之空气密度小、透明度大,辐射能量消耗小,来自太阳的短波紫外线也大大增强。年太阳辐射总量在6 700~9 200 MJ/m<sup>2</sup>之间,年积温大于2 000℃。大风天气有十几天,气候变化大。年平均降水量:最干旱地区为60 mm;最湿润地区超过2 000 mm。

表1给出了我国大部分地区的太阳辐射量分布状况。从表1可以看出西藏大部分地区的全年日照时数都达到了2 800~3 300 h,太阳辐射总量为670~837 kJ/(cm<sup>2</sup>·a)。

表1 我国太阳辐射量分布状况  
Table 1 Nationwide distribution of solar radiation

地区	太阳辐射指标	
	全年日照 时数/h	太阳辐射总量/ [kJ·(cm <sup>2</sup> ·a) <sup>-1</sup> ]
西藏大部、新疆东南部、青海西部、宁夏与甘肃北部	2 800~3 300	670~837
内蒙古、宁夏南部、甘肃中部、青海东部、西藏东南部、新疆南部、河北西北部、山西北部	3 000~3 300	586~670
山东、河南、云南、吉林、北疆、陕北、山西南部、甘肃东南部、广东南部、闽南、河北东南部	2 200~3 000	502~586
湖北、湖南、广西、江西、浙江、闽北、皖南、苏南、广东北部、陕南、黑龙江	1 400~2 200	418~502
贵州、四川	1 000~1 400	335~418

## 2 高原环境因素与涂层老化的关系

涂料涂层的老化除了内因,即涂层本身的结构状态和内部各组分的性质、比例等因素外,外界的环境因素与涂层的老化也有着密切关系。涂料受各种环境影响的剧烈程度不尽相同。研究表明,西南高原地区涂层老化主要受太阳辐射、热和温度以及水和湿度的影响,其次为氧气、臭氧和污染物等。在高紫外线辐射、高气压、高温差变化、大风等恶劣条件下,这种老化影响将会加剧。因此,笔者主要关注太阳辐射强度、温度、湿度,重点探讨太阳辐射强度和

温度对涂层老化的影响。

## 2.1 太阳辐射

太阳辐射光谱的能量分布随波长不同而异,波长越短,能量越大。波长很短的紫外光会被空气中的氧气、氮气和二氧化碳所吸收,而且同温层的臭氧吸收并基本消除了低于295 nm的所有辐射能量,因此,文中所述紫外线波长在200~400 nm之间。

由降解原理可知,分子吸收的能量必须超过键能才会降解,因此,从能量观点来看,紫外光对涂层的破坏是通过提供能量实现的。涂层高分子材料在光照下是否断键而导致一系列氧化降解,首先取决于分子链所吸收波长的能量和化学键的强度。高聚物分子结合的键能多数在250~420 kJ/mol之间,波长范围在200~400 nm的紫外线具有的能量为314~419 kJ/mol。研究表明太阳光中波长低于500 nm的光量子能量足以打断聚合物体系中的许多单键,波长在290~350 nm之间的能量对聚合物的光降解最为有效。300 nm处紫外线的光紫外线达396.9 kJ/mol,这个能量能够切断许多高聚物的分子键或者引发其发生光氧化反应。因此,紫外线足以使很多高分子的单键发生断裂,进而导致高分子材料老化降解,使漆膜出现老化现象。另外,太阳光的红外线对高分子材料老化亦起重要作用,材料吸收红外线后转变为热能,可加速非金属材料的老化。

高原上大气层稀薄,水气等含量少,日照时间长,日照时间直接或间接影响紫外线辐射量和温度,故紫外辐射强度大。以青藏高原为例,年日照时数达2 800~3 300 h(见表1),年光照量达490~582 kJ/(cm<sup>2</sup>·a),比同纬度的华北平原、黄土平原高41.8~167 kJ/(cm<sup>2</sup>·a)。

图1是根据西藏地区气象台站的统计数据编制的青藏高原地区主要气象台站日照时数年值谱。图1显示的狮泉河、日喀则、拉萨、泽当4个最具代表性地区年平均日照总时数分别达到:3 579.0, 3 170.4, 2 982.1, 2 871.2 h。

通过对大气老化试验的进一步研究表明,紫外光辐射引起的光降解速度并不像理论预测值那样快,相反比理论预测值慢,主要是因为高分子结构对紫外线的吸收速度很小,且高分子光物理过程可以消耗大部分吸收的光能。大气中的氧气起着强烈的

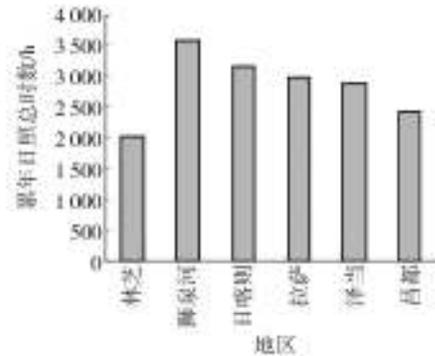


图1 青藏高原典型地区1981—2008年地面交换站累年平均日照时数

Fig. 1 Mean annual sunshine duration of typical Qinghai-Tibet plateau area between 1981 and 2008

促进作用,使得光降解过程更为复杂,高分子材料在自然环境中的光降解实质上可以看成是光-氧化降解过程。一般来说,辐射到地面上的紫外线强度与太阳高度及海拔有关,太阳高度低或海拔高度高,紫外线强度大。

## 2.2 热和温度

温度对有机涂层老化性能的影响可以归纳为以下几个方面<sup>[8]</sup>。

1) 温度的变化会影响化学和光化学反应的速度,从而可能加速某些高聚物发生降解,导致性能下降。

2) 温度会影响有机涂层中添加剂以及外来组分(杂质、污染物等)的扩散速度。

3) 温度的变化会引起涂层材料的变化,导致收缩和膨胀,从而加速材料的皴裂和开裂。

在大气环境中,温度存在地域性、季节性或者昼夜性的交替变化。金属表面涂层在大气老化过程中,因温度的交替变化,热胀冷缩往复不断地进行,引起涂层内应力的变化,使得涂层与基体金属的附着力下降、发生开裂及破坏等,所以温差是影响伪装涂层老化的主要因素之一。

青藏高原地区纬度低、海拔高,日照时间长、受太阳直射,大风天气多、气温日变化显著,比中国东部地区高1~2倍。高温差严重影响着伪装涂层的力学性能和耐久性,更易加速涂层的老化。

图2是根据西藏地区地面气象观测台站的统计数据编制的几个典型地区地面温度年值谱。

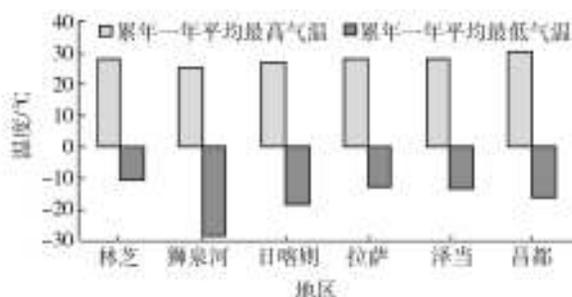


图2 西藏地区1981—2008年累年地面气温年值谱

Fig. 2 Mean annual temperature of Tibet between 1981 and 2008

从图2的统计数据可以看出,青藏高原地区地面年均气温变化较大,年极端最高气温达31℃,年极端最低气温达-30℃,如狮泉河地区最高温差达60℃,是典型的高温差地区。

### 2.3 水和湿度

涂层在户外大气环境中还受到环境中水分、湿气等作用而发生水降解反应。在大气环境中,水和湿气对涂层的作用表现为降雨、潮湿、凝露等多种形式。水对涂层老化的影响表现在以下几个方面<sup>[9]</sup>。

1) 降水能将材料表面的灰尘、污垢等冲洗掉,使其受太阳辐射更为充分,加速了涂层的光老化,降雨频率不同可能产生长期的老化作用。

2) 由于涂层中溶剂挥发等原因会使涂层内部产生微孔,水能通过涂层中各种缺陷渗入到涂层内部,使得涂层内部一些水溶性物质、含亲水性基团的物质溶解,从而改变涂层的组成和比例,加速涂层的老化。

3) 水合与脱水的交替出现导致涂层表面龟裂。

4) 结冰与解冻循环导致涂层剥离、开裂或剥落。

5) 水分还能直接与材料发生化学反应,当聚合物结构被辐射能量改变时,以化学方式吸收的水分在循环作用中将促进表面材料的实际分解释放。

当涂层处于湿期时,水进入涂层内,结果使涂层体积膨胀;在干期时,涂层失去部分水,表面收缩;经过干湿循环后,涂层内部产生巨大的应力,当应力值累积到涂层和基底结合强度临界值时,涂层从基底上剥落。

研究表明<sup>[10]</sup>,在水存在情况下,有机分子中存在容易被水攻击的键(如—NH—CH<sub>2</sub>—, —CHO—O—

C—, —CH<sub>2</sub>—O—CH<sub>2</sub>等)时,涂层发生水解并生成小分子产物,发生老化。

高原面向海洋气流的边缘是多雨带,而高原内部与背向海洋气流边缘则雨量少。根据西藏的地形地貌和气候特点,全区可分为3个背景区域,即藏东南林地区、藏南灌丛草原区和藏北草原荒漠区。藏东南林地区,由于受印度洋季风的影响,气候温暖湿润、降水丰沛、雨季较长、霜期短,年平均气温在15℃左右,全年降水量一般为500~2000mm。藏南灌丛草原区,气候比较温暖,比较干燥,属温暖半干旱型气候;年平均气温约为0~8.5℃;全年降水量一般为200~500mm;干湿季明显,90%左右的雨水集中于6月到9月;无霜期为50~150d。藏北草原荒漠区面积辽阔,地势高、平均海拔为4600m,起伏平缓;气候寒冷、干燥,属寒冷半干旱—干旱型气候;年平均气温约2~-8℃;全年降水量一般为50~300mm;无霜期为50~120d。位于本区的西北部地区是西藏最寒冷、最干旱的地区,年平均气温在-8℃左右,年降水量仅为30~80mm,全年几乎不存在无霜冻期。图3是根据西藏地区地面气象观测台站的统计数据编制的几个典型地区的降水量年值谱。

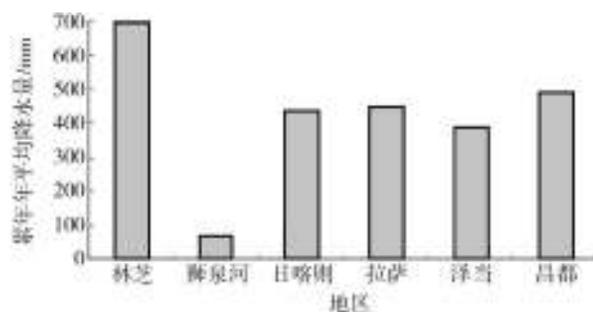


图3 西藏地区1981—2008年累年年平均降水量

Fig. 3 Mean annual rainfall of Tibet between 1981 and 2008

从图3中可以看出,西藏地区降水量普遍较低,且不同地区差别较大。在高紫外照射、高温差、水和湿气等气候的共同作用下,环境对涂层老化影响严重。

## 3 结论

高原环境中有机涂层的老化是多种环境因素综合作用的结果,其中太阳辐射、热和温度、水和湿气是引起涂层高分子材料老化的最主要因素。通过对

青藏高原典型地区1981—2008年地面交换站累年平均日照时数、地面气温、降水量等数据的量化分析,为研究太阳辐射强度和温度等环境特性对涂层老化内在影响机理提供了量化依据。

#### 参考文献:

- [1] 徐永祥,严川伟,丁杰,等.紫外光对涂层的老化作用[J].中国腐蚀与防护学报,2004,24(3):168—172.
- [2] ARMSTRONG R D, JENKINS A T A, JOHNSON B W. An Investigation into the UV Breakdown of Thermoset Polyester Coating using Impedance Spectroscopy[J]. Corrosion Science, 1995, 37(10): 1615—1625.
- [3] BAUER D R. Melamine/Formaldehyde Crosslinkers: Characterization, Network Formation and Crosslink Degradation [J]. Prog Org Coat, 1986(14): 193.
- [4] PAPPAS S P. Weathering of Coatings—formulation and Eval-

uation[J]. Prog Org Coat, 1989(17): 107.

- [5] OOSTERBROEK M, LARMERS R J, VAN DER VEN L G J, et al. Crack Formation and Stress Development in an Organic Coating[J]. Coat Tech, 1991, 63(797): 55—60.
- [6] Ooterhold M, Glockner P. Influence of Weathering on Physical Properties of Clearcoats[J]. Prog Org Coat, 2001(41): 177—182.
- [7] 溶剂可溶性氟聚合物涂料的化学结构与耐候性[J]. 黄汉生,译.有机氟工业,2003(4):50—54.(余不详)
- [8] 材料自然老化手册[M]. 马艳秋,王仁辉,刘树华,译.北京:中国石化出版社,2004.(余不详)
- [9] 潘莹,张三平,周建龙,等.大气环境中有机涂层的老化机理及影响因素[J].涂料工业,2010,40(4):68—71.
- [10] DEHRI I, ERBIL M. The Effect of Relative Humidity on the Atmospheric Corrosion of Defective Organic Coating Material: an EIS Study with a New Approach[J]. Corrosion Science, 2000, 42(6): 969—978.

(上接第28页)

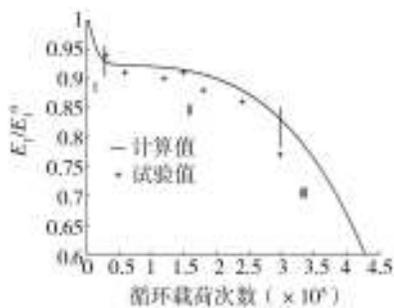


图9 [0/90]<sub>2</sub>正交层合板刚度退化

Fig. 9 E-glass laminate stiffness reduction of [0/90]<sub>2</sub>

果吻合得较好。在Ⅲ阶段,层合板则出现了各种损伤形式的耦合和交联,从而大大加速了纤维的断裂速度,使层板的刚度出现急速下降。

## 5 结论

1) 纤维断裂和基体开裂都对FRP层合板刚度性能有影响,在不同阶段其各自的影响程度不同。从文中的模型计算结果可以看出,采用双参数模型可以很好地描述层合板在疲劳载荷下刚度退化过程的整体趋势,对前2个阶段描述比较准确。

2) 采用应力等效的方法,利用已有的正交层合

板裂纹损伤累积的经验公式可将文中方法推广至计算任意斜置铺层的基体裂纹损伤。

3) 纤维断裂对层合板刚度的影响在中后期很大。层板的分层、裂纹的扩展等多种因素会在中后期加速纤维断裂,这使得文中模型计算寿命高于其实际的寿命。

#### 参考文献:

- [1] DUAN X, YAO W X. Multi-directional Stiffness Degradation Induced by Matrix Cracking in Composite Laminates [J]. International Journal of Fatigue, 2002, 24(2—4): 119—125.
- [2] 姚卫星,翟洪军.纤维断裂引起层合板多向刚度减缩的细观力学模型[J].南京航空航天大学学报,2002,34(5): 413—417.
- [3] BROUTMAN L, SAHU S. Progressive Damage of a Glass Reinforced Plastic During Fatigue[C]//Proceedings of 24th Annual Technology Conference of the Society of the Plastics Industry. USA, 1969.(余不详)
- [4] DANIEL I M, LEE J W, YANIV G. Damage Development and Property Degradation in Composite Materials[J]. Mechanics of Composite Materials, 1988(92): 149—160.
- [5] PLUMTREE A, SHEN G. Prediction of Fatigue Damage Development in Unidirectional Long Fibre Composites[J]. Polymers and Polymer Composites, 1994, 2(2): 83—89.
- [6] RMESH Talerja. 复合材料疲劳[M].北京:航空工业出版社,1990.