

水性聚氨酯耐候老化性能测试

Weathering Resistance Test of Aqueous Polyurethane

赵建明¹, 张恒², 孙杏蕾², 刘姝³ Zhao Jianming¹, Zhang Heng², Sun Xinglei², Liu Shu³

1 昆山阿基里斯人造皮有限公司, 江苏 昆山 215300

2 美国Q-Lab公司中国代表处, 上海 200436

3 中国塑料加工工业协会, 北京 100002

1 Kunshan Achilles, Kunshan 215300, China

2 Q-Lab China Office, Shanghai 200436, China

3 China Plastics Processing Industry Association, Beijing 100002, China

● 摘要: 介绍了材料耐候老化测试方法及户外自然曝晒及实验室加速老化测试原理。重点介绍了水性聚氨酯处理剂处理过的聚氯乙烯人造革的氙灯老化试验, 并研究了其性能变化。

● Abstract: The latest research progress on glass bead modified polymer at home and abroad was analyzed and compared, the new method of glass bead modified polymer was briefly introduced, and then the application of glass bead was prospected.

● 关键词: 水性聚氨酯; 耐候老化; Q-Sun氙灯试验箱; QUV紫外试验机 ● 中图分类号: TQ323.8 ● 文献标识码: A

● Key words: Aqueous polyurethane; Weathering resistance; Q-Sun xenon lamp test box; QUV ultraviolet testing machine

水性聚氨酯(PU)是以水代替有机溶剂作为分散介质的新型PU体系。水性PU以水为溶剂, 具有无污染、安全可靠、力学性能优良、相容性好、易于改性等优点。

水性PU已逐步取代溶剂型PU, 成为PU工业发展的重要方向。水性PU可广泛应用于涂料、胶黏剂、织物涂层与整理剂、皮革涂饰剂、纸张表面处理剂和纤维表面处理剂。

1 材料耐候老化测试原理

1.1 户外老化因素

老化损害主要由3个因素引起: 光照、高温和潮湿。它们的共同作用大于其中任一因素造成的危害。

1.1.1 光照

高分子材料的化学键对太阳光中不同波段光线的敏感性不同, 一般对应一个阈值, 太阳光的短波段紫外线是引起大部分聚合物老化的主要原因。

然而, 对于某些颜料、染料、纺织品等, 长波段紫外线甚至可见光也会对其产生破坏, 造成变色或褪色。

1.1.2 高温

温度越高, 化学反应速度越快。老化反应是一种光致化学反应, 温度不影响光致化学反应中的光致反应速度, 却影响后继的化学反应速度。因此温度对材料老化的影响往往是非线性的。

1.1.3 潮湿

水会直接参与材料老化反应。露水, 雨水及湿度是自然条件中水的几个主要表现形式。研究表明: 户外材料每天都将长时间处于潮湿状态(平均每天长达8~12 h)^[1]。而露水是户外潮湿的主要原因。露水造成的危害比雨水更大, 因为其附着在材料上的时间更长, 形成更为严酷的潮湿侵蚀。对于户内用材料, 一般只考虑相对湿度的影响。

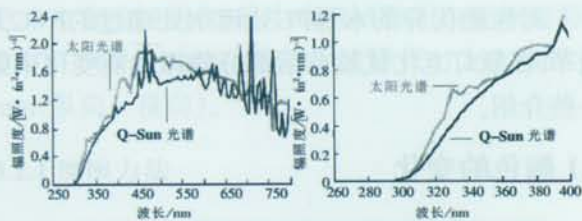
1.2 实验室加速老化试验

1.2.1 氙灯加速老化试验箱

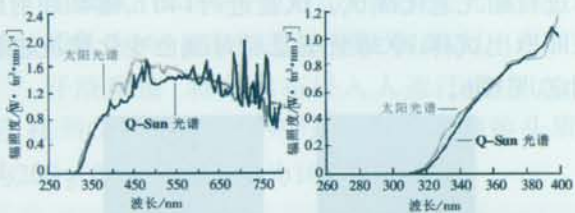
1.2.1.1 阳光模拟

氙灯试验箱^[2]可产生紫外线、可见光和红外线,能够很好地模拟全光谱太阳光。

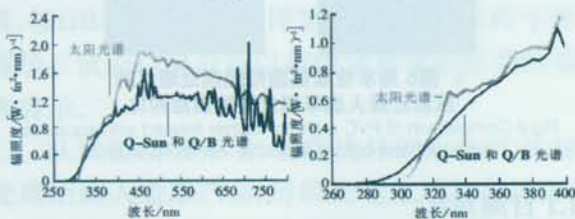
氙灯产生的光谱用于测试前必须经过过滤,过滤掉不需要的部分紫外光谱。使用不同类型的玻璃滤光器可以得到不同的光谱。滤光器的使用取决于被测材料和产品最终使用条件。不同的过滤器过滤的紫外线的短波段的截止点不同,这将在很大程度上影响老化的速度和类型。有3类经常使用的滤光器:日光滤光器、窗玻璃滤光器和紫外延展滤光器。图1、图2和图3分别展示了配备这三类滤光器的Q-Sun氙灯试验箱产生的光谱,同时也展示了295~400 nm之间紫外线短波段光谱的放大图。



▲ 图1 配备日光滤光器的Q-Sun光谱和太阳光谱之间的比较
Fig.1 Comparison of solar spectrum and Q-Sun spectrum equipped with daylight filter



▲ 图2 配备窗玻璃滤光器的Q-Sun光谱和透过玻璃的太阳光谱之间的比较
Fig.2 Comparison of solar spectrum through the glass and Q-Sun spectrum equipped with window glass filter



▲ 图3 配备紫外延展滤光器的Q-Sun光谱和太阳光谱之间的比较
Fig.3 Comparison of solar spectrum and Q-Sun spectrum equipped with UV extension filter

日光滤光器用来模拟户外直射太阳光,窗玻璃滤光器用来测试室内材料的光稳定性,这种滤光器产生的一种光谱与透过玻璃的太阳光光谱非常相似,而某些测试标准要求一种包含短波紫外线的

谱,比太阳光截止点(295 nm)还短的波长,紫外延展滤光器可提供这种光谱。尽管这种滤光器提供的紫外线短波段和实际情况不太相符,但能更快地得到测试结果。

1.2.1.2 辐照度控制

最新的氙灯试验箱装备有辐照度控制系统,Q-Lab公司的Q-Sun氙灯试验箱使用的是太阳眼闭环控制系统,来提供稳定的光照强度。

在氙灯测试系统内,辐照度控制非常重要。氙灯光谱范围从295 nm延伸到3 000 nm,最新的标准中要求,光强的控制基于点控制(如ISO 11341—2004^[3], ASTM G 155-05a^[4], ISO 4892—2:2006^[5]等),控制点的选择则基于模拟环境和检测材料性能的不同,对于户外环境,检测材料的物理性能,一般采用340 nm控制点;而对于室内环境,检测材料的变色和褪色,一般采用420 nm控制点。

1.2.1.3 温度控制

氙灯测试设备中,温度的控制很也重要,因为温度影响材料老化的速率。氙灯试验箱一般是通过黑板温度计或黑标温度计来精确控制样品表面温度。有些型号的氙灯试验箱还能同时控制箱体空气温度,以达到全面的曝晒环境温度控制。

1.2.1.4 潮湿模拟

氙灯试验箱可以通过水喷淋或湿度控制系统来模拟潮湿的影响。水喷淋可以模拟雨水对户外产品的热冲击和应力腐蚀。湿度会影响某些户内物品(比如某些纺织品或油墨等)发生老化的类型和速度,在此类材料的测试标准中都建议控制相对湿度。

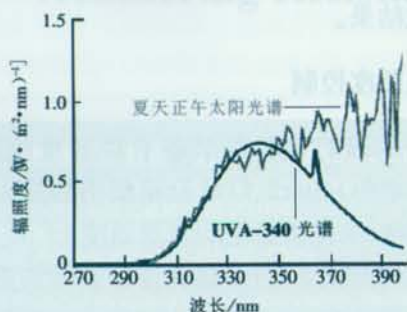
1.2.2 紫外加速老化试验机

1.2.2.1 阳光模拟

QUV紫外加速老化试验机^[2]使用荧光紫外线灯管模拟太阳光对耐久性材料造成的破坏。

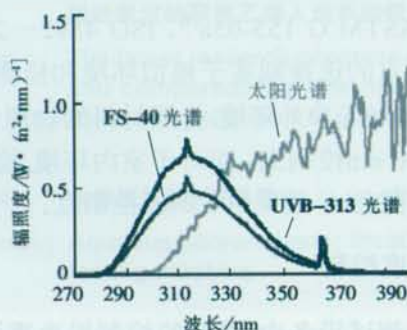
不同的应用条件需要不同的光谱,进而需要不同类型的灯管。UVA-340灯管能较好地模拟太阳光的紫外线波段,其光谱能量分布(SPD)在太阳光截止点到大约360 nm范围内与太阳光谱吻合得非常好,如图4所示。UVB-313灯管(如图5所示)在

QUV中也被广泛应用。它比UVA灯管对材料造成的老化更快,但它比太阳光截止点更短的波长可能会对许多材料产生不切实际的结果。



▲ 图4 UVA-340灯管与太阳光谱的比较

Fig.4 Comparison of spectrum of UVA-340 lamp tube and the solar



▲ 图5 UVB-313灯管与太阳光谱的比较

Fig.5 Comparison of spectrum of UVA-313 lamp tube and the solar

1.2.2.2 辐照度控制

为了获得精确且可重复的测试结果,控制辐照度很有必要。QUV加速老化试验机装备日光眼辐照度控制器,这种精确的光控系统为使用者选择辐照度提供了方便。使用日光眼的闭环反馈系统,可以连续、自动地控制且精确保持设定辐照度,日光眼靠调整灯的功率来自动补偿因灯管老化和其他因素造成的辐照度变化。

1.2.2.3 温度控制

QUV加速老化试验机是通过黑板温度计来精确控制样品表面温度。

1.2.2.4 潮湿模拟

材料在户外经潮湿侵蚀的时间很长,QUV要达到相同的效果,是通过冷凝功能来实现的。冷凝过程是在一较高温度下进行的,这大大加速了潮湿侵蚀。用QUV长时间的热凝结循环过程来模拟户外的潮湿侵蚀,比其他一些方法,如喷水、浸水或高湿度都更有效。除了标准的冷凝功能,QUV还

可用水喷淋功能来模拟雨水的影响,如热冲击或机械侵蚀。

2 水性PU加速老化试验方法

水性PU的应用范围较广,皮革、合成革行业常用的耐候老化试验方法如下:

QB/T 4043—2010汽车用聚氯乙烯(PVC)人造革;

QB/T 2727—2005 皮革 色牢度试验 耐光色牢度;氙弧;

SAE J2412汽车内饰组件使用受控辐照的氙弧装置加速曝光。

3 PU人造革氙灯老化试验

对性能优异的水性PU处理剂处理过的PVC人造革,在氙灯老化试验前后部分物理性能变化来做一些介绍。

3.1 颜色的变化

在Q-Sun氙灯试验箱中,按照QB/T 4043—2010中的试验条件,对水性PU处理剂处理过的PVC人造革进行耐光老化测试。试验进行140 h,曝晒照射结束即取出试样,冷却至室温后对颜色变化情况进行判定,见图6。



▲ 图6 用水性聚氨酯处理剂处理过的聚氯乙烯人造革氙灯试验前后对比

Fig.6 Comparison of PVC artificial leather treated with aqueous polyurethane before and after Xenon lamp test

3.1.1 目测判定

按照GB/T 15596—1995的规定,利用GB/T 250—1995评定变色用灰色样卡在标准光源下目测判定变褪色度。分别记录每个试样测试后的变褪色程度。以3个试样中变褪色程度最严重的作为最终变褪色等级结果。目视试验结果:样品的灰卡等级为4~5级,图6是样品在试验前后的变化情况(图中

左边部分为试验前的样品,右边部分为试验后的样品),试验后样品的颜色有稍微变浅。

3.1.2 色差仪器判定

按GB/T 7921—1997的规定分别对标准样品及试样的颜色进行测量和记录。选用不包括镜反射成分的测量方式。对同一试样试验3点或3点以上,计算多次试验的平均值。从试验数据看来,样品在耐光试验后,色相略微偏红和偏黄,明度略微降低,但都远远低于一般人可分辨的范围,按照GB/T 250—1995中五级九档灰卡的规定来判定也是4~5级。

3.2 表面摩擦色牢度的变化

使用符合GB/T 3920—1997规定要求的表面色牢度摩擦试验仪,其中摩擦试验用白棉布应符合GB/T 7565—1987的规定。试样尺寸250 mm×60 mm(纵向×横向)。

3.2.1 摩擦方法

干摩擦 按照GB/T 3920—1997进行试验。摩擦头质量为200 g,摩擦往复次数为100次。

湿摩擦 按照GB/T 3920—1997进行试验。摩擦头质量为200 g,摩擦往复次数为100次。

汗液摩擦 将白棉布浸入人造汗液中10 min后,按照GB/T 3920—1997进行试验。摩擦头质量为200 g,摩擦往复次数为100次。

3.2.2 试验结果

每种方法测试结束后,查看白棉布的污染程度,按GB/T 251—1995评定,沾色用灰色样卡判定等级。试验结果分别以每组试样试验结果的最低级表示。

从试验结果来看,性能优异的水性PU处理剂处理后的人造革产品,历经光老化后再经过上述3

种表面耐摩擦试验,其沾色用灰卡判定均大于4级。

3.3 耐揉搓性的变化

试样尺寸120 mm×30 mm,将同一方向的2块试样皮面相互重合,然后装入间隔为30 mm的揉搓试验机夹具中。逐步缩小夹具的距离,使2块试样的皮面轻轻接触后施加载荷,载荷为1 kg。在频率为120次/min,行程为50 mm的条件下,往复测试1 000次。

试验结束后,人造革表面一切正常,无裂痕、损伤或基布与涂层分离等现象。

4 总结

水性PU的老化因素主要是光、温度和水。采用实验室加速老化试验,对PU进行了氙灯老化试验,用不同方法观察并测试了其颜色变化、表面摩擦色牢度变化及耐揉搓性的变化。

参考文献:

- [1] Douglas M Grossman. The right choice—UV fluorescent testing or xenon arc testing[C]. PCI, March 2006—3—10.
- [2] 张恒. QUV和Q—Sun两种有效测试耐候性和光稳定性方法的比较[J]. 汽车工艺与材料, 2006(8): 39—42, 44.
- [3] General test methods for paints and varnishes. ISO 11341—2004 Paints and varnishes—artificial weathering and exposure to artificial radiation—exposure to filtered xenon—arc radiation[S]. Switzerland: General test methods for paints and varnishes, 2004—09—01.
- [4] Committee G03.03 on simulated and controlled exposure tests. ASTM G 155—05a Operating xenon arc light apparatus for exposure of non-metallic materials[S]. United States: Committee G03.03 on Simulated and Controlled Exposure Tests, 2005—10—01.
- [5] Ageing, chemical and environmental resistance. ISO 4892—2—2006, Plastics—methods of exposure to laboratory light sources—Part 2: Xenon—arc lamps[S]. Switzerland: Ageing, chemical and environmental resistance, 2006—02—01.

行业动态

玻璃纤维增强聚氨酯(GRPU)节能窗受青睐

在近日结束的第八届中国(上海)国际建筑节能及新型建材展览会上,拜耳材料科技和江苏源盛复合材料技术公司共同研制的玻璃纤维增强聚氨酯(GRPU)节能窗受到中外客商青睐。该产品经国家权威部门检测,传热系数低达1.1 W/(m²·K),达到国家建筑外门窗保温性能最高级别9级,满足中国所有气候区的使用要求。