

## 含氟丙烯酸聚氨酯涂层的环境失效行为研究

李赛<sup>1</sup>, 杨飞<sup>1,2</sup>, 李卫平<sup>1</sup>, 刘慧丛<sup>1</sup>, 朱立群<sup>1</sup>, 王贤明<sup>3</sup>, 宁亮<sup>3</sup>(1. 北京航空航天大学, 北京 100191; 2. 武汉第二船舶设计研究所, 武汉 430064;  
3. 海洋化工研究院有限公司, 山东 青岛 266071)

**摘要:** 目的 研究含氟丙烯酸聚氨酯涂层作为船壳清漆,在光老化过程中疏水性能和防护性能的失效行为。**方法** 通过接触角、傅里叶变换衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR)、原子力显微镜(AFM)形貌,结合交流阻抗(EIS),研究涂层在室内外大气暴露环境、氙灯加速老化试验环境中的老化过程。**结果** 光老化可以使涂层接触角显著降低,疏水性能下降。ATR-FTIR和AFM分析表明,光老化使涂层表面氟含量显著降低,氧含量升高,表面粗糙度增大。与中性盐雾试验相比,氙灯加速老化试验中涂层电阻衰减速度更快。**结论** 光老化过程中,涂层表面分子链断裂使涂层表面氟含量降低,疏水性下降,同时涂层电阻随老化时间延长而降低。

**关键词:** 氟改性; 疏水; 丙烯酸聚氨酯; 涂层; 老化; 失效机理**中图分类号:** TG174.46; TQ317.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2014)06-0138-06

## Study on Failure Behavior of Fluorinated Polyurethane-acrylic Coatings

LI Sai<sup>1</sup>, YANG Fei<sup>1,2</sup>, LI Wei-ping<sup>1</sup>, LIU Hui-cong<sup>1</sup>,  
ZHU Li-qun<sup>1</sup>, WANG Xian-ming<sup>3</sup>, NING Liang<sup>3</sup>(1. Beihang University, Beijing 100191, China; 2. Wuhan Second Ship Design and  
Research Institute, Wuhan 430064, China; 3. Marine Chemical Research Institute, Qingdao 266071, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To investigate failure behaviors of fluorinated acrylic polyurethane coating in air environment and xenon accelerated aging test environment. **Methods** Water contact angle, attenuated total reflection-fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), atomic force microscope (AFM) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) were conducted to monitor the property variation of the coating. **Results** The results showed that coating contact angle decreased definitely in xenon accelerated aging test. ATR-FTIR spectra and AFM analysis indicated that the fluorine content decreased, while the oxygen content increased, and the coating surface roughness increased during the xenon lamp accelerated aging process. Coating resistance attenuated faster in xenon lamp accelerated aging test than in neutral salt spray test. **Conclusion** Photoaging began with a rupture of molecular chain, which led to a decrease of fluorine content, while coating resistance diminished along with time of aging.

收稿日期: 2014-09-04; 修订日期: 2014-10-09

Received: 2014-09-04; Revised: 2014-10-09

作者简介: 李赛(1989—),男,北京人,硕士,主要研究有机涂层的失效行为。

**Biography:** LI Sai (1989—), Male, from Beijing, Master postgraduate student, Research focus: failure behavior of organic coatings.**通讯作者:** 朱立群(1955—),男,教授,博导,主要研究方向为材料腐蚀与防护。**Corresponding Author:** ZHU Li-qun (1955—), Male, Professor, Doctoral tutor, Research focus: material corrosion and protection.

**KEY WORDS:** fluorinated; hydrophobic; acrylic polyurethane; coatings; aging; failure mechanism

船壳漆涂层受海水、雾、海风的侵蚀,气温变化及日光照射的影响,易失光、粉化,甚至开裂脱落<sup>[1]</sup>,因此对船壳漆的性能要求比较苛刻。船壳漆一般需要具备以下特性:耐大气暴晒,耐浪花泼溅,耐海洋大气腐蚀,耐水性良好,有足够的柔韧性以适应船体钢板因气温变化而产生的伸缩<sup>[2]</sup>。

涂料合成过程中添加含氟基团可以使制备出的涂层表面能降低,接触角升高,疏水性能变好<sup>[3-6]</sup>,具备优良耐水性和耐沾污性能。但是研究发现,涂层疏水能力对水和光照较为敏感。在国外, X. F. Yang 等<sup>[7]</sup>利用 AFM 观察到涂层光老化初期表面形成的鼓泡和光老化后期表面生成的“菜花”状氧化区,涂层粗糙度升高,且涂层表面 O/C 升高。M. Touzin 等<sup>[8]</sup>的研究发现,等离子体聚含氟涂层在去离子水中浸泡 4 周后,表面氟含量降低,氧含量升高。Arun Kumar Gnanappa 等人<sup>[9]</sup>发现,等离子体化学气相沉积得到的含氟涂层在去离子水中浸泡 24 h 后,表层 FTIR 图谱没有明显变化,而 XPS 分析表明涂层表面氟含量降低,氧含量升高,因此推断涂层表面覆盖了一层物质,使接触角降低。N. D. Tran 等人<sup>[10]</sup>利用 XPS 进行分析,结果表明氙灯老化 120 h 后,含氟涂层表面—CF<sub>3</sub>和—CF<sub>2</sub>官能团显著减少,含氧等极性基团含量升高。国内对含氟有机涂层防护性能失效的研究较多,而对表面疏水性能失效行为和失效机理的研究较少<sup>[11-13]</sup>。因此,综合研究含氟丙烯酸聚氨酯涂层自然老化和人工加速老化的失效规律和机理,对于涂料的改良以及寿命评估都具有重要意义。文中通过真实室外、室内暴露试验和氙灯加速老化试验,研究了含氟丙烯酸聚氨酯涂层的疏水性能变化规律,初步探讨了含氟丙烯酸聚氨酯涂层的光老化机制,分析了氙灯加速老化试验对涂层防护性能的影响。

## 1 试验

### 1.1 涂层及试验环境条件

试验材料为普通 45# 碳钢板,试样尺寸为 80 mm×60 mm×1 mm。前处理工艺如下:碱洗除油→180# 砂纸打磨→去离子水洗→喷砂处理→吹去表面浮沙→放入干燥器待用。

底漆采用由海洋化工研究院有限公司生产的

EP201 环氧底漆,清漆为实验室自制的含氟丙烯酸聚氨酯清漆。按照 GB 1727—1992《漆膜一般制备法》和 GB 6741—1986《均匀漆膜制备法 旋转涂漆器法》制备漆膜。用匀胶机旋涂底漆,表干后涂清漆,之后在室温、40% RH 的环境中放置 14 天。得到的试样底漆层厚度为(35±2) μm,清漆层厚度为(35±5) μm。

真实环境暴露试验包括室外与室内(阳台)两种环境。试验地点在北京地区,实验时间为 2014 年 5—8 月,暴露期间温度变化为 5~35℃。氙灯加速老化试验按照 GB/T 1865—2009《色漆和清漆人工气候老化和人工辐射曝露 滤过的氙弧辐射》要求进行。中性盐雾试验按照 GB/T 10125—2012《人造气氛腐蚀试验 盐雾试验》进行。

### 1.2 分析测试方法

接触角是表征材料表面疏水性能的重要参数,测试仪器为德国 KRUSS 生产的标准型接触角测量仪(型号 DSA20),测试方法为座滴法,测试液体为去离子水。每个试样表面分别测试 5 个点的接触角。

通过 Thermo Nicolet AVATAR 傅里叶变换红外光谱仪测试衰减全反射红外光谱(ATR-FTIR),分析涂层表面成分和结构变化。

用原子力显微镜(AFM, Dimension Icon, Veeco Instruments Ins.)分析试样微区的表面形貌及粗糙度变化。测试采用轻敲模式(Tapping Mode),测试区域为 5 μm×5 μm,扫描速率为 10 μm/s。

电化学测试采用 CHI604A 电化学工作站(上海辰华公司),交流阻抗谱测试激励信号为 20 mV,频率范围为 10<sup>-2</sup>~10<sup>6</sup> Hz。测试采用三电极体系,电解质溶液为 3.5% NaCl 溶液,工作电极表面分别涂覆底漆和清漆,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),辅助电极为铂电极。使用 ZSimpWin 软件对交流阻抗曲线进行电路拟合。

## 2 结果及分析

### 2.1 光老化对涂层接触角的影响

图 1 为涂层在三种环境中的接触角变化数据。由图 1a 可知,在室外暴露 500 h 后,试样表面的接触角已经降低到 80°,约衰减 30°;由图 1b 可知,同样的

涂层在室内中暴露 1000 h 后,表面接触角降低到 94°,衰减 25°左右;由图 1c 可知,在氙灯老化试验中,

涂层接触角在 2 h 后就有约 15°的衰减,老化 240 h 后衰减约 40°,低于未用氟改性的丙烯酸聚氨酯涂层。

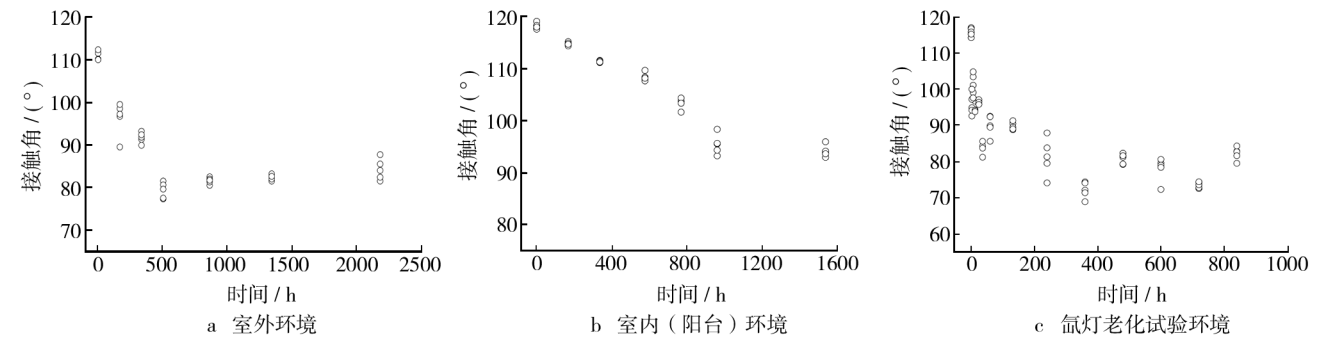


图 1 不同试验中涂层接触角随时间的变化

Fig. 1 Evolution of contact angles of coating in different tests

与室内(阳台)环境相比,室外环境中涂层的接触角衰减较快,这可能与室内环境中涂层光照时间短,太阳光中的紫外线被窗玻璃滤过,以及涂层受污染物、雨水、温度和湿度的影响小有关。氙灯老化试验环境中涂层接触角衰减最快,这可能是由于此环境中光照持续进行,时间长,光的强度也比真实环境高,并且试验箱内较高的温度(38~42℃)和去离子水喷淋也对涂层表面接触角衰减起到了加速作用。

2.2 涂层 ATR-FTIR 谱图分析

图 2 是涂层未经环境试验时和经环境试验一段时间后的 ATR-FTIR 谱图。空白试样(未经环境试验)的谱图中,1235 cm<sup>-1</sup>和 1160 cm<sup>-1</sup>处是 C—F 键、C—N 键和 C—O—C 键吸收峰的叠加峰,1725 cm<sup>-1</sup>和 1690 cm<sup>-1</sup>处分别为酯羰基和酰胺 ROCONR 的羰基吸收峰,1537 cm<sup>-1</sup>处为仲酰胺 N—H 键的弯曲振动吸收峰。经过三种环境试验的试样的谱图中,1235 cm<sup>-1</sup>和 1160 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰强度都减弱,涂层表面的 C—F

含量降低,这可能是涂层接触角减小的重要原因。氙灯老化试验中,1725 cm<sup>-1</sup>处的酯羰基吸收峰强度明显减弱,是由于氙灯老化试验过程中的光照强烈,涂层组成被破坏。因此可以认为,氟碳涂层光老化过程中,涂层组成被破坏,表面氟含量降低,导致疏水性下降。这和 M. Touzin 等<sup>[8]</sup>的研究结果一致。

2.3 AFM 分析

图 3 为涂层未经环境试验时和经环境试验一段时间后的 AFM 显微照片,左图为 3D 高度图,右图为相图。空白试样的相图中较亮部分为富氟区域<sup>[14-15]</sup>,通过与其 3D 高度图对比,发现相图中富氟区域和 3D 高度图中的“突起”呈对应关系,且这些“突起”的直径在 1~20 nm,高度在 1~8 nm 不等,这与荷叶表面的乳突结构及表面蜡质物的化学结构相似<sup>[16]</sup>。如图 3b 所示,经过室外放置,涂层表面形成了直径 100~300 nm,高 10~20 nm 的“小鼓包”,较亮的富氟区域明显比空白试样少,说明涂层表面的氟含量降低,这和红外谱图的结果一致。室内(阳台)环境试验得到了与室外环境试验相似的结果。由图 3d 可见,氙灯老化后,涂层表面已经形成了直径 1~2 μm、高 20~40 nm 的小鼓包,相图中较亮的区域已经很小,涂层表面突起不再与富氟区域相对应。因此,虽然涂层中仍然有含氟基团,但是涂层的接触角已经低于未改性的丙烯酸聚氨酯涂层了<sup>[17]</sup>。这可能与涂层表面氟含量降低和含氧极性基团增多有关,此时涂层基本失去疏水功能。

表 1 为老化后前后涂层表面粗糙度的变化结果。可以看出,涂层的表面数均粗糙度均有一定程度的升高,其中氙灯老化后,表面数均粗糙度从 2.17 nm 升

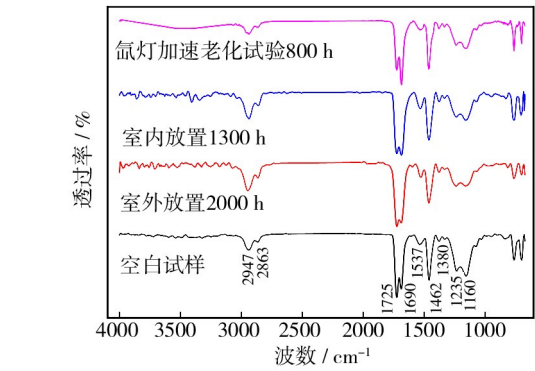


图 2 涂层及其经历环境试验后的 ATR-FTIR 谱图

Fig. 2 ATR-FTIR spectra of the original hydrophobic coating and after environmental testing

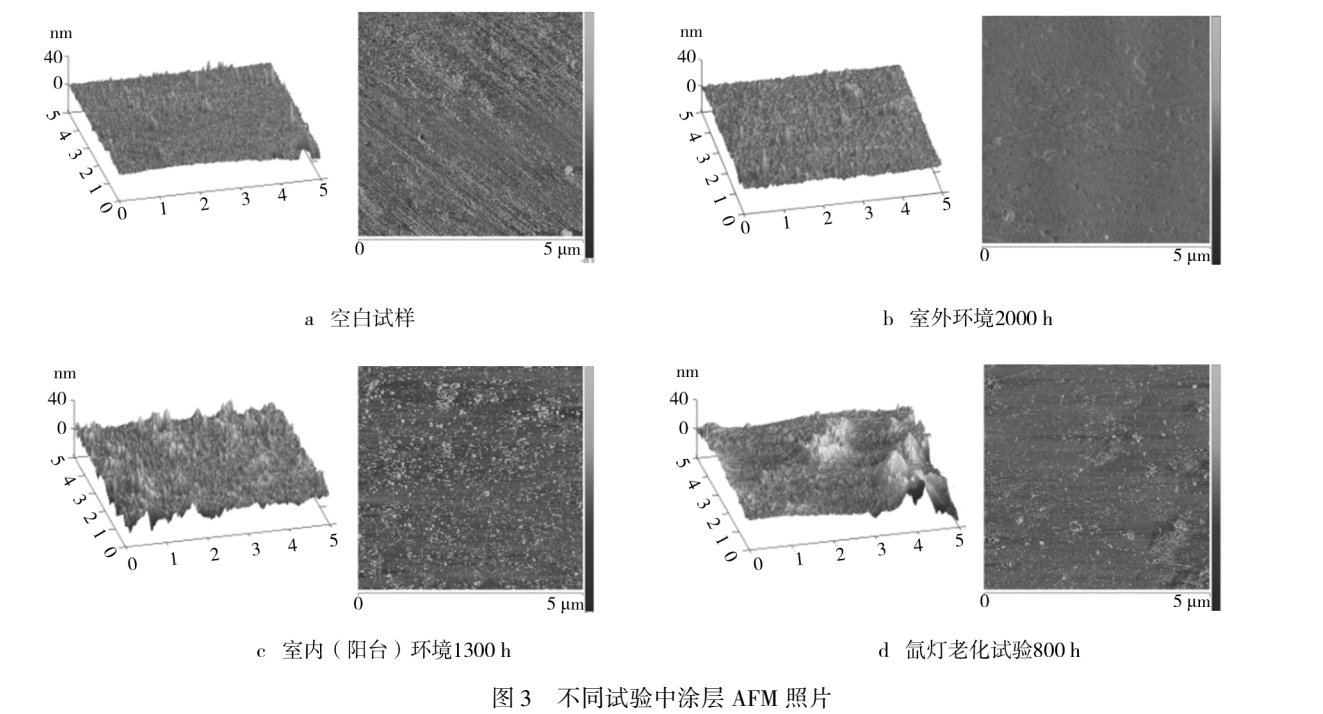


图 3 不同试验中涂层 AFM 照片

Fig. 3 AFM of fluorinated coatings in different tests after a certain aging time

表 1 老化前后涂层粗糙度

Tab. 1 Coating roughness before and after a certain time of aging

试验环境及时间	轮廓均方根偏差 ( $R_q$ )/nm	轮廓算数平均偏差 ( $R_a$ )/nm
空白试样	2.17	1.29
室外环境 2000 h	2.53	1.68
室内(阳台)环境 1300 h	4.73	3.65
氙灯老化试验环境 800 h	7.79	5.54

高至 7.79 nm,均方根粗糙度从 1.29 nm 升高至 5.54 nm,升高近 3 倍,说明光照的老化作用可以使涂层表面变得粗糙,涂层表面微纳米结构的“突起”变得粗大,进而退变为微米尺寸的结构。这可能也是涂层接触角降低和疏水性能下降的重要原因。

2.4 氙灯加速老化试验和中性盐雾试验的交流阻抗谱对比

涂层电阻  $R_c$  可以用来表征有机涂层的孔隙率和破坏程度。涂层电阻  $R_c$  值与涂层中微孔通道的数量有关,通过这些通道,腐蚀介质可以快速到达涂层与基体界面<sup>[18]</sup>。如图 4b 所示,中性盐雾试验中,1272 h 时,涂层电阻仍维持在  $10^9 \Omega$ ,说明涂层对基

材仍具有良好的防护作用。如图 4a 所示,氙灯老化前,涂层的 Nyquist 图谱在高频区域是一条垂直于实轴的直线,说明此时没有介质渗透。132 h 后,涂层电阻快速下降,老化至 360 h 时,涂层电阻减小至  $8.8 \times 10^9 \Omega$ ,等效拟合电路见图 5a。氙灯老化至 720

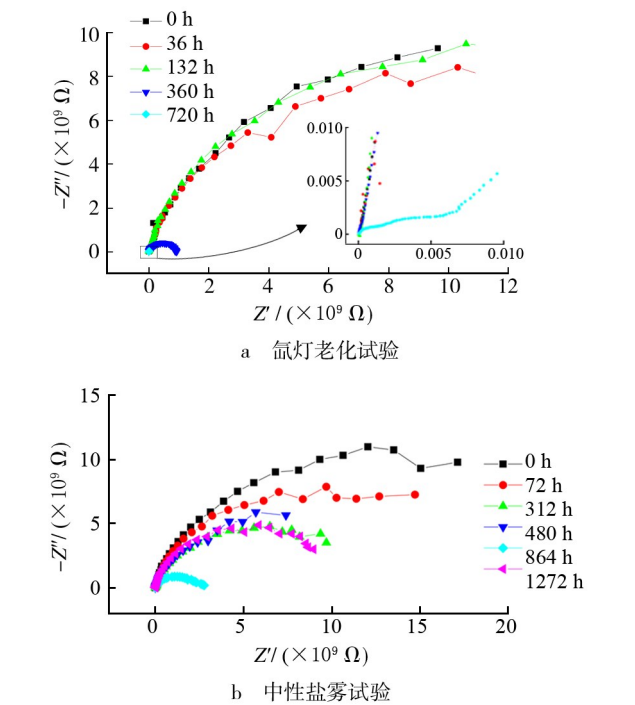


图 4 不同试验中涂层的 Nyquist 图谱

Fig. 4 Nyquist plots of coatings in different tests



h 时,涂层的 Nyquist 图谱呈现 2 个时间常数特征,说明有介质渗透到了涂层/基底的界面,低频尾部出现呈 Warburg 阻抗特征的直线,这是由于底漆中的添加物颗粒阻挡了溶液介质扩散所致,等效拟合电路见图 5b。分析说明,氙灯老化后,腐蚀介质可以轻易到达清漆和底漆的界面,含氟丙烯酸聚氨酯清漆层已经失去了防护能力。这也证明氙灯辐照加速了微孔和微裂纹形成,进而扩大了涂层中水和电解质的传输通道,导致涂层屏障性降低<sup>[20]</sup>。图 6 直观地表现了涂层电阻随时间的变化趋势,可见氙灯老化试验中涂层防护性能的失效速度明显较中性盐雾试验中快。

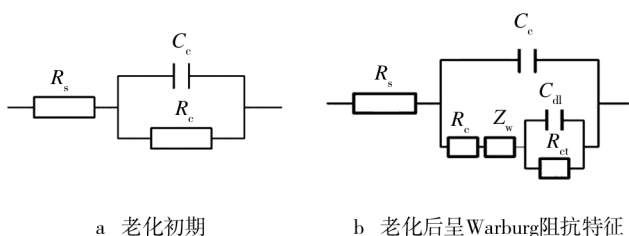
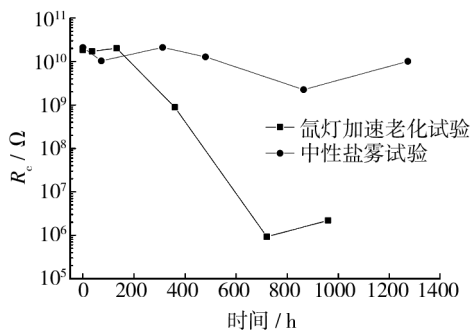


图 5 等效电路

Fig. 5 Electrical equivalent circuits

图 6 涂层电阻( $R_e$ )随时间的变化Fig. 6 Evolution of coating resistances ( $R_e$ ) of coating as a function of time

氙灯老化试验使腐蚀介质更易到达涂层/金属界面主要因为:1)涂层内分子断裂,涂层强度降低,表面形成微孔,进而形成微裂纹,与金属基材的结合力变弱<sup>[21-23]</sup>;2)氙灯老化试验的温度较室外温度高,模拟雨淋(喷淋)阶段涂层温度迅速降低,形成温度应力,促进了涂层内裂纹的萌生和发展;3)在模拟雨淋阶段,降解产物有可能被冲洗掉,造成涂层表面物质损失,涂层厚度减小;4)涂层表面疏水性能降低使涂层更易接触腐蚀介质。

### 3 结论

1) 光老化试验中,含氟丙烯酸聚氨酯清漆涂层接触角降低速率由大至小依次是:氙灯老化试验、室外环境试验、室内(阳台)环境试验。氙灯老化试验老化至 240 h 时,涂层的接触角已经低于未氟改性的丙烯酸聚氨酯涂层。

2) ATR-FTIR 分析显示,光老化过程中,涂层表面氟原子含量降低,继续老化,涂层开始明显降解,涂层表面生成 C=O 等极性基团。AFM 分析表明,光老化使涂层表面粗糙度升高,原来富氟的微纳米尺寸的“突起”变得粗大,富氟区域面积减小,氙灯加速老化 800 h 时转变为微米尺寸的“鼓泡”。

3) 与中性盐雾试验涂层的交流阻抗图谱对比发现,氙灯老化试验涂层的电阻降低更快,720 h 时从原始的  $10^{10} \Omega$  降低至  $10^6 \Omega$ ,此时清漆涂层基本失去防护能力。

### 参考文献

- [1] 蒋健明,陈正涛,刘希燕. 船舶重防腐涂料的现状和发展趋势[J]. 现代涂料与涂装,2006(7):41—42.  
JIANG Jian-ming, CHEN Zheng-tao, LIU Xi-yan. Recent Situation and Development Trend of Heavy Duty Marine Paints[J]. Modern Paint and Finishing, 2006(7):41—42.
- [2] 王晓,雷剑,郭年华,等. 我国船壳漆的发展概况[J]. 上海涂料,2011,49(3):30—33.  
WANG Xiao, LEI Jian, GUO Nian-hua, et al. Development Status of Domestic Hull Paint[J]. Shanghai Coatings, 2011, 49(3):30—33.
- [3] JIANG G, TUO X, WANG D, et al. Preparation, Characterization, and Properties of Fluorinated Polyurethanes[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2009, 47(13):3248—3256.
- [4] SEMPUR B S, MATHIAS L J. Photopolymerized Low-surface-energy Coatings Based on a Novel Fluorinated Ether Acrylate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(5):3301—3314.
- [5] UGUR I. Surface Characterization of Some Porous Natural Stones Modified with a Waterborne Fluorinated Polysiloxane Agent under Physical Weathering Conditions[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2014, 11(4):639—649.
- [6] TANG W, HUANG Y, MENG W, et al. Synthesis of Fluorinated Hyperbranched Polymers Capable as Highly Hydro-

- phobic and Oleophobic Coating Materials [J]. European Polymer Journal, 2010, 46(3): 506—518.
- [7] YANG X F, LI J, CROLL S G, et al. Degradation of Low Gloss Polyurethane Aircraft Coatings under UV and Prohesion Alternating Exposures [J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 80(1): 51—58.
- [8] TOUZIN M, CHEVALLIER P, LEWIS F, et al. Study on the Stability of Plasma-polymerized Fluorocarbon Ultra-thin Coatings on Stainless Steel in Water [J]. Surface and Coatings Technology, 2008, 202(19): 4884—4891.
- [9] GNANAPPA A K, O'MURCHU C, SLATTERY O, et al. Effect of Annealing on Hydrophobic Stability of Plasma Deposited Fluoropolymer Coatings [J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(12): 2119—2126.
- [10] TRAN N D, DUTTA N K, ROY CHOUDHURY N. Weatherability and Wear Resistance Characteristics of Plasma Fluoropolymer Coatings Deposited on an Elastomer Substrate [J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(5): 1052—1063.
- [11] 孙志华, 章妮, 蔡建平, 等. 航空用氟聚氨酯涂层加速老化试验研究 [J]. 材料工程, 2009(10): 57—60.  
SUN Zhi-hua, ZHANG Ni, CAI Jian-ping, et al. Study on Accelerated Aging Test of Containing Fluorine Polyurethane Topcoat Applied in Aircraft [J]. Journal of Materials Engineering, 2009(10): 57—60.
- [12] 王辉, 宣卫芳, 刘静, 等. 飞机蒙皮用含氟聚氨酯涂层老化原因分析 [J]. 装备环境工程, 2011, 8(5): 43—46.  
WANG Hui, XUAN Wei-fang, LIU Jing, et al. Weathering Analysis of Fluorine Containing Polyurethane Coating for Aircraft Skin [J]. Equipment Environmental Engineering, 2011, 8(5): 43—46.
- [13] 于雪艳, 陈正涛, 李旭朝, 等. 常温固化氟碳涂料耐老化性能研究 [J]. 涂料工业, 2014, 44(2): 21—27.  
YU Xue-yan, CHEN Zheng-tao, LI Xu-zhao, et al. Study on Weather Resistant Performance of Fluorocarbon Coatings Cured at Room Temperature [J]. Paint & Coatings Industry, 2014, 44(2): 21—27.
- [14] SAUER B B, MCLEAN R S, THOMAS R R. Tapping Mode AFM Studies of Nano-phases on Fluorine-containing Polyester Coatings and Octadecyltrichlorosilane Monolayers [J]. Langmuir, 1998, 14(11): 3045—3051.
- [15] HAN D, ZHU L, CHEN Y, et al. Synthesis and Characterization of Acrylic Latex: Effects of Fluorine and Silicon Components on Properties of the Latex Copolymers [J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2013, 156: 38—44.
- [16] NEINHUIS C. Characterization and Distribution of Water-repellent, Self-cleaning Plant Surfaces [J]. Annals of Botany, 1997, 79(6): 667—677.
- [17] 张阳, 刘慧丛, 杨昕, 等. 丙烯酸酯聚氨酯类涂层的防污失效机制研究 [J]. 功能材料, 2013, 44(S2): 221—224.  
ZHANG Yang, LIU Hui-cong, YANG Xin, et al. Study on Failure Mechanism of Anti-staining Property of Polyurethane-Acrylic Coatings [J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(S2): 221—224.
- [18] SUAY J J, RODRÍGUEZ M T, RAZZAQ K A, et al. The Evaluation of Anticorrosive Automotive Epoxy Coatings by Means of Electrochemical Impedance Spectroscopy [J]. Progress in Organic Coatings, 2003, 46(2): 121—129.
- [19] 张伟. 干湿交替环境中有机涂层失效过程的研究 [D]. 青岛: 中国海洋大学, 2010.  
ZHANG Wei. Study on the Deterioration Processes of Organic Coatings under the Wet-Dry Cyclic Conditions [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2010.
- [20] 胡建文, 李晓刚, 高瑾. 光老化丙烯酸聚氨酯涂层防护性能的电化学表征 [J]. 腐蚀与防护, 2009, 30(4): 211—214.  
HU Jian-wen, LI Xiao-gang, GAO Jin. Electrochemical Evaluation of UV Aged Acrylic Polyurethane Varnish Coatings [J]. Corrosion & Protection, 2009, 30(4): 211—214.
- [21] 王玲, 高瑾, 李晓刚, 等. 光辐射对丙烯酸聚氨酯涂层防腐保护性能的影响 [J]. 北京科技大学学报, 2008, 30(2): 152—155.  
WANG Ling, GAO Jin, LI Xiao-gang, et al. Effect of Photo-radiation on Anti-corrosion and Protection Performance of Acrylic Polyurethane Coating [J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 30(2): 152—155.
- [22] 卢琳, 胡建文, 李晓刚, 等. 光老化对丙烯酸聚氨酯/钢板界面附着力的影响 [J]. 复合材料学报, 2011, 28(2): 94—99.  
LU Lin, HU Jian-wen, LI Xiao-gang, et al. Effect of Photo Degradation on the Adhesion at Acrylic Polyurethane Varnish/Steel Interface [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(2): 94—99.
- [23] POELMAN M, OLIVIER M G, GAYARRE N, et al. Electrochemical Study of Different Aging Tests for the Evaluation of a Cathaphoretic Epoxy Primer on Aluminum [J]. Progress in Organic Coatings, 2005, 54(1): 55—62.