

# 聚酯粉末涂料紫外光人工加速老化过程的研究

马志平<sup>1,2</sup>, 谢静<sup>1,2</sup>, 刘亮<sup>1,2</sup>, 李勇<sup>1,2</sup> (1. 中国电器科学研究院有限公司, 广州 510300; 2. 广州擎天材料科技有限公司, 广州 510860)

**摘要:** 使用紫外光人工加速老化的方法研究了聚酯粉末涂料的老化过程, 通过扫描电子显微镜 (SEM)、能谱分析 (EDS)、X 射线光电子能谱分析 (XPS) 和红外光谱跟踪涂层老化过程羰基指数的变化, 研究了聚酯粉末涂料在老化过程中涂层的形貌改变以及基团变化, 探讨涂层老化的机理。测试结果表明: 聚酯粉末涂层在紫外光、氧气、水分和温度的共同作用下发生剧烈的光氧化反应, C1s 分峰拟合结果显示聚酯粉末涂层的 C—C、C—H 和 C—O 发生光氧化反应氧化生成了更多的 C=O。

**关键词:** 聚酯; 粉末涂料; 紫外光老化; 人工加速老化; 老化机理

中图分类号: TQ 637.82 文献标识码: A 文章编号: 0253-4312(2018)04-0052-06

## Study on UV Accelerated Aging Process of Polyester Powder Coatings

Ma Zhiping<sup>1,2</sup>, Xie Jing<sup>1,2</sup>, Liu Liang<sup>1,2</sup>, Li Yong<sup>1,2</sup>

(1. China National Electric Apparatus Research Institute Co., Ltd., Guangzhou 510300, China;

2. Guangzhou Kinte Material Technology Co., Ltd., Guangzhou 510860, China)

**Abstract:** The aging process of the polyester powder coatings was studied by using UV accelerated aging in this paper. Different test techniques such as SEM, EDS, XPS and FT-IR were used to study the morphology change and group change of the polyester powder coatings during aging. The mechanism of the coating aging was also discussed. The test results showed that the polyester powder coatings had a strong photooxidation under the synergic action of ultraviolet light, oxygen, moisture and temperature. In addition, C—C, C—H and C—O of polyester powder coatings were oxidized to generate more C=O.

**Key Words:** polyester; powder coating; UV aging; aging mechanism

聚酯粉末涂料用于金属件的涂装, 不但具有优良的耐腐蚀性、耐候性、耐冲击性和耐磨性, 而且聚酯粉末涂料灵活的配方设计还能为涂装带来多种颜色和光泽选择<sup>[1-3]</sup>。因此聚酯粉末涂料作为一种性能优异的环保型工业涂料获得了市场的广泛认可。由于聚酯自身结构的特点, 暴露在户外的聚酯粉末涂料在

太阳光照射、湿气、污染物质(如酸雨)和温度的变化等多种因素的影响下不可避免会发生老化降解。随着涂层老化, 粉末涂料会出现光泽下降、黄变、粉化等外观变化, 不但会影响其装饰性能, 而且涂层的老化导致的产品缺陷更可能造成严重的经济损失<sup>[4-6]</sup>。

因此研究聚酯粉末涂料的老化过程, 对于制备耐

[基金项目] 广东省重点实验室建设项目(项目编号 2017B030314105)

作者简介: 马志平(1989—), 男, 研究生, 工程师, 主要研究方向为粉末涂料用聚酯树脂合成。

候性优异的粉末涂料、降低涂层老化造成的损失具有重要意义。Maetens<sup>[7]</sup>使用红外光谱仪测试聚酯粉末涂料在老化过程中的变化, 研究表明聚酯粉末涂料在紫外光作用下发生 Norrish I 和 Norrish II 光降解, 从而导致涂层的老化破坏。Gheno 等<sup>[8]</sup>使用红外光谱仪跟踪测试了不同类型聚酯粉末涂料以及添加不同抗氧剂的粉末涂料的老化过程, 重点研究不同类型树脂以及抗氧剂对涂层老化的影响。李勇等<sup>[9]</sup>合成了半结晶型聚酯树脂和无定型聚酯树脂并分别制备涂料, 研究中使用了衰减全反射红外和扫描电镜表征其耐老化性, 研究表明随着老化时间延长, 涂层羰基指数呈下降趋势, 涂层表面变得粗糙。汤明麟等<sup>[10]</sup>合成超耐候聚酯并制备粉末涂料, 同样使用红外光谱和 SEM 探究涂料老化过程, 指出粉末涂料老化过程是复杂的物理化学综合变化, 主要微观老化机理是控制扩散论。从目前聚酯粉末涂料老化相关研究看, 大多使用红外以及扫描电镜作为研究涂层老化的手段, 在使用扫描电镜表征时也只是观察涂层表面形貌, 研究存在一定的不足。

本文使用紫外光人工加速老化的方法研究了聚酯粉末涂料的老化过程, 通过 SEM 观察、EDS 分析、XPS 分析和红外光谱跟踪涂层老化过程羰基指数的变化, 研究了聚酯粉末涂料在老化过程中涂层的形貌改变以及基团变化, 探讨了涂层老化的机理。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原材料

新戊二醇(NPG): 巴斯夫吉化有限公司; 三羟甲基丙烷(TMP): 瑞典帕斯托公司; 己二酸(ADA): 巴斯夫; 对苯二甲酸(PTA): 珠海 BP 化工有限公司; 间苯二甲酸(IPA): 韩国 KP 化学有限公司; 单丁基氧化锡(F4100): 法国阿科玛; 三缩水甘油异氰尿酸酯(TGIC)、钛白粉、硫酸钡、安息香、流平剂、增光剂: 市售。以上原料均为工业级。

### 1.2 聚酯树脂合成

将配比的醇类、酸类等单体和催化剂投入到 15 L 反应釜中, 通入氮气保护并逐渐升温至 230 °C 保温 4 h, 控制酸值在 8~13 mgKOH/g, 检测酸值达标后加入酸解剂并在 230 °C 保温 3 h, 控制酸值在 40~45 mgKOH/g, 酸值达标后开始抽真空直至真空度达到 -0.095 MPa, 检测酸值降至 30~35 mgKOH/g, 出

料得到目标树脂。

### 1.3 粉末涂料及涂层制备

按照表 1 配方称取材料。

表 1 粉末涂料配方  
Table 1 Formulation of powder coatings

原料	m/g
聚酯树脂	300
TGIC	22.6
钛白粉	120
硫酸钡	105
安息香	1.8
流平剂	2.4
消泡剂	1.8
增光剂	1.6

粉末涂料制粉流程为: 配料、预混、挤出、压片、粉碎、过筛、产品。制备所得粉末涂料采用静电喷涂, 在 200 °C 下固化 10 min, 检测涂层的相关性能。

### 1.4 分析测试

人工老化测试使用 QUV-Spray (UVB-313) 加速老化机(Q-Lab) 按照 GB/T 14522—2008 标准进行测试; 涂层光泽使用 XGP 便携式镜向光泽度计按照 GB/T 9754—2007 标准测试; 涂层色差使用美能达 CM2300D 色差仪根据 GB/T 7921—2008 标准进行测试; SEM 测试使用日本电子株式会社 JSM-6330F 扫描电镜进行测试; X 射线光电子能谱使用 Thermo Scientific ESCALab250 X 射线能谱仪进行测试; 红外光谱使用美国 PerkinElmer 公司的 Spectrum 65 型红外光谱仪进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 老化实验结果

使用 QUV-Spray 加速老化机进行人工老化实验, 测试老化过程中涂层的保光率和色差的变化, 实验结果见图 1。

从图 1 可以看出, 随着老化时间延长, 涂层保光率先是缓慢下降然后急速下降, 色差则是先缓慢增大然后快速增大, 这是因为在老化前期涂层交联度较高, 虽然在光氧化作用下会发生分解断链, 但树脂涂层仍然维持了较高的交联度, 涂层只发生了轻微破坏, 表面仍相对平整, 发生的漫反射光线较少, 镜面反

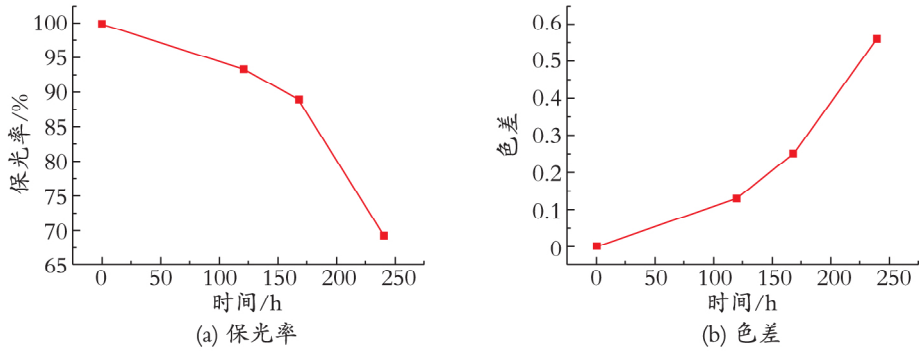


图1 老化实验结果

Fig.1 Result of the accelerated aging test

射光线较多,因此表现出涂层保光率缓慢下降,色差缓慢增大;随着老化时间延长,涂层老化后期大量树脂链段发生断裂,在水分冲刷和紫外光共同作用下,涂层严重破坏,粗糙表面使得漫反射光线急剧增多,镜面反射光线较少,同时光氧化作用生成的杂环物质累积,吸收更多蓝光,反射更多黄光,也造成涂层严重黄变,因此老化后期涂层保光率急速下降,色差快速增大。

## 2.2 羰基指数的变化

聚酯粉末涂料的光老化程度可以通过羰基指数(CI)进行表征,光老化过程中C—C、C—H等键被氧化形成C=O,羰基指数反映了光氧化产物C=O的相对含量。羰基指数可通过红外光谱中羰基峰( $1740\text{ cm}^{-1}$ )吸收面积与内标峰面积的比值进行计算,其中内标峰为不受光老化作用的吸收峰,在本文中选择不使用 $1507\text{ cm}^{-1}$ 处的苯环C=C吸收峰作为内标峰<sup>[11]</sup>。聚酯粉末涂层不同老化时间的红外光谱和羰基指数变化如图2、图3所示。

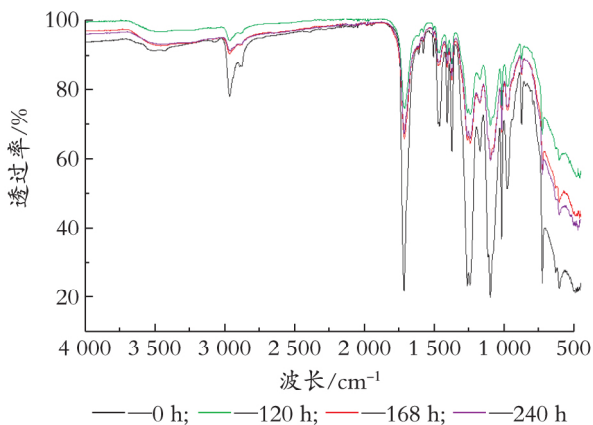


图2 聚酯粉末涂层红外光谱

Fig.2 FT-IR spectrum of polyester coating

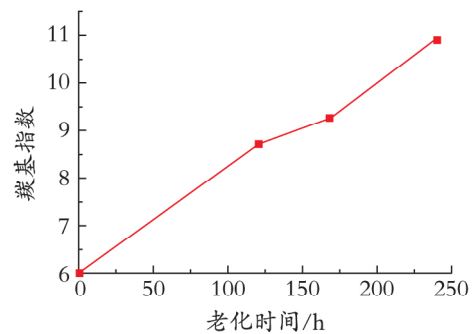


图3 羰基指数变化曲线

Fig.3 Curve of carbonyl index

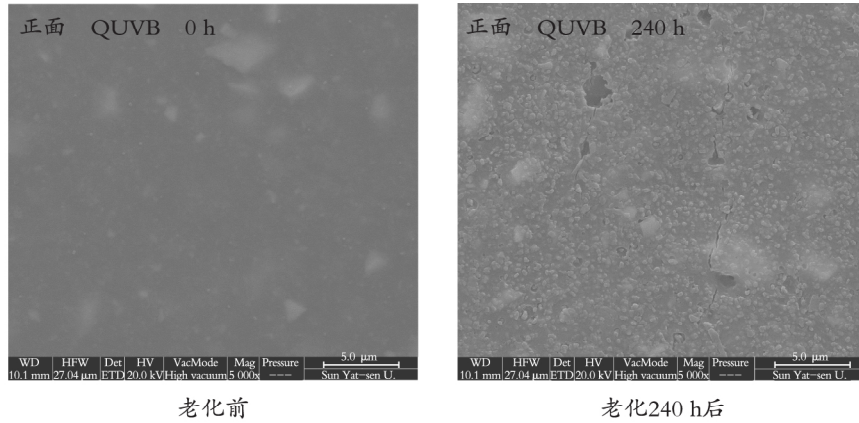
图3表明随着老化时间延长,羰基指数迅速增大,说明聚酯粉末涂层在紫外光、氧气、水分和温度的共同作用下发生剧烈老化,光氧化反应的持续进行导致产物C=O的相对累计量增加。

## 2.3 老化前后 SEM 与 EDS 联用分析

在涂层老化过程中,涂层表面会产生破坏和色差。为研究聚酯粉末涂层在老化前后的形貌变化,对老化前后的聚酯粉末涂层表面和切面进行 SEM 与 EDS 测试,涂层表面和切面的测试结果分别见图4、图5。

从图4涂层的正面可以清楚看到,老化前树脂完全包裹填料,涂层平整光滑;老化240 h后平整光滑的涂层已经被明显破坏,涂层表面出现很多坑洼并出现裂纹。这是由于树脂涂层在老化过程中聚酯分子链逐渐分解断裂,使得原本被树脂包裹的填料裸露出来并随着水分冲刷脱落,因此老化后的涂层表面出现很多坑洼和裂纹。

EDS 测试结果显示,老化前后涂层氧元素相对含量从48.37%上升至58.51%,说明涂层在紫外光作用下发生了光氧化反应;此外,图5中EDS线扫描结果可以看出,老化后从涂层表面至涂层内部,氧元素



老化前

老化240 h后

图4 聚酯粉末涂层正面老化前后的 SEM 图

Fig.4 SEM photographs of polyester coating before and after aging test

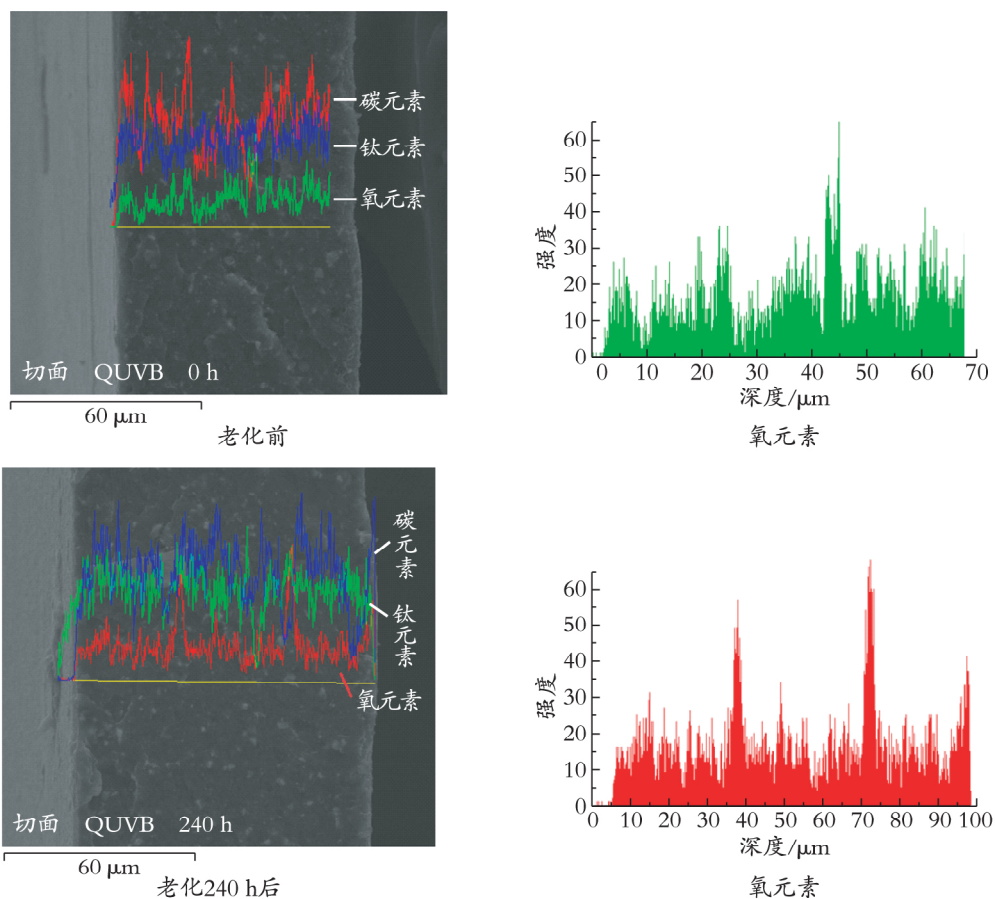


图5 聚酯粉末涂料切面老化前后的 EDS 图

Fig.5 EDS photographs of polyester coating before and after aging test

含量基本一致,这可能是因为老化 240 h 后光老化已深入至涂层内部,因此涂层氧元素含量基本维持在相同水平。

#### 2.4 老化前后 XPS 分析

X 射线光电子能谱(XPS)是一种灵敏的表面分析

技术,采用 XPS 对聚酯粉末涂层进行分析可以直观反映涂层表面的元素构成和价键结合状态的变化。本文使用 XPS 分别对老化前(0 h)和老化后(240 h)聚酯粉末涂层进行分析,测试结果宽扫描 XPS 谱图见图 6,老化前后各原子分数的具体变化如表 2 所示。



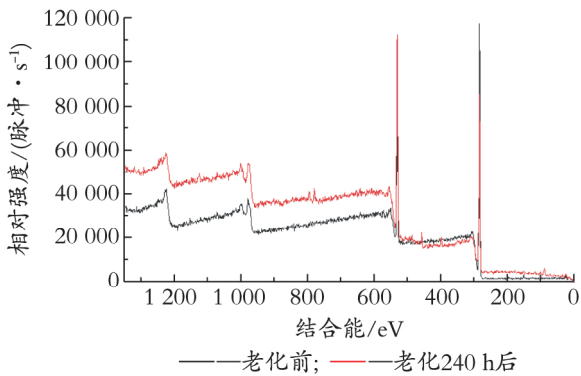


图6 老化前后聚酯粉末涂层宽扫描 XPS 谱图

Fig.6 XPS spectrum of polyester coating before and after aging test

结合图 6 和表 2 测试结果可知, 老化前后 C 原子分数由 76.24% 下降至 63.48%, O 原子分数由 21.98% 增大至 30.26%。这说明在紫外光辐射下聚酯粉末涂层发生了光氧化反应。对比老化前后聚酯粉末涂层表面的元素, 老化后涂层表面测试出 Ti、Ba 元素, 这是因为老化前涂层表面光滑平整, 涂层表面树脂把硫酸钡、钛白粉等填料完全包裹, 因此无法测出 Ti、Ba 元素; 老化后树脂在紫外光辐射等作用下发生光氧化反应, 涂层表面被破坏, 裸露出硫酸钡、钛白粉等填料, 因此测出了 Ti、Ba 元素, 该实验结果与扫描电镜测试结果相印证。XPS 测试出 Na 和 Al 原子, 这可能是由于板面上的灰尘或者是填料中的微量杂质污染造成的。

表 2 老化前后聚酯粉末涂层的原子分数

Table 2 Atom ratio of polyester coating before and after aging test

项目		C1s	O1s	Si2p	Na1s	N1s	Al2p	Ti2p	Ba3d5
原子分	老化前	76.24	21.98	1.38	0.40				
数/%	老化 240 h 后	63.48	30.26	1.15		2.16	1.46	1.16	0.33

使用 XPS Peak 软件对测试数据进行分峰处理, 得到老化前后粉末涂层 C1s 的分峰拟合谱图如图 7

和表 3 所示。

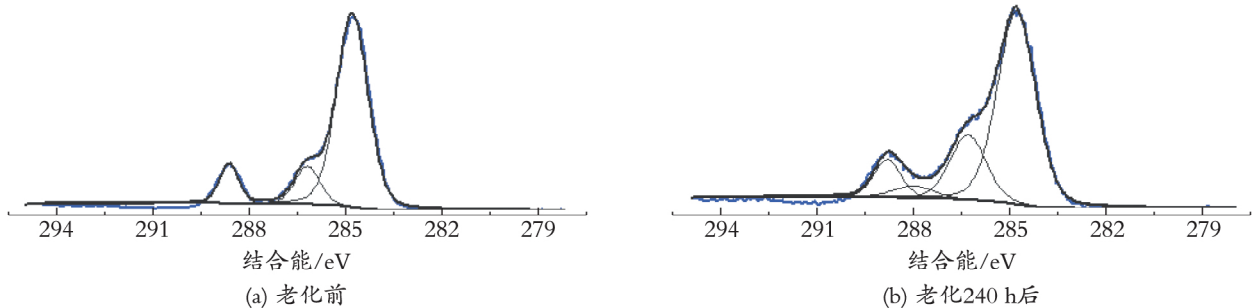


图 7 老化前后 C1s 分峰拟合谱图

Fig.7 Fitted spectra of XPS C1s before and after aging

表 3 老化前后 C1s 峰拟合结果

Table 3 XPS results from curve fitting of the C1s spectra before and after aging test

项目		C—C、C—H	C—O	C=O	O—C=O
原子分数/%	老化前	78.2	12.2		9.5
	老化 240 h 后	65.7	20.6	4.5	9.2

从图 7 和表 3 可以看出, 在紫外光辐射和氧气作用下, 聚酯粉末涂层的 C—C、C—H 发生光氧化反应氧化生成了更多的 C—O 和 C=O, 因此老化后聚酯粉末涂层的 C—C、C—H 的相对含量降低, 而 C—O、C=O 含量升高。

涂层保光率先是缓慢下降然后急速下降, 色差则是先缓慢增大然后快速增大。

### 3 结 语

(2) 跟踪涂层老化过程中羰基指数结果显示, 聚酯粉末涂层在紫外光、氧气、水分和温度的共同作用下发生剧烈老化, 光氧化反应的持续进行导致产物—C=O 的相对累计量增加。

(1) 随着老化时间延长, 在光氧化作用下, 聚酯

(3) SEM 和 EDS 测试显示, 涂层老化过程中平整 (下转第 69 页)

表 11 涂膜性能  
Table 11 Film performances

项目	测试结果
容器中状态	搅拌后均匀无硬块
细度/ $\mu\text{m}$	30
不挥发分含量/%	33
贮存稳定性 [(50 $\pm$ 2) $^{\circ}\text{C}$ 4周]	无异常
耐冻融性	不变质
涂膜外观	正常
表干时间/min	20
实干时间/h	1.2
光泽(60 $^{\circ}$ )	63
铅笔硬度(擦伤)	B
耐干热性 [(70 $\pm$ 2) $^{\circ}\text{C}$ ,15 min]/级	1
附着力(划格间距 2 mm)/级	0
耐水性	无异常
耐醇性(50%乙醇溶液,1 h)	无异常
耐碱性(50 g/L NaHCO <sub>3</sub> 溶液,1 h)	无异常
耐污染性(1 h)	无异常
耐黄变性(168 h)	$\Delta E=1.11$

从以上测试结果来看,目前产品满足配方测试需求。

### 3 结 语

综合考虑家装用水性木器涂料涂膜的早起耐水汽性及其他性能,实验对比了丙烯酸、PUD、PUA 三种不同类型的乳液对涂料性能的影响,发现丙烯酸乳液制备的涂膜具有较好的早期耐水性。通过将亲水型和憎水型的成膜助剂搭配使用,发现不同成膜助剂的搭配对涂膜外观及性能的影响不同。进一步筛选了消光剂与手感助剂,发现常用的水性体系消光剂气相二氧化硅对涂膜早期耐水性存在一定影响,而本实验选择的微粉化有机改性聚合物消光剂则具有很好的表现。另外,实验选择了有机硅类型的手感助剂,对比发现该类型的助剂对涂膜早期耐水性影响较小。

#### 参考文献

- [1] 徐蕊莹,金昌群,李思.一种水性木器漆的耐湿性能测试装置:CN 107024422A [P].2017-08-08.

收稿日期 2018-01-10(修改稿)

(上接第 56 页)

光滑的表面会被破坏,同时裸露出填料;在老化 240 h 后光老化已深入至涂层内部。

(4) XPS 分析表明,聚酯粉末涂层在紫外光辐射下发生光氧化反应,C 原子分数下降,O 原子分数上升;C1s 分峰拟合结果显示聚酯粉末涂层的 C—C、C—H 发生光氧化反应氧化生成了更多的 C—O 和 C=O。

#### 参考文献

- [1] 颜景莲.聚酯粉末涂层的老化[J].涂料工业,2008,38(2):58-60.  
[2] 施奇武,郭刚,颜家振,等.耐候型聚酯粉末涂层的研究进展[J].工程塑料应用,2008,36(3):78-83.  
[3] 陈旭峰,叶凡.粉末涂料自然老化与加速老化的对比探讨[J].现代涂料与涂装,2016,19(3):19-21.  
[4] 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):68-73.  
[5] 赵苑,李欣.涂料老化机理及寿命评估方法研究进展

[J].合成材料老化与应用,2014,43(2):64-73.

- [6] 吕平,李华灵,黄微波.有机防护涂层老化研究进展[J].材料导报,2011,25(7):83-85.  
[7] MAETENS D. Weathering degradation mechanism in polyester powder coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2007, 58(2-3):172-179.  
[8] GHENO G, GANZERLA R, BORTOLUZZI M, et al. Accelerated weathering degradation behaviour of polyester thermosetting powder coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2016(101):90-99.  
[9] 李勇,翟金清,顾宇昕,等.含半结晶聚酯的 TGIC 型粉末涂层的耐老化性能研究[J].涂料工业,2014,44(10):33-37.  
[10] 汤明麟,应明友.超耐候粉末涂料用聚酯树脂的研究[J].涂料工业,2017,47(8):38-44.  
[11] 郭燕芬,陶友季,马坚,等.聚碳酸酯自然老化的红外光谱研究[J].工程塑料应用,2012,40(12):77-80.

收稿日期 2018-02-12(修改稿)