

利用光泽度研究聚氨酯涂层实海曝晒试验 与氙灯老化试验的相关性

张寒露^{1,2}, 曹京宜¹, 李亮¹, 顿玉超²

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

摘要: 采用红外光谱、金相显微镜、扫描电镜分析手段研究了聚氨酯涂层在实海曝晒试验和氙灯老化试验中的腐蚀失效行为, 探讨了两种试验条件下聚氨酯涂层光泽度的对应关系。结果表明, 聚氨酯涂层在实海曝晒试验和氙灯老化试验失效过程中表面形貌相似、劣化机理一致, 可以用氙灯老化试验模拟实海曝晒试验, 氙灯老化试验3035 h与三亚室外自然暴露19个月的效果相近。

关键词: 光泽度; 聚氨酯涂层; 相关性; 老化

中图分类号: TG172.5

文献标志码: A

文章编号: 1005-748X(2015)增2-0018-04

Study on the Correlation between Xenon Lamp Aging Exposure Experiment and Marine Exposure Experiment by Gloss for Polyurethane Coating

ZHANG Han-lu^{1,2}, CAO Jing-yi¹, LI Liang¹, DUN Yu-cao²

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

Abstract: Failure behaviors of the polyurethane coating in marine exposure experiments and xenon lamp aging experiments, were studied with infrared spectrum, metallographic microscope and scanning electron microscope. The relationships of gloss between xenon lamp aging experiment and marine exposure experiments were analyzed. The results indicated that the polyurethane coatings in xenon lamp aging and marine exposure experiments aging process degradation mechanism in a consistent, surface morphology similar. Xenon lamp aging experiments can simulate seawater exposure experiments. The effect of xenon lamp aging test 3035 h similar to the Sanya outdoor natural exposure for 19 months.

Key words: gloss; polyurethane coating; correlation; aging

涂层在室外, 经阳光曝晒、雨露凝结、寒暑交替、污染废气侵袭等因素的共同作用, 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]。外场暴露试验与室内人工老化试验是研究涂层耐候性能的两主要方法, 研究试验结果之间的相关性具有极其重要的价值^[3-5]。然而评价涂层老化失效的参数很多, 如粉化、起泡、脱落、开裂等, 很多参数只能用等级评定^[6], 难以量化, 给外场暴露试验与室内人工老化试验之间相关性的研究带来困难。

光泽度是涂层表面的一种光学特征, 是漆膜表面把投射其上的光线向镜面反射出去的能力, 反射光量越大, 光泽度越高。外场暴露、人工老化试验破坏了涂层的光泽性, 增大涂料表面微观粗糙度,

降低涂层表面对光线的反射, 可以用光泽度评价涂层的老化程度^[7-8]。

本工作通过红外光谱、扫描电镜等分析等手段, 研究聚氨酯涂层在氙灯老化试验和三亚地区实海曝晒试验条件下的失效老化行为, 考察实海曝晒试验和氙灯老化试验条件下光泽度之间的对应关系, 探讨实验室加速试验对实海浸泡试验的模拟性和加速性。

1 试验

1.1 样品制备

试验所用涂料为聚氨酯船壳漆。试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, 其中实海曝晒试验采用大板, 氙灯

老化试验采用小板,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 腐蚀试验

实海曝晒试验:在三亚大东海地区进行实海曝晒。

氙灯老化试验:氙灯灯光波长340 nm,周期性润湿试样氙灯照射102 min后喷淋18 min,干燥期间相对湿度保持在40%~60%,温度保持在 $(38\pm 3)\text{℃}$ 。

1.3 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D 65/10°,测试设置为测试12点自动求平均值,以未进行老化试验的试样为基准面,测量并记录光泽度与色差值。

1.4 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 $500\sim 4\,000\text{cm}^{-1}$ 。

1.5 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试验试样以及三亚自然暴露试样涂层表面形貌。

1.6 金相显微镜观察

采用XJP-6A金相显微镜观察涂层试样表面,

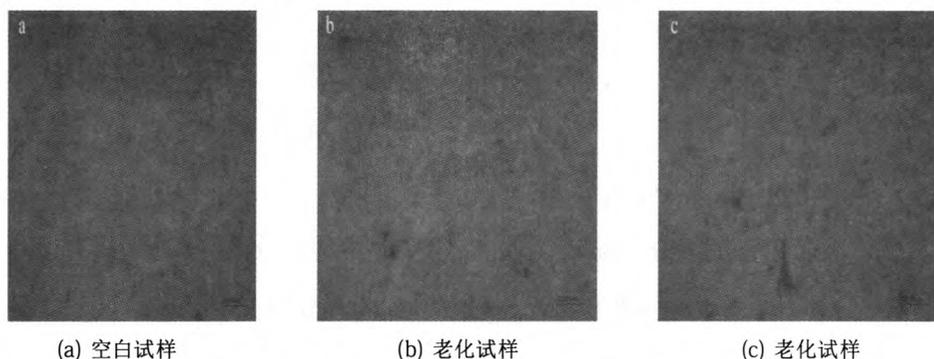


图2 实海曝晒18个月的聚氨酯涂层放大400倍的表面形貌

2.1.2 微观形貌

图3为聚氨酯涂层经氙灯老化4600 h和实海暴露试验18个月后的SEM照片。图3(a)中可以清晰地看出,未老化的涂层表面十分平整,图3(c)所示人工老化试样表面布满裂纹,自然暴露试样涂层表面有较多较深的微孔,见图3(d),并未观察到金相显

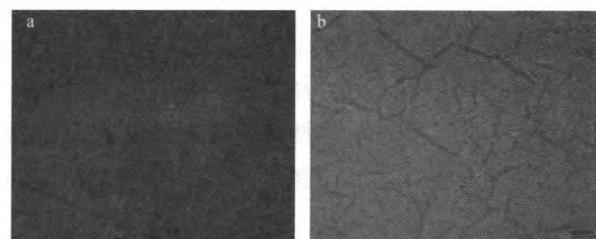
获得涂层宏观形貌。

2 结果与讨论

2.1 聚氨酯涂层在氙灯老化加速试验与实海曝晒试验条件下老化失效行为

2.1.1 宏观形貌

图1是氙灯老化4600 h的聚氨酯涂层和未老化空白试样的金相显微镜照片。可以看出,图1(a)中未老化试样的表面十分平整;而图1(b)中可观察到老化试样表面有很多裂纹,裂纹较深而且密集。图2为实海暴露18个月的聚氨酯涂层试样的金相显微镜照片,可以看出,图2(b)中实海暴露试样涂层表面也有裂纹,但相对于氙灯老化试样的裂纹浅很多,裂纹内有白色沉积物存在,猜测可能是表面粉化的涂层残留物,可能是由于受到雨水的冲刷作用大于氙灯老化过程中喷淋作用所致;图2(c)中可以观察到几个微孔,这在氙灯老化试样中未观察到。因此,户外自然暴露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。



(a) 空白试样 (b) 老化试样

图1 氙灯老化4600 h的聚氨酯涂层放大100倍的表面形貌

微镜中所见到的较浅裂纹,这可能是因为是在SEM取样时选取的部位没有裂纹。

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极其相似,可以用氙灯老化试验来模拟三亚实海曝晒试验。

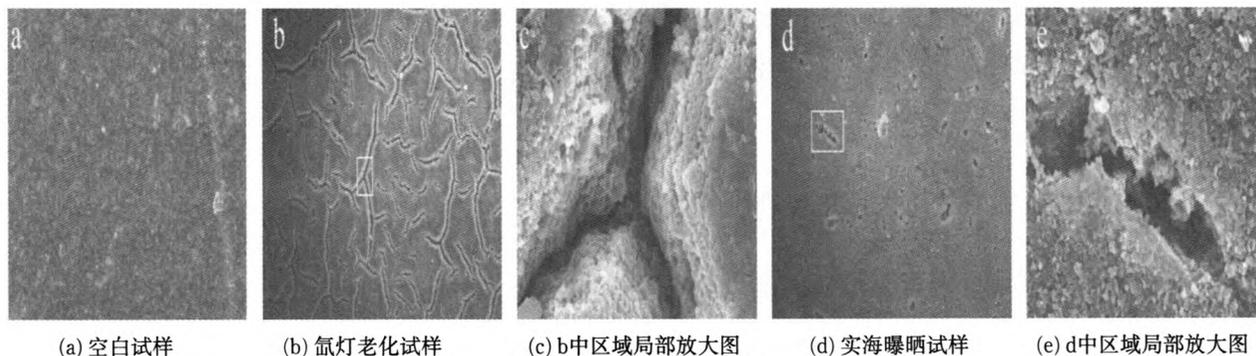


图3 氙灯老化4600h和实海暴露18个月后聚氨酯涂层SEM图

2.1.3 红外光谱

图4为氙灯老化4600h后试样和实海暴露18个月试样的红外光谱图。图中 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，自然暴露试样和人工老化试样 1730 cm^{-1} 峰强较空白试样有所减弱，说明聚氨酯的部分 $\text{C}=\text{O}$ 键断裂，实海曝晒和氙灯老化后 1523 cm^{-1} 和 1228 cm^{-1} 、 878 cm^{-1} 峰减弱至消失， 1523 cm^{-1} 和 1228 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，可以用氙灯老化试验来模拟三亚室外暴露试验。

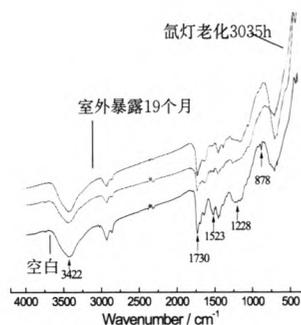


图4 实海曝晒和氙灯老化后聚氨酯涂层红外光谱图

2.2 光泽度与色差测试

图5是氙灯老化试验和实海曝晒试验后聚氨酯涂层的光泽度与色差随时间的变化曲线，可以看出随老化时间的延长，聚氨酯涂层的光泽度均逐渐降低，色差均有所上升。相较实海曝晒试验，氙灯老化试验对聚氨酯涂层光泽度和色差的影响更大，起到

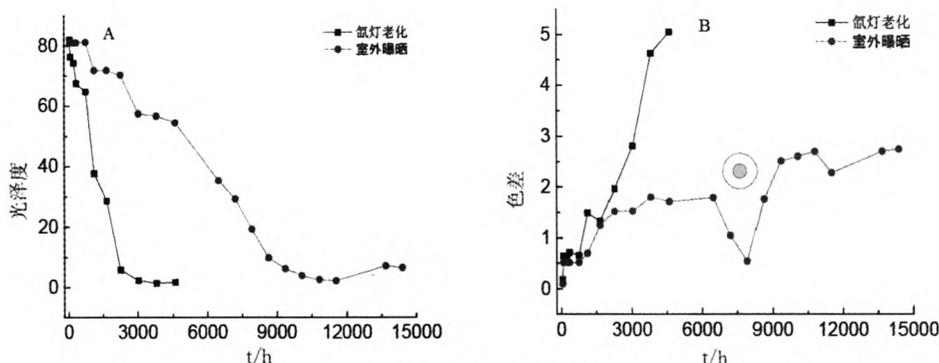


图5 实海曝晒和氙灯老化后聚氨酯涂层的光泽度与色差随时间的变化曲线

明显加速作用。

图6为实海曝晒18个月和经过4600h氙灯老化试验的聚氨酯涂层试样照片。从图中可以看出，未做试验的空白样板可以反射闪光灯的光线，表明有较高的光泽度；经过实海曝晒和氙灯老化试验后的试板，以散射为主，说明涂层已发生粉化，可见无论是自然老化还是人工老化都可导致涂层表面粗糙

度增加，光泽度降低，涂层劣化。从图6中明显可以看出氙灯老化后的试样板比实海曝晒后的试样板色差大，颜色发生明显变化，而实海曝晒后的试样板颜色几乎无变化。这与图5两种试验条件下色差变化曲线反应结果的一致，实海曝晒试验条件下，聚氨酯涂层的色差 $\Delta E \leq 3$ ，颜色变化很轻微，几乎察觉不出，而氙灯老化3000h后聚氨酯涂层的色差

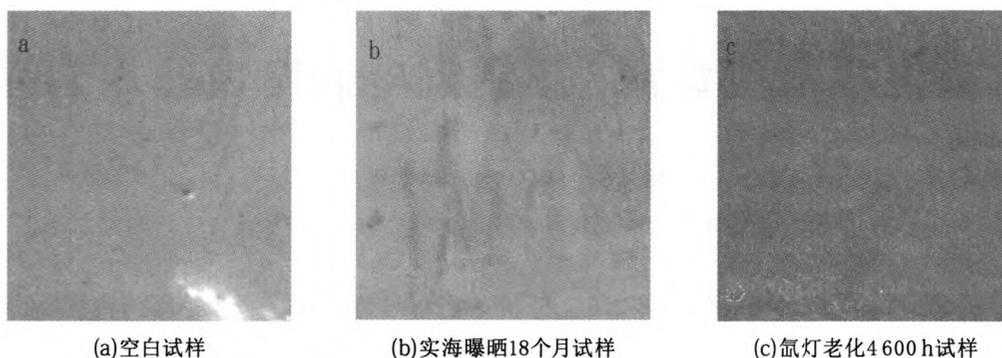


图6 氙灯老化4600 h和实海暴露18个月后聚氨酯涂层的表面形貌

$\Delta E \geq 3$, 色差急剧增大, 目视很容易就分辨出来。

2.3 氙灯老化试验与户外自然暴露试验的 Spearman 相关性计算

Spearman 相关系数指的是利用两种不同的测试方法对一组样品进行测试, 所得试验结果之间的相关性。根据相关性计算公式 (ASTM G169-1 2013) 如式1所示:

$$r_s = 1 - \frac{6 \sum_{i=1}^n d_i^2}{n(n^2 - 1)} \quad (\text{式 } 1)$$

式中: n 是样品的个数, d_i 是两列排序中每一组排位之间的差值。根据公式计算的结果 r_s 值越接近于1, 相关性越好。

根据聚氨酯涂层系的光泽度随时间的变化曲线 (图5), 以一定的时间间隔取出聚氨酯涂层试样光泽度数据, 见表1、表2。计算实验室氙灯老化试验和室外自然暴露 O_2 试验的相关系数, 如表3所示。

表1 聚氨酯涂层实海曝晒后的光泽度

时间/月	2	5	9	12	15	18
光泽度	69.9	63	34.2	9.8	11.5	6.5

表2 聚氨酯涂层氙灯老化后的光泽度

时间/h	50	228	750	1655	3035	4600
光泽度	82	74.2	64.7	28.6	6.1	2.3

表3 聚氨酯涂层氙灯老化试验与实海曝晒试验的相关性系数

相关系数 r_s	50 h	228 h	750 h	1655 h	3035 h	4600 h
2个月	0.8	0.8	0.8	-0.2	-0.2	-0.2
5个月	0.4	0.4	0.4	1	1	1
9个月	0.2	0.2	0.2	0.8	0.8	0.8
12个月	-0.4	-0.4	-0.4	1	1	1
15个月	-0.8	-0.8	-0.8	0.8	0.8	0.8
18个月	-0.8	-0.8	-0.8	0.8	0.8	0.8

通常, r_s 越接近1, 两种实验的相关性越好。由表3可以看出, 氙灯老化1655, 3035, 4600 h的结果与室外自然暴露5个月、9个月、12个月、15个月和18个月的结果具有很好的相关性 (如表1加粗数据

所示)。在表3方框中数据对应的时间内, 以户外暴露就聚氨酯涂层与氙灯老化聚氨酯涂层光泽度相近者所对应的时间为基准, 可以计算室内氙灯老化实验时间相当于户外暴露多长时间。对比表1和表2可知, 氙灯老化1655 h后聚氨酯涂层试样光泽度与自然暴露9个月试样的光泽度相近, 对应的 r_s 为0.8, 得到聚氨酯涂层氙灯老化与户外自然暴露时间的关系如表4所示。

表4 氙灯老化试验时间与实海曝晒时间的对应关系

人工老化时间	1655h	3035h
自然暴露时间	9个月	18个月

3 结论

(1) 通过金相显微镜、SEM观察发现, 试验室氙灯老化试验和三亚室外自然暴露试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试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试验来模拟三亚室外自然暴露试验。

(2) 根据光泽度测试数据计算的 Spearman 相关系数表明, 氙灯老化试验与三亚室外自然暴露试验具有很好的相关性。聚氨酯涂层试验室氙灯老化试验3035 h与三亚室外自然暴露19个月的效果相近。

参考文献:

- [1] CAO J, LI X G, GENG S, 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

(下转第25页)

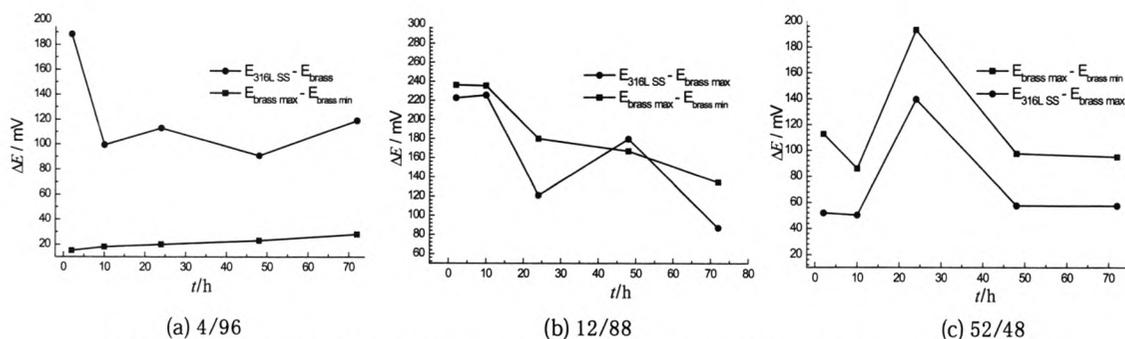


图5 黄铜/316L不锈钢丝束电极浸泡不同时间后黄铜最高电位与不锈钢丝束及黄铜最低电位差值图

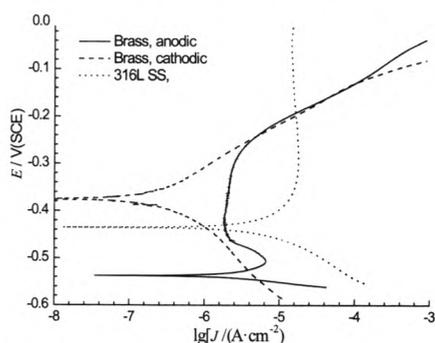


图6 面积比为52/48的黄铜/316L不锈钢丝束浸泡72 h后最大阳极电流和阴极电流处黄铜丝和不锈钢丝的动电位极化曲线

3 结论

(1) 丝束电极的腐蚀电流分布分析表明, 黄铜在低面积比例下主要表现为阳极电偶腐蚀; 当黄铜面积比增加, 黄铜区域也呈现阳极区和阴极区的腐蚀非均匀性, 且非均匀性随黄铜面积比例增加而增大;

(2) 丝束电极浸泡后典型黄铜丝和不锈钢丝的动电位极化和腐蚀电位差表明, 非均匀性的出现是由于黄铜局部的电化学腐蚀差异所产生的电偶效应大于不锈钢和黄铜之间的电偶效应所致。

参考文献:

- [1] ZHANG D, WANG W, LI Y. An electrode array study of electrochemical inhomogeneity of zinc in zinc/steel couple during galvanic corrosion [J]. Corrosion Science, 2010, 52(4): 1277–1284.
- [2] DESHPANDE K B. Validated numerical modelling of galvanic corrosion for couples: Magnesium alloy (AE44)/mild steel and AE44/aluminium alloy (AA6063) in brine solution[J]. Corrosion Science, 2010, 52(10): 3514–3522.
- [3] TAN Y, AUNG N N, LIU T. Evaluating localised corrosion intensity using the wire beam electrode[J]. Corrosion Science, 2012, 63: 379–386.
- [4] SHI W, DONG Z H, KONG D J, et al. Application of wire beam technique to investigate initiation and propagation of rebar corrosion [J]. Cement and Concrete Research, 2013, 48: 25–33.
- [5] SÁNCHEZ-TOVAR R, MONTAS M T, GARCÍA-ANTÓN J. Thermogalvanic corrosion and galvanic effects of copper and AISI 316L stainless steel pairs in heavy LiBr brines under hydrodynamic conditions [J]. Corrosion Science, 2012, 60: 118–128.

(上接第21页)

- material. Beijing: [s. n.], 2008: 3–10.
- [2] 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.
 - [3] 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.
 - [4] CORVO F, PEREZ B T, DZIB B LR, et al. Outdoor indoor corrosion of metals in tropical coastal atmospheres [J]. Corrosion Science, 2008, 50: 220–230.
 - [5] JACQUES L F E. Accelerated and outdoor/natural

exposure testing of coatings [J]. Progress in polymer science, 2000, 25(9): 1337–1362.

- [6] WANG J J, DONG S G, YE M Q, et al. Correlation between outdoor-exposure and Indoor-accelerated ageing test for epoxy Coating[J]. Surface Technology, 2006, 35(1): 36–39.
- [7] YANG X F, VANG B C, TALLMAN D E, et al. Weathering degradation of a polyurethane coating [J]. Polymer Degradation and Stability, 2001, 74: 341–351.
- [8] 潘家亮, 王佰森, 张控勤, 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.