

聚氨酯涂层在三亚室外自然曝晒与氙灯老化腐蚀环境中的失效行为

张寒露^{1,2}, 曹京宜², 李亮², 顿玉超¹, 左禹¹

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 海军装备技术研究所, 北京 102442)

摘要: 目的 研究聚氨酯涂层在三亚室外自然曝晒实验和氙灯老化实验中的失效行为,探讨两种实验条件下聚氨酯涂层光泽度的对应关系。方法 利用红外光谱、金相显微镜、扫描电镜等分析手段研究三亚室外自然曝晒和氙灯老化条件下聚氨酯涂层的老化失效规律和行为。结果 以聚氨酯涂层完全失去光泽为基准计算,相对于三亚室外自然曝晒实验,氙灯老化实验对聚氨酯涂层老化失效的加速因子约为4.3。结论 聚氨酯涂层在实海暴露实验和氙灯老化实验失效过程中表面形貌相似、劣化机理一致,可以用氙灯老化实验模拟三亚室外自然曝晒实验。

关键词: 光泽度; 聚氨酯涂层; 相关性; 老化

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2016.02.011

中图分类号: TJ01 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2016)02-0058-05

Failure Behaviors of Polyurethane Coatings in Xenon Lamp Aging Exposure and Sanya Outdoor Exposure Experiments

ZHANG Han-lu^{1,2}, CAO Jing-yi², LI Liang², DUN Yu-chao¹, ZUO Yu¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
2. Navy Equipment Technology Institute, Beijing 102442, China)

ABSTRACT: Objective To study failure behaviors of the polyurethane coating in Sanya outdoor exposure experiments and xenon lamp aging experiments, and analyze the relationships of gloss between xenon lamp aging experiments and Sanya outdoor exposure experiments. **Methods** The aging failure rule and behavior of the polyurethane coating in Sanya outdoor exposure experiments and xenon lamp aging experiments were investigated by infrared spectroscopy, metallographic microscopy and scanning electron microscopy. **Results** Relative to Sanya outdoor exposure, with the complete gloss loss of polyurethane coating as a basis for calculation, the accelerated factor of xenon lamp aging on polyurethane coating failure was about 4.3. **Conclusion** It indicated that the surface morphology of polyurethane coatings in xenon lamp aging and Sanya outdoor exposure experiments was similar, and the degradation mechanism was consistent. Xenon lamp aging experiments could simulate seawater exposure experiments.

KEY WORDS: gloss; polyurethane coating; correlation; aging

收稿日期: 2015-10-13; 修订日期: 2015-11-23

Received: 2015-10-13; Revised: 2015-11-23

作者简介: 张寒露(1980—)女,辽宁沈阳人,硕士研究生,工程师,主要研究方向为防腐蚀涂料。

Biography: ZHANG Han-lu(1980—), Female, from Shenyang, Liaoning, Master graduate student, Engineer, Research focus: anti-corrosion coatings

船壳漆在高温、高湿、高盐的海洋环境下,会逐渐老化变质、起泡、粉化、失光、开裂、剥落、失去装饰和保护作用^[1-2]。有机涂层的户外环境试验周期长,预测涂层使用寿命的需求尤为突出,许多学者致力于通过设计不同的实验室加速实验来模拟涂层户外暴露实验的腐蚀行为,进而预测涂层的户外使用寿命^[3-5]。F. Corvo^[6]研究了碳钢和铜在古巴和墨西哥海滨大气气候暴露条件下与实验室设计试验条件下的腐蚀对应关系。LFE Jacques^[7]通过研究耐候性试验的环境变量包括光、热、湿度,程序变量包括曝光周期、曝光时间和测试时间,探讨了户外和实验室内影响耐候性能老化降解的环境变量和程序变量之间的对应关系。王晶晶^[8]通过室外海洋大气暴晒和室内紫外线照射对环氧涂层进行了老化试验,分析不同实验条件下涂层表面形貌和对金属保护性能的变化规律,探讨了室外海洋大气暴晒和室内紫外人工老化试验的相关性。

良好的实验室加速实验方法要可以很好地模拟户外自然暴露实验,包括涂层劣化后的表面形貌及劣化机理一致,但关于涂层面漆在户外暴露和实验室加速试验后的光泽度、外观形貌及分子结构变化的相关性研究还不多^[9-16]。文中通过红外光谱、扫描电镜等分析等手段,研究聚氨酯涂层在氙灯老化实验和三亚地区三亚室外自然曝晒实验条件下的失效老化行为,考察三亚室外自然曝晒实验和氙灯老化实验条件下光泽度之间的对应关系。

1 实验方法

1.1 样品制备

实验所用涂料为聚氨酯船壳漆。实验基材为船用普通低碳钢,试板分大板和小板两种,尺寸分别为:250 mm × 150 mm × 2 mm和150 mm × 70 mm × 2 mm。其中三亚室外自然曝晒实验采用大板,氙灯老化实验采用小板。试板喷砂至Sa2.5级后依次用酒精除油,采用手工刷涂,干燥固化15 d,涂层厚度控制在 $(150 \pm 5) \mu\text{m}$ 。

1.2 腐蚀实验

三亚室外自然曝晒实验:在三亚大东海地区进行三亚室外海洋大气环境中自然曝晒,按照GB/T 9276—1996进行试验。三亚位于北纬 $18^{\circ} 15'$,东经 $109^{\circ} 30'$,属热带海洋季风性气候,年平均温度为 25.4°C ,年平均湿度为82.5%,年降雨量为1260 mm,日照辐射度为 $4.55 \text{ k}\cdot\text{Wh}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ 。

氙灯老化实验:采用美国Q-Panel公司Q-SUN氙灯老化试验箱,按照GB/T 1865—2009进行实验。采用日光过滤器,氙灯灯光波长为340 nm,辐照度为 $0.35 \text{ W}/(\text{m}^2\cdot\text{nm})$,黑标温度为 65°C ,箱体温度为 50°C ,相对湿度为50%,进行周期性润湿,氙灯照射102 min后喷淋18 min。

1.3 性能表征

1) 光泽度与色差测试:光泽度与色差测试使用德国BYK Color-Guide检测仪测试色差,测试条件采用D65/10°,测试设置为测试12个点自动求平均值,以未进行老化实验的空白样为基准面,测量并记录光泽度与色差值。

2) FT-IR测试:采用TENSOR27傅立叶变换红外光谱仪研究船壳涂层在光老化过程中有机物官能团的变化。将1~2 mg试样与200 mg纯KBr研细均匀,置于模具中,用大于15 MPa压力在油压机上压成透明薄片,压制10 min后测量。扫描范围为 $500\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。

3) 金相显微镜观察:采用XJP-6A金相显微镜观察涂层试样表面,获得涂层宏观形貌。

4) SEM测试:采用HitachiS4700型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察聚氨酯涂层氙灯老化实验试样以及三亚自然暴露试样涂层表面形貌。

2 实验结果与讨论

2.1 聚氨酯涂层的老化失效行为

在三亚室外自然曝晒18个月和氙灯老化4600 h后的聚氨酯涂层放大400倍的金相显微镜照片如图1所示。可以看出,图1a中未老化试样的表面十分平整。图1b中三亚室外自然曝晒试样涂层表面有裂纹,但相对于氙灯老化试样(图1d),裂纹明显较浅,且裂纹内有白色沉积物存在。这是涂层表面粉化的残留物,可能是由于受到雨水的冲刷作用大于氙灯老化过程中的喷淋作用所致。从图1c中可以观察到几个微孔,这在氙灯老化试样中未观察到。在图1中观察到三亚室外自然曝晒试样裂纹较浅相对较少,可能是因为三亚昼夜温差相对较小,同时雨水冲刷掉粉化的表层致使涂层表面裂纹较浅较少的缘故。

图2为聚氨酯涂层体系在氙灯老化实验试样(图2a~c)和三亚室外自然曝晒试样(图2d和1e)的SEM照片。从图2a可以看出,未老化的涂层表面十分平整,

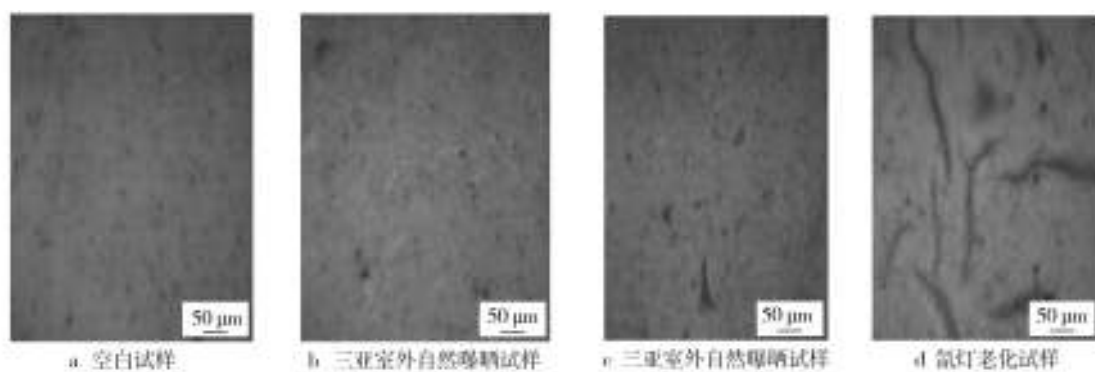


图1 三亚室外自然曝晒18个月和氙灯老化4600 h后聚氨酯涂层的表面形貌(400×)

Fig.1 The morphology of polyurethane coated samples after 18m Sanya outdoor exposure and 4600h xenon lamp exposure experiments (400×)

图2c所示氙灯老化试样表面布满裂纹,三亚室外自然曝晒试样涂层表面有较多较深的微孔(图2d),这些较深的微孔就是发展成为裂纹的基础,当较多的微孔形成规模后就是一条条的裂纹。氙灯老化试验的环境温度较高,紫外辐射也更强烈,导致涂层早期出现开裂;而自然曝晒环境更加恶劣,紫外光照射、温度、风速、海洋大气中各种介质的渗透以及干湿交替变化等因素综合影响,使涂层的失效机制更加复杂,可能出

现微孔、微裂纹等多种形态。从金相显微镜和扫描电镜照片可以看出,聚氨酯涂层经氙灯老化和三亚室外曝晒后无论宏观形貌还是微观形貌都有明显的相似之处,都能表征涂层的失效程度,因此可以用氙灯老化实验来模拟三亚室外自然曝晒实验,且与三亚室外自然曝晒实验相比,氙灯老化实验明显加速了聚氨酯涂层的老化失效行为。

氙灯老化4600 h后试样和三亚室外自然曝晒18

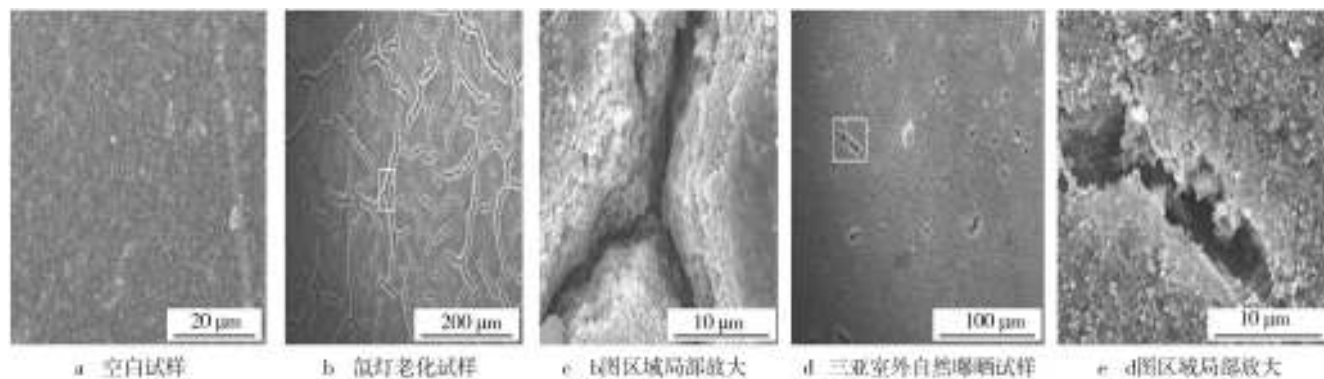


图2 氙灯老化4600 h和实海暴露18个月后聚氨酯涂层SEM照片

Fig.2 SEM images of polyurethane coated samples after 18m Sanya outdoor exposure and 4600 h xenon lamp exposure experiments

个月后试样的红外光谱如图3所示。图3中 2925 cm^{-1} 和 2852 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 振动峰, 1728 cm^{-1} 处为酯的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收振动峰, 1453.5 cm^{-1} 为苯环上 $\text{C}=\text{C}$ 的吸收振动峰, 1523 cm^{-1} 处是 $-\text{NH}$ 和 $-\text{CN}$ 的吸收振动峰。与未老化试样相比,三亚室外自然曝晒试样和人工老化试样在 1730 cm^{-1} 处的峰强较空白试样都有所减弱,说明聚氨酯部分 $\text{C}=\text{O}$ 键断裂。三亚室外自然曝晒和氙灯老化后 $1523, 1228, 878\text{ cm}^{-1}$ 峰减弱甚至消失, $1523, 1228\text{ cm}^{-1}$ 处峰消失说明 $\text{C}-\text{N}, \text{O}-\text{CH}$ 键发生断裂,羰基和羟基含量增加,涂层发生降解,并有降解产物生成。从红外光谱图可以看出,聚氨酯涂层在氙灯老化和三亚室外暴露的老化机理是一致的,可以用氙

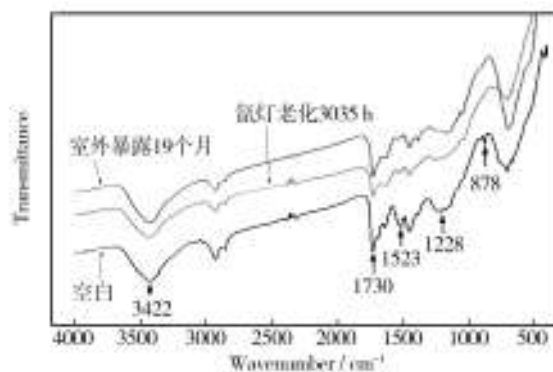


图3 三亚室外自然曝晒和氙灯老化后聚氨酯涂层红外光谱图

Fig.3 FT-IR spectra of polyurethane coated samples after Sanya outdoor exposure and xenon lamp exposure experiments

灯老化实验来模拟三亚室外暴露实验。

2.2 相关性研究

氙灯老化实验和三亚室外自然曝晒实验后聚氨酯涂层的光泽度与色差随时间的变化曲线如图4所示。对比分析可以看出,两条曲线形状相似,趋势相同。随老化时间的延长,聚氨酯涂层的光泽度均逐渐降低,色差均有所上升。以聚氨酯涂层在两种实验条件下光泽度达到6°,涂层完全失去光泽为基准,测算三亚室外自然曝晒实验与氙灯老化实验加速因子,即是横坐标相比,约为4.3,大致可以作为一个参考值。相较三亚室外自然曝晒实验,氙灯老化实验对聚氨酯涂层光泽度和色差的影响更大,起到明显加速作用。

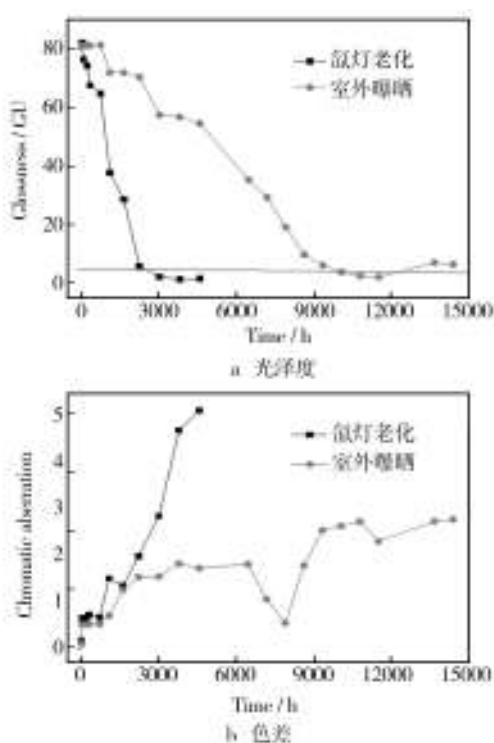


图4 三亚室外自然曝晒和氙灯老化后聚氨酯涂层的光泽度与色差随时间的变化曲线

Fig.4 Variations of gloss and color difference of polyurethane coated samples in Sanya outdoor exposure and xenon lamp exposure conditions

3 结论

1) 通过金相显微镜、SEM观察发现,实验室氙灯老化试验和三亚室外自然暴露实验的聚氨酯涂层试样具有相似的表面形貌。FT-IR分析表明聚氨酯面漆在氙灯老化和自然暴露实验老化过程中官能团变化基本一致,劣化机理一致。对于聚氨酯涂层体系可以

用氙灯老化实验来模拟三亚室外自然暴露实验。

2) 以聚氨酯涂层完全失去光泽为基准计算,相对三亚室外自然曝晒实验,氙灯老化实验对聚氨酯涂层老化失效的加速因子约为4.3。

参考文献:

- [1] 高瑾,李晓刚,耿舒,等. 丙烯酸聚氨酯涂层的氙灯加速老化行为及室内外相关性研究[C]// 第五届中美材料环境腐蚀与老化试验学术研讨会. 北京,2008:3—10.
GAO Jin, LI Xiao-gang, GENG Su, et al. Study on Aging Invalidation Behavior and Correlation Between Xenon Lamp Accelerated and Natural Aging of Acrylic Polyurethane Coating[C]// The 5th Sino-american Academic Symposium on Environmental Corrosion and Degradation Tests of Material. Beijing,2008:3—10.
- [2] ALBERT J. Correlating Accelerated Tests and Outdoor Exposure Tests for Exterior Coating Gloss[J]. Coatings & Linings, 1995(9):32—38.
- [3] 张恒, MICHAEL C, RONALD L R, 等. 户外测试检验加速测试[J]. 装备环境工程, 2010, 7(2):99—109.
ZHANG Heng, MICHAEL C, RONALD L R, et al. Outdoor Weathering Must Verify Accelerated Testing[J]. Equipment Environmental Engineering, 2010, 7(2):99—109.
- [4] 郝美丽,曹学军,封先河,等. 铝合金室内加速腐蚀与大气暴露腐蚀的相关性[J]. 兵器材料科学与工程, 2006, 29(5):28—31.
HAO Mei-li, CAO Xue-jun, FENG Xian-he, et al. Investigation on Interrelation of Indoor Accelerated Corrosion Testing and Atmospheric Exposure Testing of LY12 Alloy[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2006, 29(5):28—31.
- [5] 文邦伟,张伦武,李继红,等. 装甲钢自然环境试验与人工加速试验的相关性[J]. 装备环境工程, 2006, 3(3):97—101.
WEN Bang-wei, ZHANG Lun-wu, LI Ji-hong, et al. Relativity between Natural and the Artificial Accelerated Environmental Test of Armor Plate[J]. Equipment Environmental Engineering, 2006, 3(3):97—101.
- [6] CORVO F, PEREZ B T, DZIB B L, et al. Outdoor-indoor Corrosion of Metals in Tropical Coastal Atmospheres[J]. Corrosion Science, 2008, 50:220—230.
- [7] LFE J. Accelerated and Outdoor/Natural Exposure Testing of Coatings[J]. Progress in Polymer Science, 2000, 25(9):1337—1362.
- [8] 王晶晶,董士刚,叶美琪,等. 环氧涂层室外曝晒和室内加速老化试验相关性研究[J]. 表面技术, 2006, 35(1):36—39.
WANG Jing-jing, DONG Shi-gang, YE Mei-qi, et al. Correlation between Outdoor-exposure and Indoor-accelerated Ageing Test for Epoxy Coating[J]. Surface Technology, 2006,

- 35(1):36—39.
- [9] YANG X, VANG C, TALLMAN D, et al. Weathering Degradation of a Polyurethane Coating[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74:341—351.
- [10] 袁宏辉, 孙杏蕾, 张恒. 氙灯老化与自然曝晒测试所得颜料耐候性的相关性[J]. 中国涂料, 2009, 24(12):35—38.
- YUAN Hong-hui, SUN Xing-lei, ZHANG Heng. Correlation Of Weatherability Tested by Xenon Lamp Aging and Natural Exposure Method[J]. China Coatings, 2009, 24(12):35—38.
- [11] 叶美琪, 金晓鸿, 陈乃红, 等. 船舶涂料海洋环境与实验室加速试验相关性研究—海洋大气区用涂料体系[J]. 装备环境工程, 2011, 8(2):4—11.
- YE Mei-qi, JIN Xiao-hong, CHEN Nai-hong, et al. Study on Correlation between Sanya Outdoor Environmental Test and Accelerated Tests in Laboratory for Ship Coatings—Coating Systems for Sanya Outdoor Atmosphere[J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(2):4—11.
- [12] ANTONIO R, FRANCISCO C. Outdoor and Indoor Atmospheric Corrosion of Carbon Steel[J]. Corrosion Science, 1999, 41:75—89.
- [13] 潘家亮, 王佰森, 张拴勤, 等. 涂层光泽度影响因素理论分析研究[J]. 现代涂料与涂装, 2011, 14(12):31—33.
- PAN Jia-liang, WANG Bai-sen, ZHANG Suan-qin, et al. Study on Theory Analysis of Influencing Factors on Coatings Glossiness[J]. Modern Paint and Finishing, 2011, 14(12):31—33.
- [14] YANG X, VANG C, TALLMAN D, et al. Weathering Degradation of a Polyurethane Coating[J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74:341—351.
- [15] CHIAVARI C, BERNARDI E, MARTINI C, et al. Atmospheric Corrosion of Cor-Ten Steel with Different Surface Finish: Accelerated Ageing and Metal Release[J]. Materials Chemistry and Physics, 2012, 136:477—486.
- [16] WANG B B, WANG Z Y, HAN W, et al. Atmospheric Corrosion of Aluminium Alloy 2024-T3 Exposed to Salt Lake Environment in Western China[J]. Corrosion Science, 2012, 59:63—70.

~~~~~

(上接第33页)

- SRS Test by Shaker[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2009, 26(2):137—139.
- [12] 张华, 吴斌. 航天器爆炸冲击环境模拟装置仿真研究[J]. 计算机仿真, 2008, 25(2):61—64.
- ZHANG Hua, WU Bin. Simulation of the Testing Equipment used for Simulating Pyroshock Environment of Missiles and Launch Vehicles[J]. Computer Simulation, 2008, 25(2):61—64.
- [13] 石蒙, 马爱军, 刘洪英, 等. 一种实现谐振响应夹具设计仿真计算[J]. 强度与环境, 2011, 35(3):46—49.
- SHI Meng, MA Ai-jun, LIU Hong-ying, et al. Simulation Study for a Resonant Fixture Design[J]. Structure & Environment Engineering, 2011, 35(3):46—49.
- [14] BARRETT P, CORNFORD S L. Pyroshock Testing Using Large Resonant Plates and SRS Theory Using Time and Frequency Domain Methods[R]. JPL, 2002.
- [15] 赵传宝, 施冬梅, 蔺波涛, 等. 环境因子对新型延时起爆装置性能影响研究[J]. 装备环境工程, 2014, 11(4):102—105.
- ZHAO Chuan-bao, SHI Dong-mei, LIN Bo-tao, et al. Research on Effects of Environmental Factors on the Performance of a New Delay Detonation Device[J]. Equipment Environmental Engineering, 2014, 11(4):102—105.
- [16] 晏廷飞, 李晔, 朱子宏. 振动台进行冲击响应谱试验控制参数优化方法[J]. 装备环境工程, 2012, 9(3):33—36.
- YAN Ting-fei, LI Ye, ZHU Zi-hong. Optimization Method of Control Parameters in SRS Test by Shaker[J]. Equipment Environmental Engineering, 2012, 9(3):33—36.