

综 述

涂饰材光变色机理与防止的研究进展

郭洪武¹, 王金林², 李春生², 周 宇²

(1. 北京林业大学材料科学与技术学院, 北京 100083; 2. 中国林科院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 对涂料及其涂饰材的光变色规律及其防止措施的研究进展进行综合阐述,并着眼于提高木质装饰材料的装饰性和延长使用寿命,提出今后木材涂饰用涂料的研究方向。

关键词: 涂料;涂饰材;光变色;防止

中图分类号: TS61 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8654(2006)04-0004-03

Advances in Research on Prevention of Light-induced Discoloration for Painted Wood

GUO Hong-wu¹, WANG Jin-lin², LI Chun-sheng², ZHOU Yu²

(1. The College of Material Science and Technology, Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;

2. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: This article summarized the progress in research on reasons for, and prevention methods of, light-induced discoloration for paint coated wood. It concluded with some subjects on paints for further study, aimed at improving the decoration and serviceability of wood-based materials.

Key words: paint; painted wood; light-induced discoloration; prevention

在木质基材表面涂布涂料,除了保持木材的美学特性外,更重要的是涂膜对木材起到良好的保护作用,提高木材抵抗外界侵蚀的能力。但是,涂料是高分子合成树脂材料,易受到光、热和水分等因子作用而发生变、褪色等劣化现象。为了提高和确保涂料对木材的保护作用,国内外学者对在外环境因素——光的作用下,涂料及其涂饰材的变色机理,以及如何防止或抑制涂料及其涂饰材的光变色、褪色等,开展了广泛研究。

1 涂料和涂饰材光变色的发生机理

1.1 涂料光变色发生机理

涂料均为高分子合成树脂的聚合物,其在光引发的氧化作用是一个链反应的过程。聚合物通过对紫外线的吸收,处于高能态的激发态(P^*),经过键

裂,产生自由基($P\cdot$)。自由基与 O_2 经过链增大反应(自动氧化作用),导致聚合物降解。过氧氢($POOH$)和过氧化物($POOP$)经过光引发的氧化作用后,所生成的产物不稳定,在光照射和适度加热的条件下离解生成烷氧基($PO\cdot$)和羟基($HO\cdot$)自由基,因此,降解反应在自动催化下完成。

烷氧基、羟基等自由基的活跃性很高,非常容易夺取氢原子,生成聚合物自由基($P\cdot$),进入聚合物降解的链传递阶段。叔烷氧自由基离解成酮类和较低分子量聚合物自由基($P'\cdot$),使聚合物裂解^[1]。所以,要达到防止变色的目的,应在涂料中减少促使夺氢原子的官能团,从而降低自由基对氢原子的夺取性;涂料配方应排除或减少一些树脂的使用,包括在波长 $>290\text{ nm}$ 区域能吸收紫外线辐射的树脂成分,或容易氧化的树脂成分。

1.2 涂饰材光变色发生机理

对涂饰材光变色机理,目前尚未有学者研究。日本学者^[2]用 8 种透明涂料对落叶松、冷杉等 6 种木材进行了涂饰试验。通过对涂膜性能的检测分析,推测

收稿日期:2005-10-26; 修改稿:2006-06-26

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)“木基复合装饰材料制造技术”(2002AA245101);中日政府间专项技术合作(JICA 渠道)“中国人工林木材研究”课题部分内容。

作者简介:郭洪武(1965—),男,北京林业大学副教授,博士研究生。

涂饰材光变色的原因,可能是由于可溶于涂料溶剂的木材抽提物成分集积在涂膜上而导致;同时发现,涂膜光泽度易受热的影响。

2 涂料和涂饰材光变色的防止

2.1 涂料选定

20 世纪 80 年代初期,日本学者利用褪色试验机,对几种涂饰木材用的涂料进行了变、褪色试验,测试出最容易引起光变色的涂料^[3];此后,用落叶松、冷杉等 6 种木材为试材,在其表面涂装 8 种透明涂料和 5 种不透明涂料,进行了涂膜性能检测,结果表明透明涂料涂膜比不透明涂料涂膜光变色剧烈,漆膜保持时间短^[2]。

我国学者也进行了木材用涂料耐久性的研究,对涂料的耐光性进行了色度学和光泽度变化的评价测定,对现有室内外使用的 13 种涂料的耐光性与耐久性,进行了色度学和光泽度变化的评价测定,确定了现有室外用涂料的耐光性与耐久性等级,为消费者选用涂料提供了详尽的参考^[4]。

段新芳等^[5]用红松等木材为基材,选用目前常用的硝基清漆、醇酸清漆、聚氨酯(PU)清漆进行涂饰,进行了人工紫外线(UV)辐射涂膜的劣化研究,检测其耐光性,结果发现:涂膜的色差值、明度保存率、黄色指数随 UV 辐射时间增加而变化,不同树种、不同涂料差异较大;各种树种木材的所有涂膜光泽度随着 UV 辐射时间的增加均下降,其中垂直纹理的光泽度下降比顺纹理光泽度略高;但综合指标结果表明,醇酸清漆的涂饰材耐光性最好,聚氨酯清漆的涂饰材耐光性居中,硝基清漆的涂饰材耐光性最差。

2.2 基材预处理

美国林产品研究所开发研制了以 CrO_3 为主的水溶性化合物,对木材进行涂刷处理以及用 CCA 加压处理。研究提出:添用 5% CrO_3 涂刷处理后,再采用加入无机紫外线吸收剂的透明丙烯酸清漆涂饰木材,涂膜耐久性可达 10 年;将 CrO_3 溶液加入聚酯和醇酸清漆中,涂刷展叶松(*Pinus patula*)板,能有效地改善木材的耐久性^[6]。用相对分子量为 1 000 的聚乙二醇(PEG)处理木材表面,再涂饰透明 PU 漆和硅树脂漆,木材色调丧失,但涂膜耐久性延长^[7]。

选用硝酸铬、氧化亚锡和 PEG 等十多种药剂对橡木进行预处理,用脂肪族 PU 清漆涂饰,测试光照后涂膜色泽和附着力的变化,优化出能提高耐光性的预处理药剂配方^[8]。另有研究表明,用乙酰化处理素材后,再涂硝基漆,其光变色程度较未处理的涂饰材

要轻微,脂肪族聚胺基甲酸酯涂饰木材的耐光性也得以改善^[9]。用丙烯酸树脂浸渍处理的素材,再经涂饰 PU 漆后,涂饰材的光变色也下降^[2]。

2.3 涂料中添加光稳定剂

抵制光引发氧化降解的方法有:用紫外线吸收剂,以减少聚合物对紫外线的吸收;用激发态的猝灭剂争夺键裂后的聚合物,产生的自由基及抗氧化剂降低过氧化氢的分解和氧化降解^[10]。如,利用 UV 吸收剂与位阻胺光稳定剂(HALS^[11])(在两个 α 碳原子上分别带有两个甲基基团的胺,大多数是 2,2,6,6—四甲基哌啶的衍生物)化合物一起使用,将产生协同效应。UV 吸收剂可减慢自由基的生成速度,HALS 化合物可减慢自由基氧化降解的速度。

在紫外线吸收剂中,具有在 350 nm 附近吸收峰的紫外线吸收剂,能提高涂饰木材的耐光性^[3]。如在硝基清漆和 PU 清漆中,添加 UV 安定剂(Tinuvin-1130 与 Tinuvin-292 或 Tinuvin-1130、Tinuvin-292 与 Irganox-245)涂饰木材,能明显改善涂膜的耐光性。但是,在 PU 涂料中添加紫外光安定剂(benzotriazole)涂饰木材后,木质材料本身的颜色变化减弱,而涂膜本身仍受到光线影响而产生色变。虽然 PU 涂膜本身耐光性不佳,容易受光线影响而黄化,但黄化后的涂膜有过滤光线的作用,可以抑制木质材料的光劣化反应^[11]。

2.4 纳米材料在涂料中的应用

随着纳米技术的兴起,将纳米材料应用于涂料,用来改善涂料的性能,从而出现了耐紫外光纳米涂料。

2.4.1 纳米 ZnO 在涂料中的应用 美国 Foster Products 公司使用纳米级的 ZnO (10~80 nm),以羟乙基纤维素(HEC)为增稠剂,并加入其他助剂与水充分分散后,再与丙稀酸乳液搅拌混合,制成抗紫外老化的水性涂料。美国 Elementis 公司利用本公司生产的粒径约 80 nm 的纳米 ZnO (商品名 TZO),与一定的溶剂、树脂、助剂及抗紫外线剂复制配成耐紫外线的预混合物,可作为涂料配方。由于粒径足够小的 ZnO 可在分散体中呈透明状,而且通过无机和有机抗紫外线的协同作用,其使用效果比单一无机 ZnO 抗紫外线剂更显著^[12]。

2.4.2 纳米 SiO_2 在涂料中的应用 纳米 SiO_2 团聚体是无定型白色粉末,表面存在不饱和残键及不同键合状态羟基,其分子状态呈三维链状结构。经分光光度计测试表明,纳米 SiO_2 具有极强的紫外线屏蔽性,对 UV-A 屏蔽率达到 80%,对 UV-B 屏蔽率达 85%,对短波(UV-C)屏蔽率为 70%~80%,所以能起到抗

紫外线老化和抗热老化的作用,同时可提高涂料的隔热性,是一种良好的涂料抗老化添加剂^[13]。

国内已有学者在丙烯酸树脂中添加不同含量的纳米 SiO₂,采用共混法制备纳米 SiO₂/丙烯酸 UV 屏蔽透明涂料,研究了纳米 SiO₂ 不同添加量时,涂料的 UV 屏蔽性、透明性、黏度及硬度性能,并对纳米 SiO₂ 添加量为 3% 时的涂料样品进行了透射电镜(TEM)照片分析和基本性能测定。结果表明,纳米 SiO₂ 在丙烯酸树脂中的用量为 3% 时,涂料的屏蔽性最好;波长在 200~400 nm 范围内,UV 屏蔽率平均达到 51.3%;在 200~300 nm 范围内,UV 屏蔽率高达 83.6%;其他性能均完全符合相关国家标准^[14]。

3 今后研究方向

1) 涂膜光劣化机理的研究 涂饰材的光变色与木材的光变色一样复杂。现有研究主要集中在涂装保护处理方面,为了提高涂饰材的耐光性,还必须深入研究涂饰材光变色机理,探究影响光变色的因子,以发掘可预防及改善涂饰材光变色的措施。

2) 基材预处理的研究 木材光变色的初期变化趋势因树种而异。因此,要掌握树种的特征,研究开发高效的涂饰前基材预处理技术。同时,还应开发适合的防劣化药剂及其应用技术。处理过程的关键是要尽量保持木材原有的材色。

3) 木材用涂料的改性研究 涂料对木材的光变色具有抑制作用,但不同涂料的光变色性能也不尽相同,如脂肪族 PU 清漆对木材光劣化抑制作用较差,若添加 UV 吸收剂,则能起到良好抑制作用。因此,应继续研制开发屏蔽性好的适合涂料的光安定剂,以提高涂饰材的耐光性。

4) 纳米涂料的开发与研制 自 20 世纪 80 年代纳米材料问世以来,在众多领域中得到了广泛的应用,而在涂料方面的应用刚刚起步,特别是适用于木材的涂料有待开发,以进一步提高木质装饰材料的装饰性和延长其使用寿命。

参考文献:

- [1] W Zeno 威克斯, N Frank 琼斯, S Peter 柏巴斯. 有机涂料科学与技术[M]. 经桴良, 姜英涛, 译. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [2] 峯村伸哉, 梅原藤雄, 佐藤光秋. 木材的调色(第 2 报)[R]. 林场试验场研究报告, 1995(84): 28-46.
- [3] 井沢利運治. 木材的光变色防止[J]. 木材工业, 1986, 41(9): 423-427.
- [4] 张上镇. 室外用涂料耐光性与耐候性之研究[J]. 林产工业, 1994, 13(2): 275-294.
- [5] 段新芳, 李坚, 刘贵生, 等. 红松木材透明涂饰涂膜耐光性的研究[J]. 吉林林学院学报, 1997, 13(3): 125-128.
- [6] A Pizzi. Extended durability by the chemical fixation of unsaturated alkyd surface finishes to wood[J]. Holzforschung and Holzverwertung, 1990, 42(6): 107-109.
- [7] 木口富. 木材的气象劣化与耐久处理 II: 木材的耐候处理技术[J]. 木材保存, 1994, 20(2): 2-9.
- [8] 张上镇, 李鸿麟, 顾文君. 药剂前处理对透明涂料涂饰木材耐光性之影响[J]. 中华林学期刊, 1993, 26(3): 318-391.
- [9] 张惠婷, 张上镇. 乙酰化处理对素材及透明涂饰材耐光性之影响[J]. 中华林学会季刊, 1999, 32(3): 381-391.
- [10] M Dexter. "Antioxidants" in kirk-othmer encyclopedia of chemical technology[M]. 4th ed. Wiley, New York, 1992(3): 427-447.
- [11] 张上镇, 顾文君. 硝化纤维素涂料耐光性之改善[J]. 林产工业, 1992, 11(1): 97-108.
- [12] 张小娟. 纳米涂料的发展概况[J]. 涂料工业, 2003(5): 1-3.
- [13] M Xavier. Geroffen[P]. 291 7869, 1979.
- [14] 陈国新, 赵石林. 纳米 SiO₂/丙烯酸 UV 屏蔽透明涂料的制备及性能[J]. 涂料工业, 2003, 33(10): 7-9.

(责任编辑 向 琴)

市场动态

装修建材市场热季冷清

从国内几大城市来看,广州、深圳、上海、北京、天津、哈尔滨等,今年夏季的家装建材市场比往年普遍体现出平静和冷清。其影响因素源于:

1) 今年上半年国内商品房市场遇挫。据国家统计局发布的数据,全国商品房空置面积仍在上涨,商品房有效入住率上不去,直接影响家居装修建材市场的兴旺 2) 国内商品房市场的全装修和精装修房屋比例的加大,挤压了今夏家居装修建材市场部分空

间 3) 出于对装修污染的担心,越来越多的消费者趋向于“轻装修、重装饰”的装饰风格,弃繁从简,选择轻污染的方案,减少了建材的使用。

预计随着今后国家对房地产市场宏观调控政策的落实,商品住宅销售价格的有效抑制,房屋销量的增加,目前国内家居装修建材市场清冷平淡的状况会有所改观。

郭萌