

从图 3.24 可以看出，DT 牌氟碳漆在人工老化 200h 之前，变化比 JJ 牌氟碳漆失光率变化要慢，200h~300h 之间，DT 牌氟碳漆失光率变化开始加快，JJ 牌氟碳漆变缓，300h~600h 之间，JJ 牌氟碳漆开始加快，超过 DT 牌氟碳漆失光率变化，600h 后两种品牌的失光率变化趋于稳定，失光率系数 b 在 0.004~0.006 之间，DT 牌 10# 氟碳体系由于缺少中间层，老化后期失光率变化较快，但总体上看 DT 牌氟碳漆要好于 JJ 牌氟碳漆。

从图 3.25 可以看出，在人工老化 500h 之前，BTS 牌聚氨酯失光率较 DT 牌失光率要大，500h 时，失光率均达到 90%，老化 500h 之后，失光率趋于稳定，DT 牌聚氨酯稳定点小于 BTS 牌聚氨酯。

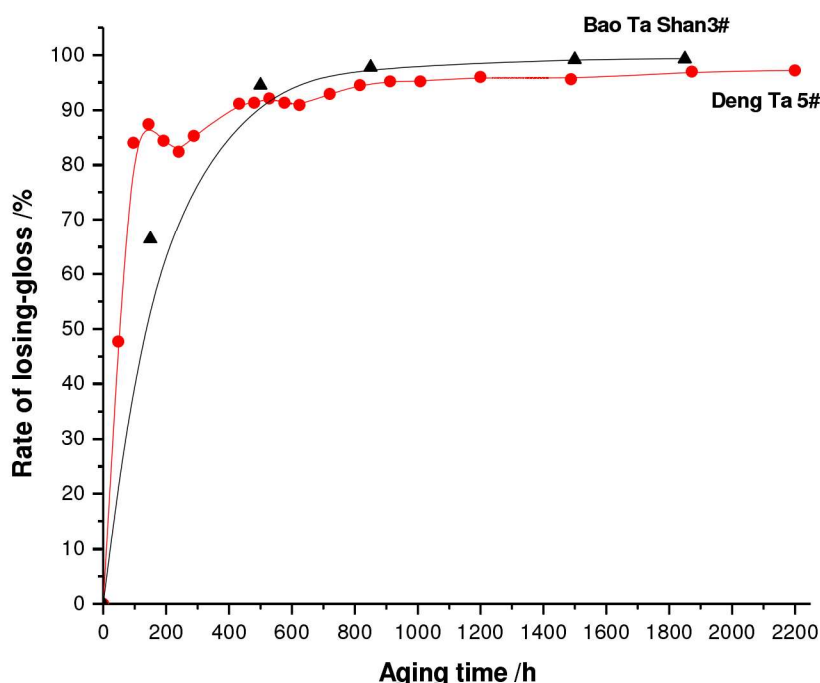


图 3.25 DT 和 BTS 聚氨酯体系人工老化失光率对比

从图 3.26 可以看出，BTS 牌氯化橡胶失光率始终小于 JJ 牌氯化橡胶失光率，说明 BTS 牌氯化橡胶在老化初期抗紫外线能力强于 JJ 牌氯化橡胶，在人工老化 0h~100h 时，两种品牌失光率趋势相近，但是老化 100h 后，JJ 牌氯化橡胶失光率开始大幅度增加。从图中还可以看出，同样是 BTS 品牌的氯化橡胶，在同一老化条件下，失光率变化趋势有差异，说明产品性能稳定性不太好。

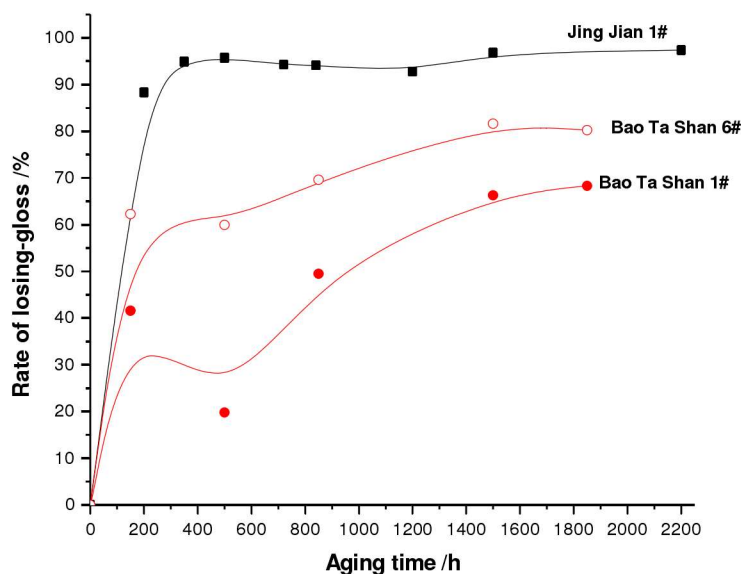


图 3.26 JJ 和 BTS 氯化橡胶体系人工老化失光率对比

综合分析可得，在老化初期阶段，失光率都是随着辐照时间的延长慢慢降低，受紫外光的降解作用，分子链降解，面漆涂层变得粗糙，并且变色。对于 DT 牌涂料，灰氟碳面漆和丙烯酸聚氨酯面漆抗紫外线强于聚氨酯面漆和醇酸磁漆，有无中间层也能影响面漆的失光率变化，但相同面漆配套的完整涂层体系失光率具有相同的变化趋势。对于 JJ 牌涂料，同一种面漆配套的体系失光率变化因子接近，灰氟碳和丙烯酸聚硅烷失光最慢，因子约为 0.005，而氯化橡胶和丙烯酸聚氨酯失光因子约是它们的 2 倍。对于 BTS 涂料，由氯化橡胶面漆配套的体系失光率变化有差异，1#氯化橡胶和丙烯酸聚氨酯失光率变化趋势相当，聚氨酯失光最快。各种品牌内不同涂料的失光率变化快慢顺序基本一致，都是灰氟碳好于丙烯酸聚氨酯和氯化橡胶，它们又好于聚氨酯。

对于不同品牌涂料的相同面漆，由于涂料树脂和配方的差异性，导致抗老化性能存在一定的差异，BTS 涂料在老化初期失光率增加较慢，但老化 400h 以后，失光率开始加速增大（除氯化橡胶外），比 DT 和 JJ 牌涂料变化快。总体上而言，DT 涂料光泽度保持率要好于 BTS 涂料，而它又好于 JJ 涂料。

3.2.2 自然暴晒老化失光规律分析

自然暴晒期间(2008.3~2008.9)西安市气候因素见表 3.4 所示，其中 $T_{\max}$ 是月最高温度， $T_{\min}$ 是最低温度， T_{aver} 是月平均温度， H_{aver} 是月平均湿度，R.D 是太阳月辐照量。

表 3.4 西安市 2008.3~2008.9 气候因素

Month	3	4	5	6	7	8	9
T _{max} (°C)	27.1	34	34.5	36.5	37.5	38.4	34.5
T _{min} (°C)	2.5	5.5	10.2	12.5	22	21.8	17.5
T _{aver} (°C)	10.5	17.2	20	23	26.4	25	22.3
H _{aver} (%)	65	62	70	75	72	78	74
R.D (MJ/m ²)	357.8	408.3	434.0	414.8	532.8	436.7	431.6

(1) DT 涂料样板自然暴晒失光率规律分析

表 3.5 给出了 DT 牌涂层体系自然暴晒失光率变化数据（光泽度变化数据见附表 10）。

表 3.5 DT 涂料样板失光率随老化时间的变化（%）

老化时间 (month)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	41.3	45.5	0.3	0.9	16.2	38.6	8.0	10.3	13.4	24.0	22.3
2	22.0	35.2	1.0	9.2	22.0	2.5	6.3	21.3	4.8	3.0	41.2
3	20.2	33.3	1.7	18.2	40	6.1	13.7	23.7	5.9	43.2	7.4
4	32.4	44.2	28.1	23.2	62.5	32.4	45.0	47.5	23.2	52.1	19.6
5	37.3	37.7	33.0	6.2	48.6	7.53	7.6	16.8	25.0	38.9	0.3
6	44.2	50.1	42.4	26.1	51.9	46.8	43.3	48.0	31.7	55.5	33.5

从表 3.5 和 3.6 可知，自然暴晒 6 个月后，4#达到了 2 级，2#、5#和 10#达到了 4 级，其余涂层均为 3 级，自然暴晒 6 个月后涂层失光率对比见图 3.27 所示。

表 3.6 失光等级评定表（GB/T9745）

等级	失光程度（目测）	失光率（仪器测），%
0	无失光	≤3
1	很轻微失光	4~15
2	轻微失光	16~30
3	明显失光	31~50
4	严重失光	51~80
5	完全失光	>80

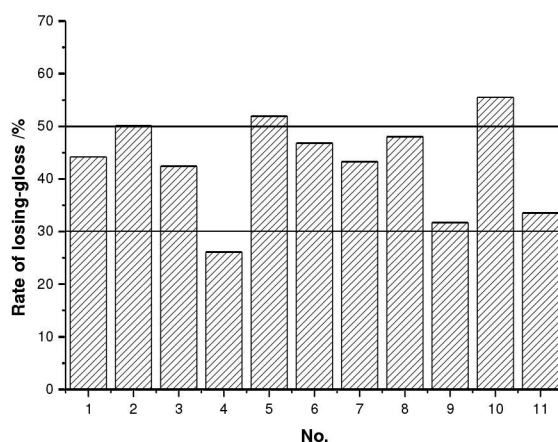


图 3.27 DT 涂层自然暴晒 6 个月后失光率对比

从上图可知，涂层体系面漆相同，底漆和中间漆不同时在户外自然暴晒老化时，失

光率的变化是不同的,说明了涂层体系配套性对整个体系抗老化具有一定的影响,与人工老化表现出的老化特征是一致的。灰丙-聚桥磁漆和灰氟碳在户外抗老化性较好,对于 10#没有刷涂中间漆,导致失光率增长较快。

(2) JJ 涂料样板自然暴晒失光率规律分析

从表 3.7 可知(光泽度变化数据见附表 11),自然暴晒 4 个月后,2#和 4#达到了 2 级,3#、5#和 6#达到了 3 级,1#和 7#达到了 4 级,自然暴晒 4 个月后涂层失光率对比见图 3.28 所示。

表 3.7 JJ 涂料样板自然暴晒失光率随老化时间的变化 (%)

老化时间	1	2	3	4	5	6	7
0d	0	0	0	0	0	0	0
7d	23.5	15.6	32.8	2.4	38.8	24.5	27.0
14d	9.0	12.9	29.0	7.0	46.6	7.2	11.5
21d	27.4	6.5	38.6	15.3	47.1	45.8	37.9
28d	22.4	8.7	46.1	14.1	54.4	22.6	15.4
35d	14.2	9.9	35.3	20.4	48.5	53.2	13.7
49d	12.0	2.0	50.2	3.0	51.0	30.9	19.6
63d	35.1	14.9	52.7	23.4	41.3	49.8	40.7
91d	64.1	21.7	47.7	52.9	44.7	53.7	73.0
105d	74.6	21.8	42.7	15.1	32.0	43.6	68.9
126d	81.8	29.4	42.7	19.5	42.7	37.2	78.9

从下图可知,1#和 7#氯化橡胶体系户外失光一致,2#和 6#相近,3#和 5#相近,4#失光最小,说明氟碳面漆户外抗紫外线能力很强,和室内变化趋势一致,氯化橡胶体系在室外失光较快,和室内人工老化有一定的差异,丙烯酸聚氨酯和丙烯酸聚硅氧烷体系室内外失光趋势相近。相同的体系在室内外变化趋势的不一致,说明人工模拟加速老化实验和自然老化存在一定的差异。

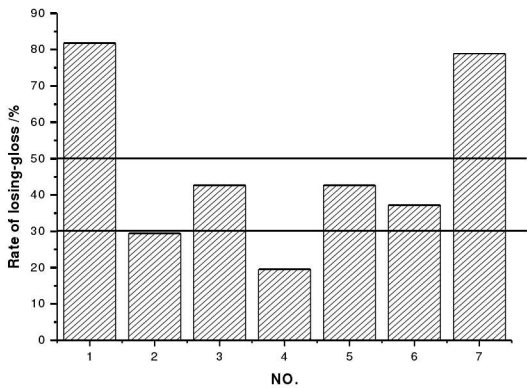


图 3.28 JJ 涂层自然暴晒 4 个月后失光率对比

(3) BTS 涂料样板自然暴晒失光率规律分析

从表 3.8 可知（光泽度变化数据见附表 12），自然暴晒 98d 后，1#和 6#氯化橡胶面漆达到了 4 级，2#和 5#达到 2 级，3#达到了 5 级。即自然暴晒后，黑聚氨酯面漆失光最大，氯化橡胶面漆失光次之，丙烯酸聚氨酯失光最小，与室内人工老化相同面漆失光率变化顺序一致。

表 3.8 BTS 涂料样板自然暴晒失光率随老化时间的变化百分比（%）

老化时间	1	2	3	5	6
0d	0	0	0	0	0
7d	16.3	4.2	1.1	11.8	28.6
21d	10.9	1.5	11.9	14.6	34.2
35d	33.7	14.8	13.9	21.4	43.2
63d	54.3	17.5	46.3	55.6	41.7
77d	69.6	6.7	67.7	21.0	74.9
98d	67.4	9.7	80	18.6	77.4

综合分析可得，各种品牌相同面漆在室内外的失光率变化顺序基本一致，虽然有部分涂料室内外失光率变化快慢有一定的差异，但总体上人工加速实验和西安大气暴晒环境下，涂层的失光率变化具有一定的相关性。

3.2.3 有机涂层室内外失光相关性分析

为了研究有机涂层室内外大气暴晒和室内加速老化试验相关性，很多研究者采用分子链光氧化率^[82]、C/O 比例变化^[83]、涂层失光率^[84]作为表征手段。

（1）DT 涂料室内外失光相关性分析

图 3.29~3.39 给出了 11 组涂层体系各自的室内外失光率的变化曲线，从图中可以看出，在自然暴晒的 5 个月中，失光率变化比较慢，由于每个月气候因素的不同，特别是温度、湿度和辐照量的差异，导致每个月失光率的变化是波动的，而室内人工加速老化试验的光泽度变化比较快，由于老化参数的稳定，失光率的变化比较稳定。总体而言，人工紫外/喷淋的实验室加速方法表现出来的失光程度变化规律与西安市几乎相同。

可以把由室内外试验得到相同失光率所对应的时间比的倒数定义为加速倍率，由此可求得室内外试验得到相同失光率所对应的时间关系。对于 1#样板，暴晒 6 个月后失光率达到 40% 左右，而在实验室加速 150h 失光率就达到了 40%，加速倍数大约为 28 倍；2#失光率达到 50% 时，加速倍数接近 21 倍；3#失光率达到 40% 时，加速倍数为 21 倍；4#失光率达到 30% 时，加速倍数为 21 倍；5#、6#失光率达到 50% 时，加速倍数也接近 28 倍，6#加速倍数为 21 倍；7#、8#失光率达到 50% 时，加速倍数为 21 倍；10#失光率达到 55% 时，加速倍数为 21 倍；9#和 11#失光率达到 40% 时，加速倍数为 28 倍。即除了失光率的波动性外，人工紫外/喷淋老化加速倍数基本在 21~28 倍之间，即人工加速 350h 左右相当于西

安市户外暴晒一年。

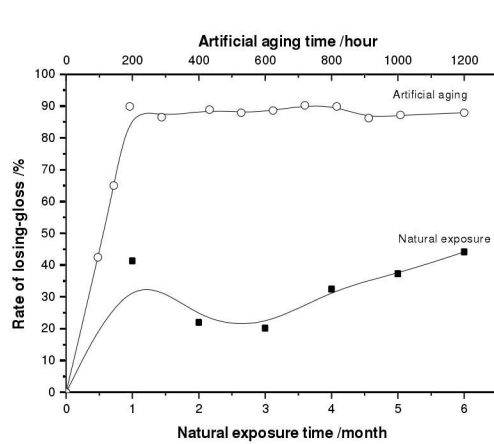


图 3.29 DT 室内外老化 1#失光率对比

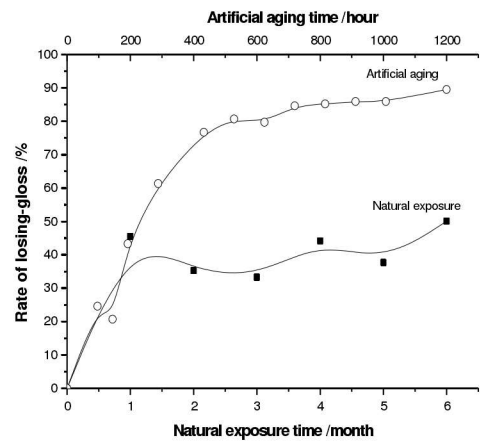


图 3.30 DT 室内外老化 2#失光率对比

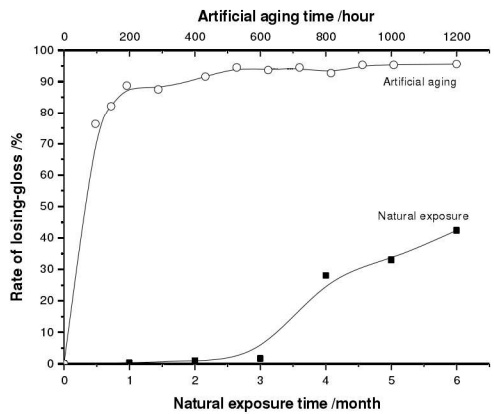


图 3.31 DT 室内外老化 3#失光率对比

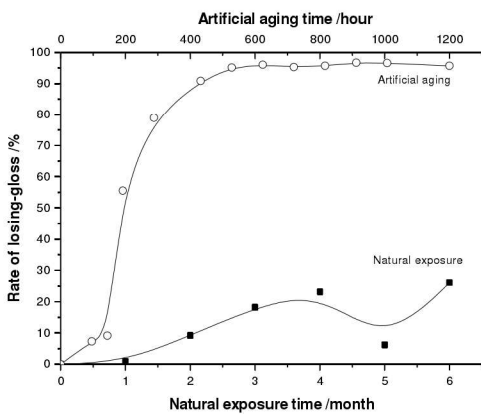


图 3.32 DT 室内外老化 4#失光率对比

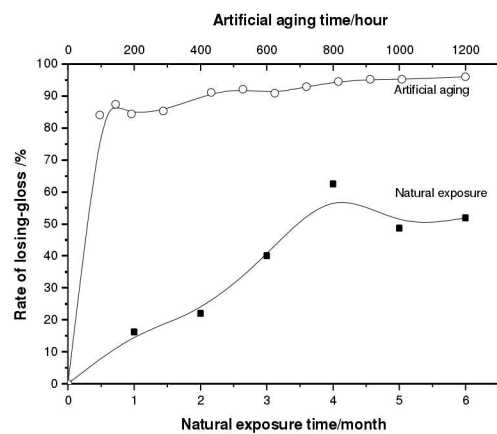


图 3.33 DT 室内外老化 5#失光率对比

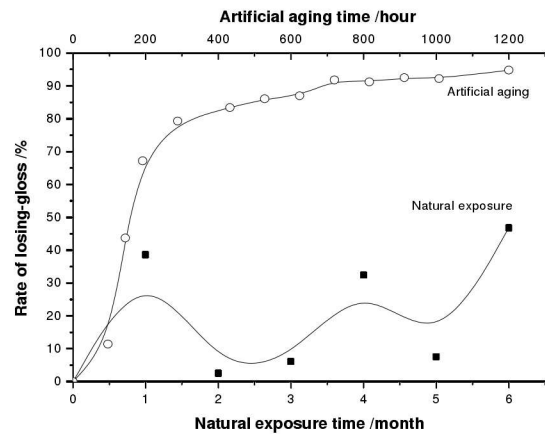


图 3.34 DT 室内外老化 6#失光率对比

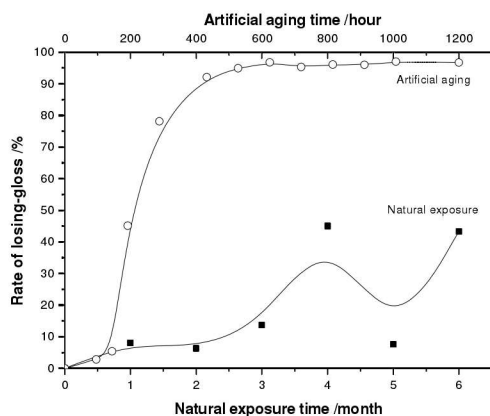


图 3.35 DT 室内外老化 7#失光率对比

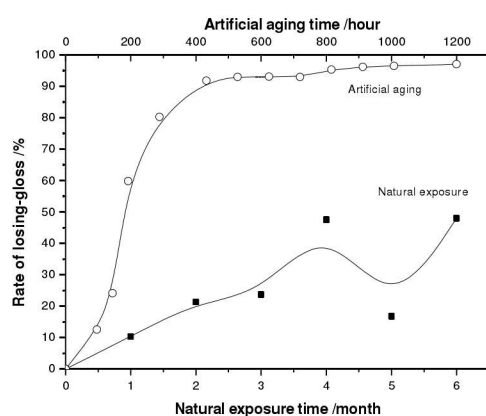


图 3.36 DT 室内外老化 8#失光率对比

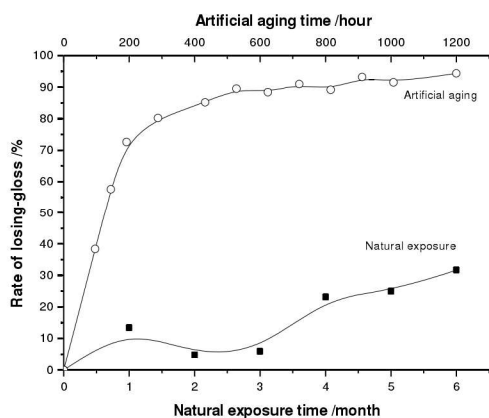


图 3.37 DT 室内外老化 9#失光率对比

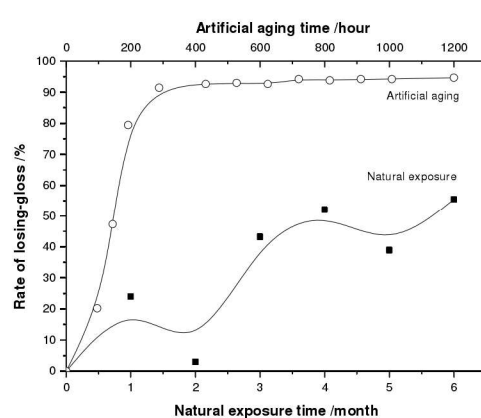


图 3.38 DT 室内外老化 10#失光率对比

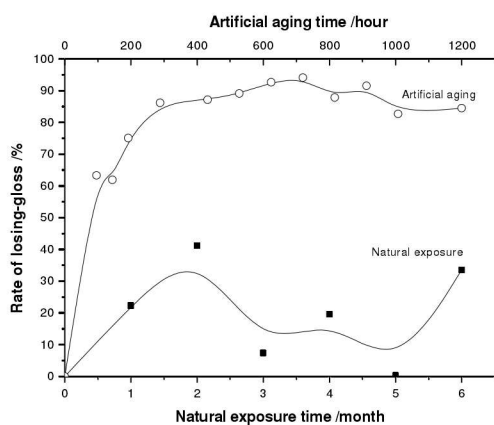


图 3.39 DT 室内外老化 11#失光率对比

根据以上加速倍数的大小, 选取 1#、5#、10#、11#加速倍数为 28 倍的四种典型涂层进行微观形貌和基团变化的分析, 即从微观形貌上分析醇酸涂层、聚氨酯涂层、灰氟碳涂层、丙烯酸聚氨酯涂层的老化失效机制。

(2) JJ 涂料室内外失光相关性分析

图 3.40~3.46 给出了 7 组涂层体系各自的室内外失光率的变化曲线，从图中可以看出，在自然暴晒的 4 个月中，失光率变化比较慢，由于每个月气候因素的不同，特别是温度、湿度和辐照量的差异，导致每个月失光率的变化是波动的，而室内人工加速老化试验的光泽度变化比较快，由于老化参数的稳定，失光率的变化比较稳定。总体而言，1#和 7#氯化橡胶体系室内外失光规律基本一致，3#和 5#丙烯酸聚硅氧烷室内外失光规律基本也一致，2#、6#和 4#在室外变化较慢，但人工紫外/喷淋的实验室加速方法表现出来的失光程度变化规律与西安市几乎相同。

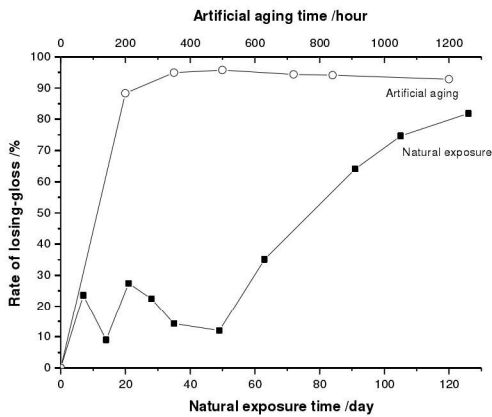


图 3.40 JJ 室内外老化 1#失光率对比

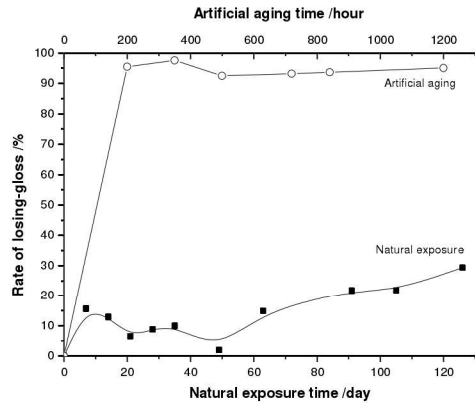


图 3.41 JJ 室内外老化 2#失光率对比

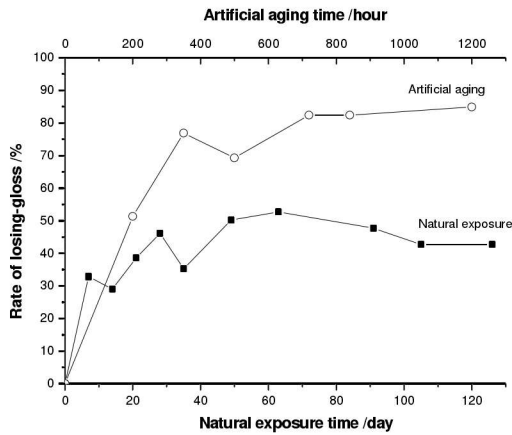


图 3.42 JJ 室内外老化 3#失光率对比

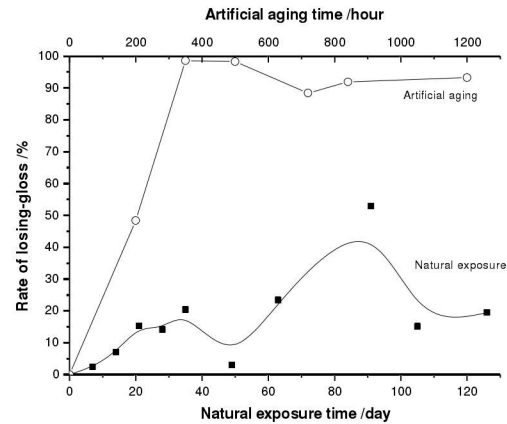


图 3.43 JJ 室内外老化 4#失光率对比

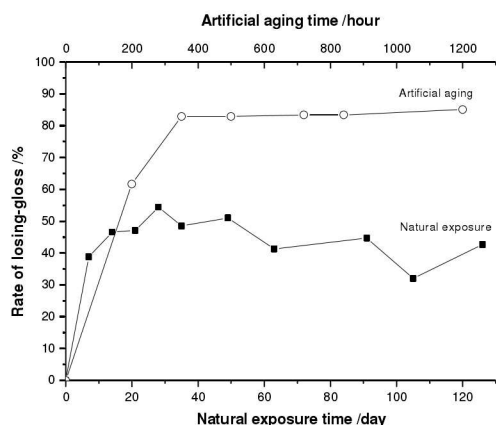


图 3.44 JJ 室内外老化 5#失光率对比

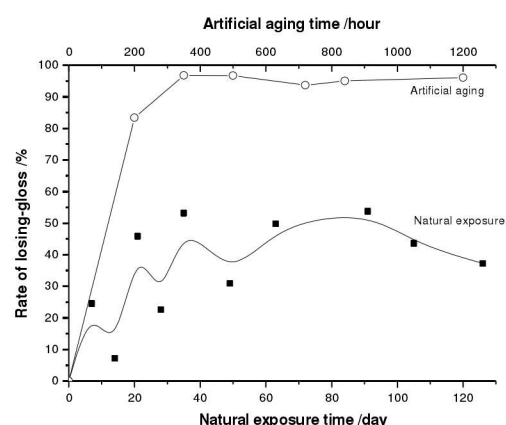


图 3.45 JJ 室内外老化 6#失光率对比

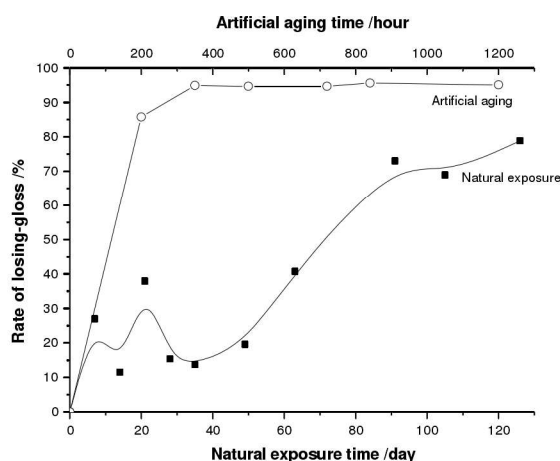


图 3.46 JJ 室内外老化 7#失光率对比

(3) BTS 涂料室内外失光相关性分析

图 3.47~3.51 给出了 6 组涂层体系各自的室内外失光率的变化曲线，从图中可以看出，在自然暴晒的 3 个月中，失光率变化比较慢，由于每个月气候因素的不同，特别是温度、湿度和辐照量的差异，导致每个月失光率的变化是波动的，而室内人工加速老化试验的光泽度变化比较快，由于老化参数的稳定，失光率的变化比较稳定。总体而言，1#和 6#氯化橡胶体系室内外失光规律基本一致，3#聚氨酯面漆室内外失光规律基本也一致，2#和 5#在室外变化较慢，但人工紫外/喷淋的实验室加速方法表现出来的失光程度变化规律与西安市几乎相同。

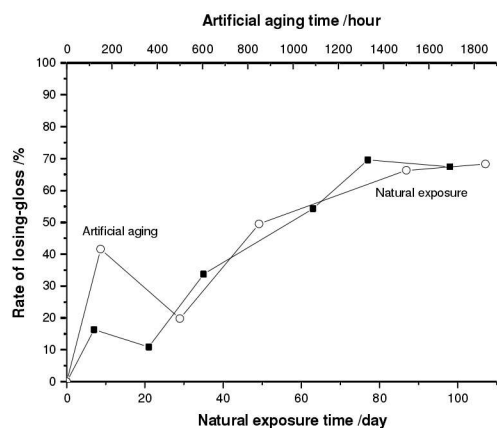


图 3.47 BTS 室内外老化 1#失光率对比

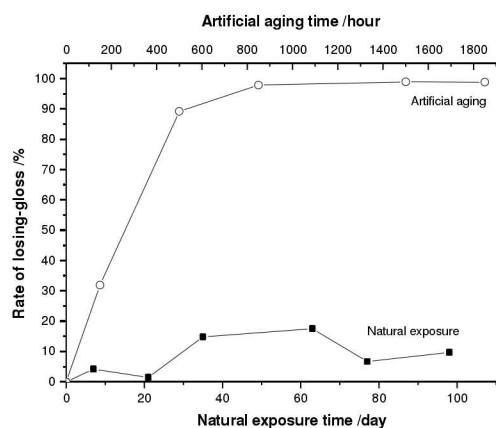


图 3.48 BTS 室内外老化 2#失光率对比

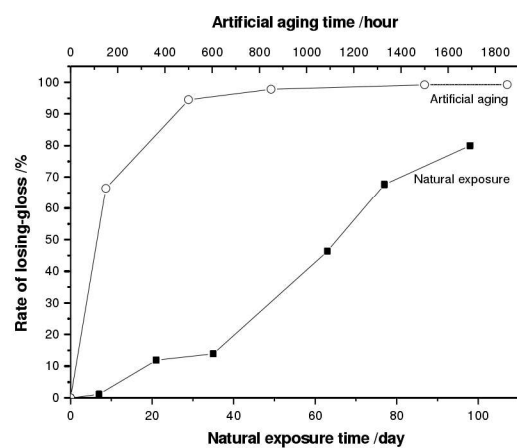


图 3.49 BTS 室内外老化 3#失光率对比

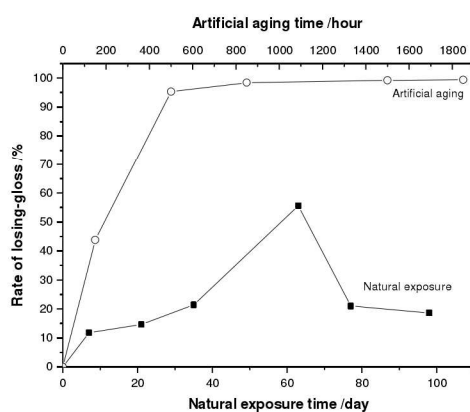


图 3.50 BTS 室内外老化 5#失光率对比

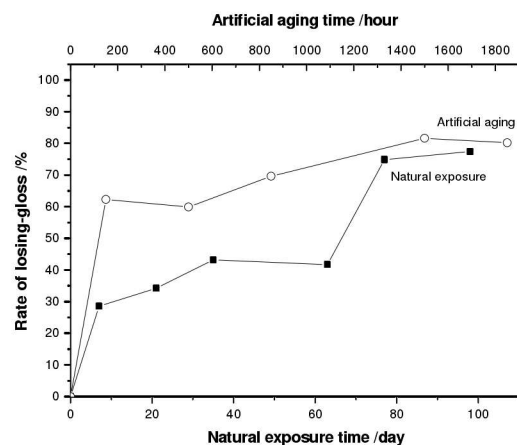


图 3.51 BTS 室内外老化 6#失光率对比

3.3 涂层老化后期历程分析

3.3.1 人工老化外观分析

(1) DT 涂料样板人工老化外观分析

随着老化的进一步加强，涂层开始出现粉化、裂纹、起泡、生锈和剥落等一系列老化特征。图 3.52~3.62 中 a、b、c、d 分别表示 0h、720h、1200h、2200h 时的外观形貌。在这些周期内均出现典型老化特征，按 GB/T1766-1997《色漆和清漆涂层老化的评级方法》进行老化评级，11 组涂层体系后期老化性能评级见表 3.9 所示，初始评级均为 0 级。

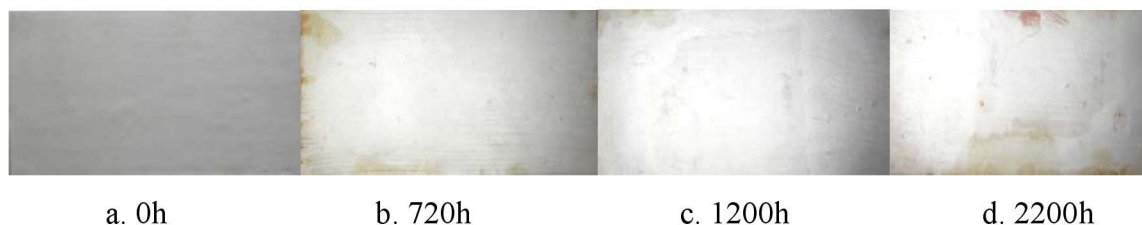


图 3.52 DT1#人工老化外观变化

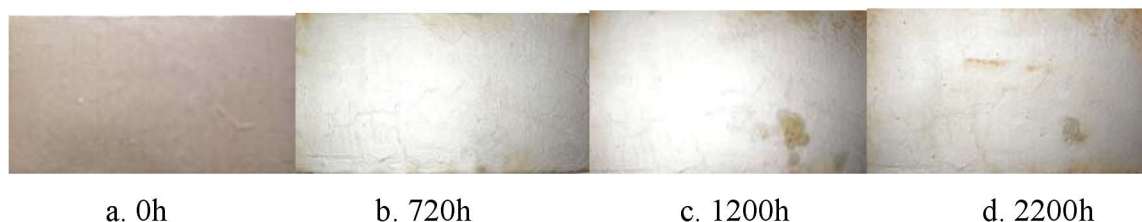


图 3.53 DT2#人工老化外观变化

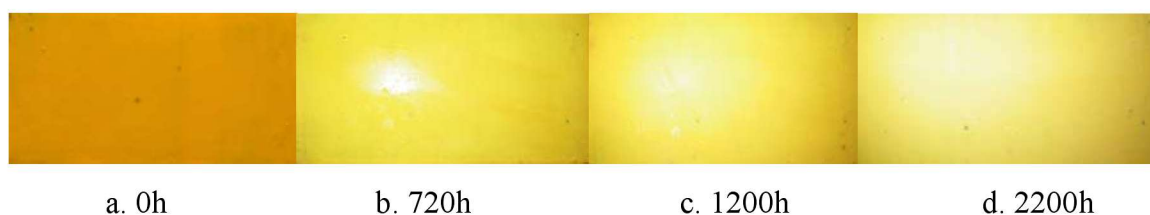


图 3.54 DT3#人工老化外观变化



图 3.55 DT4#人工老化外观变化

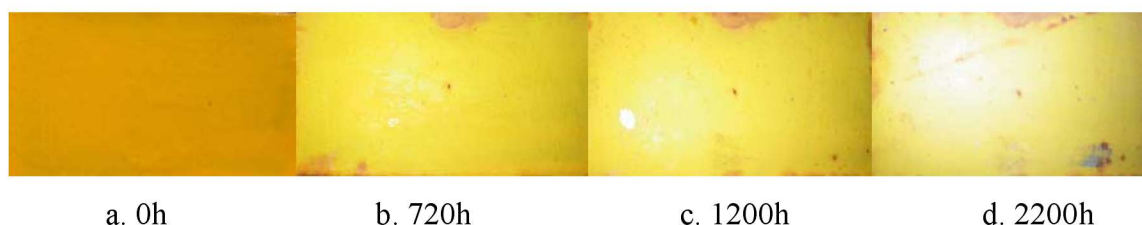


图 3.56 DT5#人工老化外观变



a. 0h

b. 720h

c. 1200h

d. 2200h

图 3.57 DT 6#人工老化外观变化



a. 0h

b. 720h

c. 1200h

d. 2200h

图 3.58 DT 7#人工老化外观变化



a. 0h

b. 720h

c. 1200h

d. 2200h

图 3.59 DT 8#人工老化外观变化



a. 0h

b. 720h

c. 1200h

d. 2200h

图 3.60 DT 9#人工老化外观变化



a. 0h

b. 720h

c. 1200h

d. 2200h

图 3.61 DT 10#人工老化外观变化



a. 0h

b. 720h

c. 1200h

d. 2200h

图 3.62 DT 11#人工老化外观变化

结合图和表中可以发现，对于 1#、2#两种醇酸面漆体系，其变化特征相似，由于面漆内颜填料的不同，略显差异。720h 时，灰铝锌醇酸磁漆粉化为 3 级，起泡密度达到了 4 级，锈蚀点也达到了 3 级，目测个数为 12 个，起泡点和锈蚀点的直径均在 0.5mm 以内，剥落面积大约在 1%~3%之间，综合评级为 4 级，而灰云铁醇酸面漆生锈点为 2 级，

剥落面积均为 2 级，大约在 0.3%以内，可见面漆中的颜料对面漆的老化性能有显著影响。在 1200h 时，灰铝锌醇酸磁漆锈蚀点增加到 4 级，目测起泡点大约为 96 个，而灰云铁醇酸面漆生锈点增加为 3 级。随着辐照时间的增加，在 2200h 时两者综合评级均达到 5 级，但灰云铁醇酸面漆生锈点的面积仍小于灰铝锌醇酸磁漆，前者生锈点尺寸小于 0.5mm，而后者尺寸在 0.5~5mm 之间。综上分析，灰云铁醇酸面漆抗老化性能要强于灰铝锌醇酸磁漆，虽然在老化前期前者失光率要大于后者，可能是云铁颜料的片状结构对紫外线反射强烈，导致表面显得粗糙而失光明显，正是由于云铁的这种屏蔽作用使紫外光对树脂的分解起到了保护作用，因而显示出上述现象。

对于 3#和 5#，同样是脂肪族聚氨酯面漆，反应出的老化历程基本相似，颜色均从褐黄变为橙黄，在 720h 时，粉化均为 2 级，起泡密度为 3 级，锈蚀点为 3 级，综合评级都为 3 级。当老化到 1200h 后，两者综合评级均达到 5 级，均出现少量细微裂纹，锈蚀点增加到 4 级，目测两组聚氨酯面漆均大约为 70 个，直径均在 0.5~5mm 以内，相对于 720h 而言，起泡点的直径增大，这是由于涂层耐蚀性下降、渗透压增加而导致直径增大，剥落面积大约都在 1%~3%之间。而在 2200h 时，5#呈现出的老化特征要强于 3#，5#部分起泡点和锈蚀点尺寸大于 5mm，而 3#起泡点和锈蚀点尺寸均在 0.5~5mm 之间，前者剥落点尺寸也要大于后者。这可能是由于在人工老化的过程中，干湿交替的环境对 5#影响比较大。

对于 4#、7#、8#和 10#，面漆均为灰氟碳，7#反映出的性能最好，4#和 8#反映出的性能相当、次之，而 10#性能最差，可见在紫外—喷淋的人工老化气候条件下，在老化后期，干湿交替的环境对中间漆和底漆的耐蚀性有很大的腐蚀作用，面漆失效产生缺陷后，水和氧气由缺陷通道进入底层，使底材产生腐蚀，10#由于缺乏中间层的屏蔽作用，腐蚀现象最明显。4#和 8#底漆均为富锌底漆，腐蚀现象一致。7#由于采用双重防锈底漆，腐蚀轻微。在 720h 时，4 组体系粉化均为 2 级，裂纹等级均为 1 级，4#、7#和 8#起泡、生锈和剥落等级均为 2 级，起泡和生锈点的尺寸均不超过 0.5mm，而 10#起泡、生锈和剥落等级均为 3 级。老化 1200h 后，4#、8#和 10#起泡和生锈等级均为 4 级，但 4#和 8#起泡点、生锈点的尺寸没有变化，10#起泡点、生锈点的尺寸增大，变为 0.5~5mm，剥落面积增大到 4 级，在 3%左右。7#起泡和生锈等级均为 3 级。在 2200h 后，4#和 8#起泡点、生锈点等级没有变化，但是尺寸开始大于 0.5mm，7#起泡等级变为 4 级，生锈点数量未变，尺寸变大，但裂纹数和剥落面积要小于 4#和 8#，但是 10#在此阶段起泡和生锈等级均达到 5 级，剥落面积已经超过 5%，基本失效。可见对同一种面漆，如果缺少

中间漆的配套，也无法发挥出整个体系良好的抗老化性和耐腐蚀性。

对于 6#、9#和 11#的面漆均为丙烯酸改性的聚氨酯，9#和 11#老化性能相当，6#老化效果要稍微好一些。随着辐照时间的延长，丙烯酸聚氨酯涂装体系的老化程度加重，在 2200h 后，3 组体系裂纹达到 1 级，起泡均达到 4 级，生锈均达到 3 级，尺寸均在 0.5~5mm 之间，9#和 11#剥落面积在 1%~3%之间，6#剥落面积小于 1%。可见底漆对丙烯酸聚氨酯涂装体系的耐腐蚀性有一定的影响。

表 3.9 DT 涂层人工老化的性能指标评级

体系	老化时间	粉化	裂纹	起泡	生锈(斑)	剥落	综合评级
1#	720h	3	1 (S1)	4 (S3)	3 (S3)	4 (S1)	4
	1200h	3	1 (S2)	4 (S4)	4 (S4)	4 (S1)	4
	2200h	5	2 (S2)	5 (S5)	4 (S5)	4 (S2)	5
2#	720h	3	1 (S1)	4 (S3)	2 (S3)	2 (S1)	4
	1200h	3	1 (S1)	4 (S3)	3 (S3)	3 (S1)	4
	2200h	5	1 (S2)	4 (S4)	4 (S4)	4 (S1)	5
3#	720h	2	1 (S1)	3 (S3)	3 (S2)	3 (S1)	3
	1200h	5	1 (S2)	4 (S4)	4 (S3)	4 (S1)	5
	2200h	5	1 (S2)	4 (S4)	4 (S4)	4 (S1)	5
4#	720h	2	1 (S1)	2 (S3)	2 (S3)	2 (S1)	2
	1200h	3	1 (S1)	4 (S3)	4 (S3)	3 (S1)	4
	2200h	4	2 (S1)	4 (S4)	4 (S4)	4 (S2)	4
5#	720h	2	1 (S1)	3 (S3)	3 (S2)	3 (S1)	3
	1200h	5	1 (S2)	4 (S4)	4 (S4)	4 (S1)	5
	2200h	5	1 (S2)	4 (S5)	4 (S5)	4 (S2)	5
6#	720h	3	1 (S1)	2 (S3)	2 (S3)	2 (S1)	2
	1200h	4	1 (S1)	3 (S4)	3 (S4)	3 (S1)	4
	2200h	4	1 (S1)	4 (S4)	3 (S4)	3 (S1)	4
7#	720h	2	1 (S1)	2 (S3)	2 (S3)	2 (S1)	2
	1200h	3	1 (S1)	3 (S3)	3 (S3)	3 (S1)	3
	2200h	4	1 (S1)	4 (S4)	3 (S4)	3 (S2)	4
8#	720h	2	1 (S1)	2 (S3)	2 (S3)	2 (S1)	2
	1200h	3	1 (S1)	4 (S3)	4 (S3)	3 (S1)	4
	2200h	4	2 (S1)	4 (S4)	4 (S4)	4 (S2)	4
9#	720h	3	1 (S1)	3 (S3)	2 (S3)	3 (S1)	3
	1200h	4	1 (S2)	4 (S4)	4 (S4)	3 (S1)	4
	2200h	4	1 (S2)	4 (S4)	3 (S4)	4 (S1)	4
10#	720h	2	1 (S1)	3 (S3)	3 (S3)	3 (S1)	3
	1200h	3	2 (S1)	4 (S4)	4 (S4)	4 (S1)	4
	2200h	3	3 (S1)	5 (S4)	5 (S4)	4 (S2)	5
11#	720h	3	1 (S1)	3 (S3)	2 (S3)	3 (S1)	3
	1200h	4	1 (S2)	4 (S4)	4 (S4)	3 (S1)	4
	2200h	4	1 (S2)	4 (S4)	3 (S4)	4 (S1)	4

综合上述分析可知，由醇酸磁漆、脂肪族聚氨酯面漆、氟碳面漆和丙烯酸聚氨酯四种涂装体系在紫外/喷淋人工加速试验下发生老化的表观形态和破坏形式相一致。随着老化时间的延长，开始出现失光、变色、粉化、微裂纹、起泡、锈蚀，然后出现剥落，进而导致整个涂层体系的防护失效。底漆和中间漆对整个体系的耐腐蚀起着重要的作用，

由同一种面漆构成的体系，底漆和中间漆不一样，总体耐蚀性有差异。老化程度的变化有快又慢，对比涂层体系的耐蚀性，由乙烯磷化底漆+红丹醇酸防锈漆+灰云铁环氧中间层+灰氟碳无光漆构成的涂装体系的防腐蚀效果最好，三层涂层配套完整的灰氟碳体系和丙烯酸聚氨酯体系耐蚀性相当，脂肪族聚氨酯体系次之，醇酸体系老化性和耐蚀性相对而言较差。为了研究四种面漆的老化机理，结合老化初期的失光率变化、室内外加速倍数和老化后期表现的腐蚀现象，在后续的研究中，我们重点选取1#、5#、10#、11#进行微观形貌分析和基团变化分析。

(2) JJ 涂料样板人工老化外观分析

随着老化的进一步加强，涂层开始出现粉化、裂纹、起泡、生锈和剥落等一系列老化特征。图 3.63~3.69 中 a、b、c、d 分别表示 0h、720h、1200h、2200h 时的外观形貌。在这些周期内均出现典型老化特征，按 GB/T1766-1997《色漆和清漆涂层老化的评级方法》进行老化评级，7 组涂层体系后期老化性能评级见表 3.10 所示，初始评级均为 0 级。

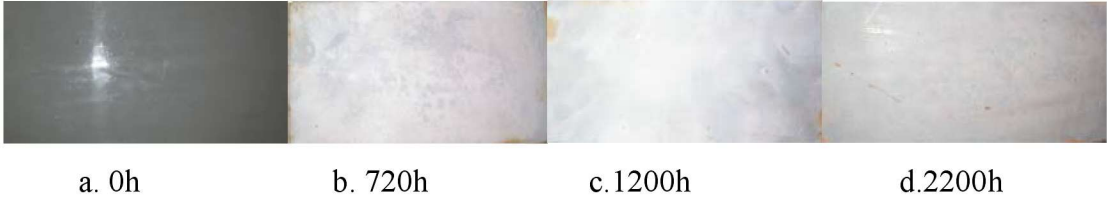


图 3.63 JJ 1#人工老化外观变化

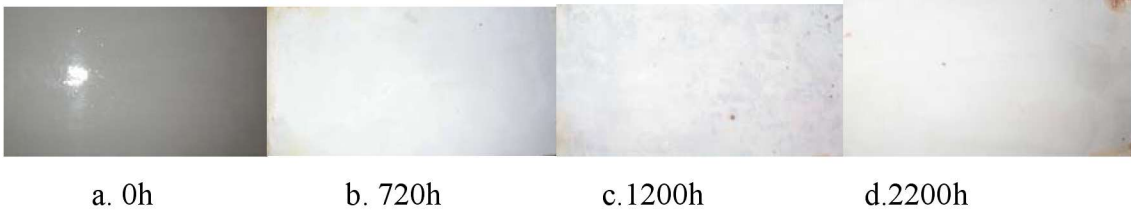


图 3.64 JJ 2#人工老化外观变化



图 3.65 JJ 3#人工老化外观变化

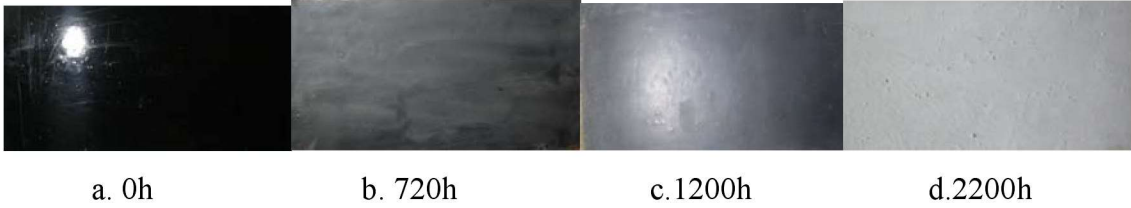


图 3.66 JJ 4#人工老化外观变化



a. 0h

b. 720h

c. 1200h

d. 2200h

图 3.67 JJ 5#人工老化外观变化



a. 0h

b. 720h

c. 1200h

d. 2200h

图 3.68 JJ 6#人工老化外观变化



a. 0h

b. 720h

c. 1200h

d. 2200h

图 3.69 JJ 7#人工老化外观变化

结合图和表中可以发现，对于 1#、7#两种氯化橡胶体系，其变化特征相似，720h 时，1#氯化橡胶面漆粉化为 3 级，起泡密度达到了 2 级，锈蚀点也达到了 2 级，目测个数为 8 个，起泡点和锈蚀点的直径均在 0.5mm 以内，剥落面积大约在 1%~3%之间，综合评级为 3 级。在 1200h 时，1#氯化橡胶面漆起泡点和锈蚀点增加到 3 级，目测起泡点大约为 17 个，起泡点和锈蚀点的直径增大到 0.5mm~5mm 之间，7#反映出的现象和 1#一致。随着辐照时间的增加，在 2200h 时 1#和 7#综合评级均达到 5 级，起泡点的直径进一步增大，部分起泡点直径大于 5mm，而锈蚀点直径未增大，涂层剥落面积在 1%~3% 之间。

2#和 6#丙烯酸聚氨酯体系在老化 720h 和 1200h 时，变化趋势和氯化橡胶体系相当，但在 2200h 后，起泡点直径没有继续增长，仍然在 0.5mm~5mm 之间。4#氟碳体系在 720h 时，粉化为 2 级，综合评级为 2 级，1200h 时，粉化为 3 级，起泡点和锈蚀点数量增多，但是尺寸未变，2200h 后，粉化继续加重，达到 4 级，起泡点数量和尺寸均增大，综合评级为 4 级。3#和 5#丙烯酸聚硅氧烷体系在 720h 和 1200h 时，和灰氟碳表现的外观特征相似，但是老化 2200h 后，丙烯酸聚硅氧烷粉化仍为 3 级，裂纹数未增加，起泡点数量增多，但尺寸未变，涂层剥落面积也在 1%~3%之间。

表 3.10 JJ 涂层人工老化的性能指标评级

体系	老化时间	粉化	裂纹	起泡	生锈(斑)	剥落	综合评级
1#	720h	3	1 (S1)	2 (S3)	2 (S3)	2 (S1)	3
	1200h	4	1 (S1)	3 (S4)	3 (S4)	3 (S1)	4
	2200h	5	2 (S1)	4 (S5)	3 (S4)	4 (S1)	5
2#	720h	3	1 (S1)	2 (S3)	2 (S3)	2 (S1)	3
	1200h	4	1 (S1)	3 (S4)	3 (S4)	3 (S1)	4
	2200h	5	2 (S1)	4 (S4)	3 (S4)	4 (S1)	5
3#	720h	2	1 (S1)	2 (S3)	2 (S2)	2 (S1)	2
	1200h	3	1 (S1)	3 (S3)	3 (S3)	2 (S1)	3
	2200h	3	1 (S1)	4 (S3)	3 (S3)	4 (S1)	4
4#	720h	2	1 (S1)	2 (S3)	2 (S3)	2 (S1)	2
	1200h	3	1 (S1)	3 (S3)	3 (S3)	3 (S1)	3
	2200h	4	2 (S1)	4 (S4)	3 (S3)	4 (S2)	4
5#	720h	2	1 (S1)	2 (S3)	2 (S2)	2 (S1)	2
	1200h	3	1 (S1)	3 (S3)	3 (S3)	2 (S1)	3
	2200h	3	1 (S1)	4 (S3)	3 (S3)	4 (S1)	4
6#	720h	3	1 (S1)	2 (S3)	2 (S3)	2 (S1)	3
	1200h	4	1 (S1)	3 (S4)	3 (S4)	3 (S1)	4
	2200h	5	2 (S1)	4 (S4)	3 (S4)	4 (S1)	5
7#	720h	3	1 (S1)	2 (S3)	2 (S3)	2 (S1)	3
	1200h	4	1 (S1)	3 (S4)	3 (S4)	3 (S1)	4
	2200h	5	2 (S1)	4 (S5)	3 (S4)	4 (S1)	5

综合上述分析可知,由氯化橡胶面漆、丙烯酸聚氨酯面漆、氟碳面漆和丙烯酸聚硅氧烷四种涂装体系在紫外/喷淋人工加速试验下发生老化的表观形态和破坏形式相一致。随着老化时间的延长,开始出现失光、变色、粉化、微裂纹、起泡、锈蚀,然后出现剥落,进而导致整个涂层体系的防护失效。氟碳面漆和丙烯酸聚硅氧烷在老化后期抗紫外线能力比较强,氯化橡胶面漆和丙烯酸聚氨酯面漆抗紫外线能力相比而言要差一些,这与在老化初期光泽度的表现趋势一致。为了研究四种面漆的老化机理,结合老化初期的失光率变化、室内外加速倍数和老化后期表现的腐蚀现象,在后续的研究中,我们重点选取1#、2#、3#、4#进行微观形貌分析和基团变化分析。

(3) BTS 涂料样板人工老化外观分析

随着老化的进一步加强,涂层开始出现粉化、裂纹、起泡、生锈和剥落等一系列老化特征。在 0h、720h、1500h 时均出现典型老化特征,按 GB/T1766-1997《色漆和清漆 涂层老化的评级方法》进行老化评级,6 组涂层体系后期老化性能评级见表 3.11 所示,初始评级均为 0 级。

结合图和表中可以发现,对于 1#、6#两种氯化橡胶体系,其变化特征相似,720h 时,1#氯化橡胶面漆粉化为 3 级,起泡密度达到了 2 级,锈蚀点也达到了 2 级,目测个数为 9 个,起泡点和锈蚀点的直径均在 0.5mm 以内,剥落面积大约在 1%~3%之间,综

合评级为 3 级。在 1500h 时，1#氯化橡胶面漆起泡点和锈蚀点增加到 3 级，目测起泡点大约为 17 个，起泡点和锈蚀点的直径增大到 0.5mm~5mm 之间，6#反映出的现象和 1#一致。2#和 5#丙烯酸聚氨酯体系在老化 720h 和 1200h 时，变化趋势和氯化橡胶体系相当，但在 1500h 后，锈蚀点直径没有继续增长，仍然在小于 0.5mm。4#氟碳体系在 720h 时，粉化为 2 级，综合评级为 2 级，1500h 时，粉化为 3 级，起泡点和锈蚀点数量增多，但是尺寸未变。对于 3#黑聚氨酯面漆，在 720h 时，粉化为 2 级，起泡密度为 3 级，锈蚀点为 3 级，综合评级为 3 级。当老化到 1500h 后，综合评级均达到 5 级，均出现少量细微裂纹，锈蚀点增加到 4 级，目测两组聚氨酯面漆均大约为 52 个，直径均在 0.5~5mm 以内，相对于 720h 而言，起泡点的直径增大，这是由于涂层耐蚀性下降、渗透压增加而导致直径增大，剥落面积大约都在 1%~3%之间。

表 3.11 BTS 涂层人工老化的性能指标评级

体系	老化时间	粉化	裂纹	起泡	生锈(斑)	剥落	综合评级
1#	720h	3	1 (S1)	2 (S3)	2 (S3)	2 (S1)	3
	1500h	4	1 (S1)	3 (S4)	3 (S4)	3 (S1)	4
2#	720h	3	1 (S1)	2 (S3)	2 (S3)	2 (S1)	3
	1500h	4	1 (S1)	3 (S4)	3 (S3)	3 (S1)	4
3#	720h	2	1 (S1)	3 (S3)	3 (S2)	3 (S1)	3
	1500h	5	1 (S2)	4 (S4)	4 (S3)	4 (S1)	5
4#	720h	2	1 (S1)	2 (S3)	2 (S3)	2 (S1)	2
	1500h	3	1 (S1)	3 (S3)	3 (S3)	3 (S1)	3
5#	720h	3	1 (S1)	2 (S3)	2 (S3)	2 (S1)	3
	1500h	4	1 (S1)	3 (S4)	3 (S3)	3 (S1)	4
6#	720h	3	1 (S1)	2 (S3)	2 (S3)	2 (S1)	3
	1500h	4	1 (S1)	3 (S4)	3 (S4)	3 (S1)	4

综合上述分析可知，由氯化橡胶面漆、丙烯酸聚氨酯面漆、氟碳面漆和聚氨酯面漆四种涂装体系在紫外/喷淋人工加速试验下发生老化的表现形态和破坏形式相一致。随着老化时间的延长，开始出现失光、变色、粉化、微裂纹、起泡、锈蚀，然后出现剥落，进而导致整个涂层体系的防护失效。氟碳面漆在老化后期抗紫外线能力比较强，氯化橡胶面漆和丙烯酸聚氨酯面漆抗紫外线能力相比而言要差一些，黑聚氨酯面漆抗老化效果最差，这与在老化初期光泽度的表现趋势一致。

(4) 三种品牌涂料样板人工老化外观对比分析

综合分析可得，在老化后期阶段，三种品牌防腐涂装体系都开始出现失光、变色、粉化、微裂纹、起泡、锈蚀，然后出现剥落，进而导致整个涂层体系的防护失效。对于 DT 牌涂料，灰氟碳和丙烯酸聚氨酯涂层体系抗紫外线能力强于聚氨酯面漆和醇酸磁漆，出现老化腐蚀的现象要轻微许多，有无中间防护层能显著影响整个涂层体系的防腐蚀功

能（见 DT10#人工老化样板），但相同面漆配套的完整涂层体系失效现象具有相同的变化趋势。对于 JJ 牌涂料，同一种面漆配套的涂装体系老化失效现象接近，灰氟碳和丙烯酸聚硅烷腐蚀失效最轻，而氯化橡胶和丙烯酸聚氨酯失效现象比它们严重。对于 BTS 涂料，灰氟碳体系失效程度要好于氯化橡胶和丙烯酸聚氨酯体系，它们又好于聚氨酯体系。各种品牌内不同涂料的失效的快慢顺序基本一致，都是灰氟碳好于丙烯酸聚氨酯和氯化橡胶，它们又好于聚氨酯，与光泽度反映的趋势一致。

对于不同品牌涂料的相同面漆，由于涂料树脂和配方的差异性，导致抗老化性能存在一定的差异，但总体上而言，对于同一种面漆配套的涂装体系，DT 涂料耐老化腐蚀性能最好，BTS 涂料和 JJ 涂料性能相当。

3.3.2 自然暴晒外观分析

（1）DT 涂料样板自然暴晒外观分析

11 组涂层室外暴晒时间 7 个月后，失光率增加，但均未超过 70%，出现变色、粉化、少量起泡和极少数的锈蚀点，无裂纹和剥落，见表 3.12 所示。暴晒 7 个月后，1#和 2#起泡和生锈均为 2 级，即少量起泡点和锈蚀点，并且起泡点尺寸小于 0.5mm，3#和 5#起泡为 2 级，生锈为 1 级，起泡点和生锈点尺寸在正常视力下可见。而其余的涂层体系起泡点和锈蚀点均为 1 级，出现几个起泡点和锈蚀点，并且锈蚀点要在放大镜下才可见。

表 3.12 DT 涂层自然暴晒后老化性能指标评级

体系	暴晒 7 个月					
	粉化	裂纹	起泡	生锈(斑)	剥落	综合评级
1#	3	0 (S0)	2 (S3)	2 (S2)	0 (S0)	3
2#	3	0 (S0)	2 (S3)	2 (S2)	0 (S0)	3
3#	3	0 (S0)	2 (S2)	1 (S2)	0 (S0)	3
4#	2	0 (S0)	1 (S2)	1 (S0)	0 (S0)	2
5#	3	0 (S0)	2 (S2)	1 (S2)	0 (S0)	3
6#	2	0 (S0)	1 (S2)	1 (S0)	0 (S0)	2
7#	2	0 (S0)	1 (S2)	1 (S0)	0 (S0)	2
8#	2	0 (S0)	1 (S2)	1 (S0)	0 (S0)	2
9#	2	0 (S0)	1 (S2)	1 (S0)	0 (S0)	2
10#	2	0 (S0)	1 (S2)	1 (S0)	0 (S0)	2
11#	2	0 (S0)	1 (S2)	1 (S0)	0 (S0)	2

综合上述分析，可知室外涂层较人工紫外/喷淋加速老化要慢很多，但是从失光率的对比和室内外老化历程来看，在西安市气候条件下自然暴晒和室内人工老化具有一定的相关性，涂层破坏的外在表现一致，不同面漆配套的涂层体系在室内外表现出的抗老化

性和耐蚀性趋势一致，同一种面漆体系变化失效趋势一致，在室外老化耐蚀性强弱顺序为：灰氟碳和丙烯酸聚氨酯体系耐蚀性最好，脂肪族聚氨酯体系次之，醇酸体系相对而言要差一些。

(2) JJ 涂料样板自然暴晒外观分析

7 组涂层室外暴晒时间 4 个月后，出现变色、粉化、少量起泡和极少数的锈蚀点，无裂纹和剥落，见表 3.13 所示。暴晒 4 个月后，1#、2#、6#和 7#起泡和生锈均为 2 级，即少量起泡点和锈蚀点，并且起泡点尺寸小于 0.5mm，3# 5#和 4#起泡为 1 级，生锈为 1 级，起泡点和生锈点尺寸在正常视力下可见。

表 3.13 JJ 涂层自然暴晒后老化性能指标评级

体系	暴晒 4 个月					综合评级
	粉化	裂纹	起泡	生锈(斑)	剥落	
1#	2	0 (S0)	2 (S3)	2 (S2)	0 (S0)	2
2#	2	0 (S0)	2 (S3)	2 (S2)	0 (S0)	2
3#	2	0 (S0)	1 (S2)	1 (S2)	0 (S0)	2
4#	2	0 (S0)	1 (S2)	1 (S2)	0 (S0)	2
5#	2	0 (S0)	1 (S2)	1 (S2)	0 (S0)	2
6#	2	0 (S0)	2 (S3)	2 (S2)	0 (S0)	2
7#	2	0 (S0)	2 (S3)	2 (S2)	0 (S0)	2

综合上述分析，可知室外涂层较人工紫外/喷淋加速老化要慢很多，但是从失光率的对比和室内外老化历程来看，在西安市气候条件下自然暴晒和室内人工老化具有一定的相关性，涂层破坏的外在表现一致，不同面漆配套的涂层体系在室内外表现出的抗老化性和耐蚀性趋势一致，同一种面漆体系变化失效趋势一致，在室外老化耐蚀性强弱顺序为：灰氟碳和丙烯酸聚硅氧烷体系耐蚀性最好，丙烯酸聚氨酯体系和氯化橡胶体系相对而言要差一些，但前者比后者稍微要好一些。

(3) BTS 涂料样板自然暴晒外观分析

6 组涂层室外暴晒时间 4 个月后，出现变色、粉化、少量起泡和极少数的锈蚀点，无裂纹和剥落，见表 3.14 所示。暴晒 4 个月后，1#、6#、2#和 5#起泡和生锈均为 2 级，即少量起泡点和锈蚀点，并且起泡点尺寸小于 0.5mm，4#起泡为 1 级，生锈为 1 级，起泡点和生锈点尺寸在正常视力下可见。而 3#黑聚氨酯面漆粉化为 3 级，起泡和生锈点的等级均为 2 级，但是尺寸相对于其他涂层要大，在 0.5~5mm 之间。

表 3.14 BTS 涂层自然暴晒后老化性能指标评级

体系	暴晒 4 个月					综合评级
	粉化	裂纹	起泡	生锈(斑)	剥落	
1#	2	0 (S0)	2 (S3)	2 (S2)	0 (S0)	2
2#	2	0 (S0)	2 (S3)	2 (S2)	0 (S0)	2
3#	3	0 (S0)	2 (S4)	2 (S4)	0 (S0)	3
4#	2	0 (S0)	1 (S2)	1 (S2)	0 (S0)	2
5#	2	0 (S0)	1 (S2)	1 (S2)	0 (S0)	2
6#	2	0 (S0)	2 (S3)	2 (S2)	0 (S0)	2

综合上述分析可知,室外涂层较人工紫外/喷淋加速老化要慢很多,但是从失光率的对比和室内外老化历程来看,在西安市气候条件下自然暴晒和室内人工老化具有一定的相关性,涂层破坏的外在表现一致,不同面漆配套的涂层体系在室内外表现出的抗老化性和耐蚀性趋势一致,同一种面漆体系变化失效趋势一致,在室外老化耐蚀性强弱顺序为:灰氟碳体系耐蚀性最好,丙烯酸聚氨酯体系和氯化橡胶体系次之,但前者比后者稍微要好一些,黑聚氨酯体系相比要差一些。

3.3.3 讨论与小结

(1) 涂层失效机制模型

从涂层老化失效的一系列现象来看,各种涂层体系在人工老化和自然老化条件下,发生老化失效的外在表现现象是一致的,在紫外光的光降解作用 and 水的降解共同作用下,涂层树脂发生降解,高分子链断裂,形成小分子而挥发,导致涂层体系面漆变得粗糙而失光、褪色,在此过程中,紫外辐射输入的能量作用和露水结露的影响,使得涂层黏结剂的风化而导致涂层的粉化,使涂层变的越来越薄。随着老化的进一步加强,涂层开始出现孔隙、微裂纹,腐蚀性介质通过这些缺陷进入涂层,使涂层吸水率增大,到了一定程度便会在涂层内部产生侧向压力,会引起涂层的润胀,如果这种润胀是在局部范围内发生,便会形成起泡。由于电位差异发生电化学反应,金属基体出现锈蚀点,并且锈蚀点的尺寸会慢慢变大,随着涂层/金属界面之间的结合强度逐步变小,最后导致涂层剥落而失效。整个涂层老化/腐蚀失效的过程可以用图 3.70 中(1)-(5)描述。

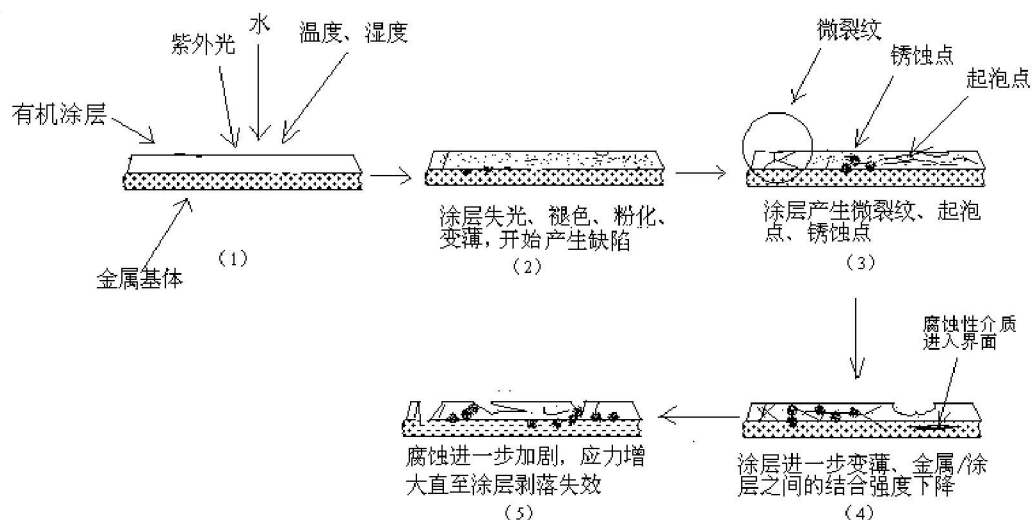


图 3.70 涂层老化/腐蚀失效示意图

(2) 自然暴晒和室内人工加速老化相关性

- 1) 黑板反射率能很好的表征涂层表面的粗糙度，但表征涂层老化初期的老化程度没有光泽度表征精确。
- 2) 光泽度室内外相关性

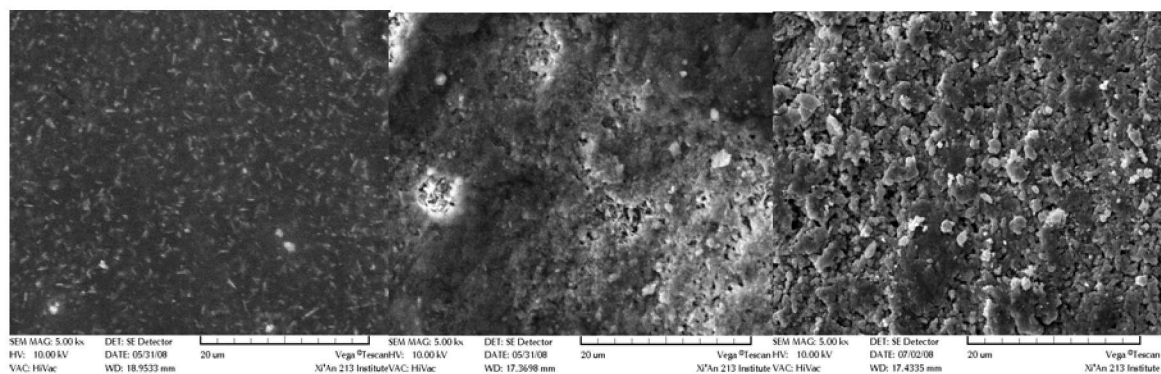
对三种品牌涂料构成的涂装体系的室内人工老化失光过程进行曲线拟合，发现涂层失光率近似按照指数方程 $y = a(1 - \exp(-bt))$ ($t > 0$) 上升，拟合的曲线和实际曲线之间的相关系数 $R^2 > 0.935$ 。

失光率大小是评价涂层在老化初期抗紫外线能力的重要指标，在老化初期阶段，丙烯酸聚硅氧烷面漆和灰氟碳面漆抗紫外线能力强于丙烯酸聚氨酯面漆和氯化橡胶面漆，它们的抗紫外线能力又强于聚氨酯面漆和醇酸磁漆，有无中间层也能影响面漆的失光率变化，但相同面漆配套的完整涂层体系失光率具有相同的变化趋势，总体而言，试验的 24 组涂层体系在相同的人工老化条件下，初始老化外在表现形势是一致的，都是从失光率慢慢增大开始，进入下一个老化破坏阶段。

涂层自然暴晒老化时，由于老化因子的不稳定，失光率会出现波动，但总体还是呈上升趋势。人工紫外/喷淋老化相对于自然老化，加速倍数基本在 21~28 倍之间，即人工加速 350h 左右相当于西安市户外暴晒一年。

(3) 老化后期涂层表现性能

涂层失光到一定阶段后，进入老化后期，出现宏观腐蚀现象，通过对比涂层产生裂纹、起泡点、锈蚀点的数量以及剥落面积的大小，可以得出灰氟碳和丙烯酸聚硅氧烷腐

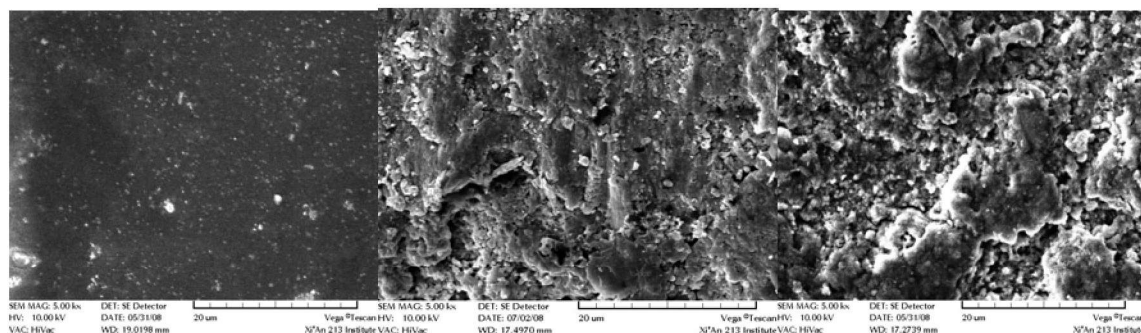


a. 0h

b. 720h

c. 1200h

图3.73 DT 5#聚氨酯面漆人工老化不同阶段SEM

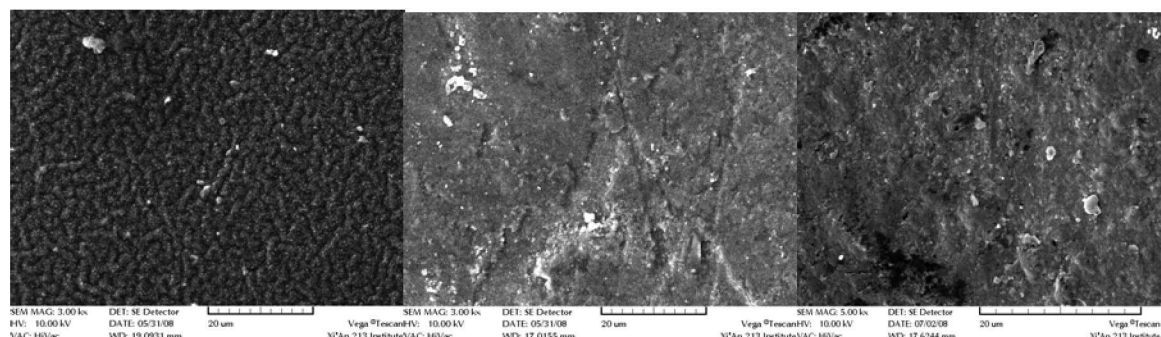


a. 0h

b. 720h

c. 1200h

图3.74 DT 10#灰氟碳面漆人工老化不同阶段SEM



a. 0h

b. 720h

c. 1200h

图3.75 DT 11#灰丙-聚桥梁磁漆人工老化不同阶段SEM

老化 1200h 后，聚氨酯面漆和灰氟碳面漆老化开始加速，在两种面漆表面均产生很多小颗粒，即残留的颜料粒子，孔隙率也进一步增大，但醇酸磁漆面上还形成较大的团聚颗粒，空隙深度较聚氨酯和灰氟碳要深。而丙烯酸聚氨酯面漆变得蓬松，有微小的孔隙，这些缺陷的出现，将会导致涂层的致密性和对介质的屏蔽能力降低。综合而言，醇酸面漆和灰氟碳老化最严重，聚氨酯次之，灰氟碳面上有较大残留颗粒，聚氨酯残留颗粒小，但是孔隙比灰氟碳多，丙烯酸聚氨酯老化最轻。10#灰氟碳出现这种现象的原因可能是由于在老化后期，缺少中间层的阻挡作用，导致腐蚀介质的进入加快了它的腐蚀

与老化，反映出的变化趋势与涂层的外在表现变化趋势是一致的，但是四种面漆在老化过程中的微观失效模式是不一样的。

(2) 自然暴晒

图 3.76~3.80 分别给出了灰铝锌醇酸磁漆、灰云铁醇酸面漆、聚氨酯面漆、灰氟碳和丙烯酸聚氨酯面漆在自然暴晒不同辐照时间内（0month、3month 和 6month）的 SEM 图，均放大 5000 倍。在自然暴晒 3 个月后，两种醇酸面漆表面出现少量颗粒，灰氟碳出现少量孔隙和微裂纹，聚氨酯和丙烯酸聚氨酯变化不是很明显。当涂层自然暴晒 6 个月后，醇酸面漆出现部分颗粒和少量孔隙，聚氨酯、灰氟碳和丙烯酸聚氨酯变化较明显，说明在此阶段老化速度加快，出现微裂纹和较大残留块状颗粒。

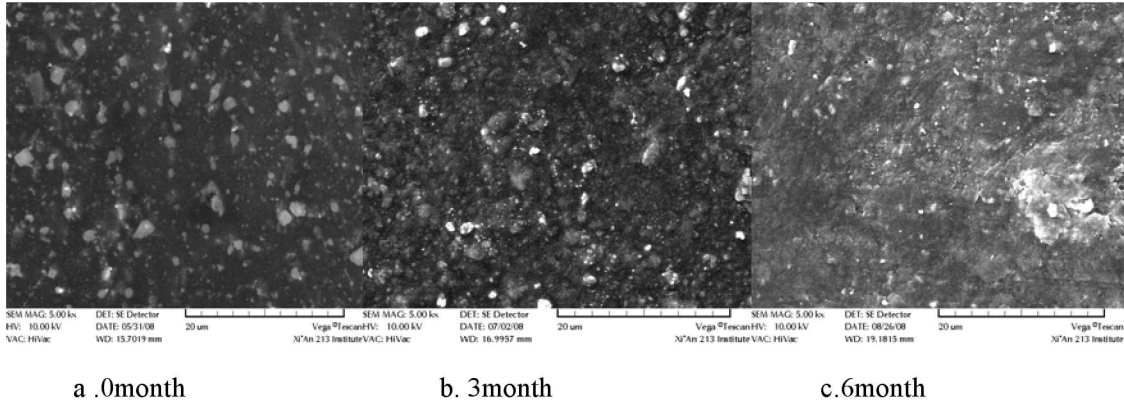


图 3.76 DT 1#灰铝锌醇酸磁漆自然老化不同阶段 SEM

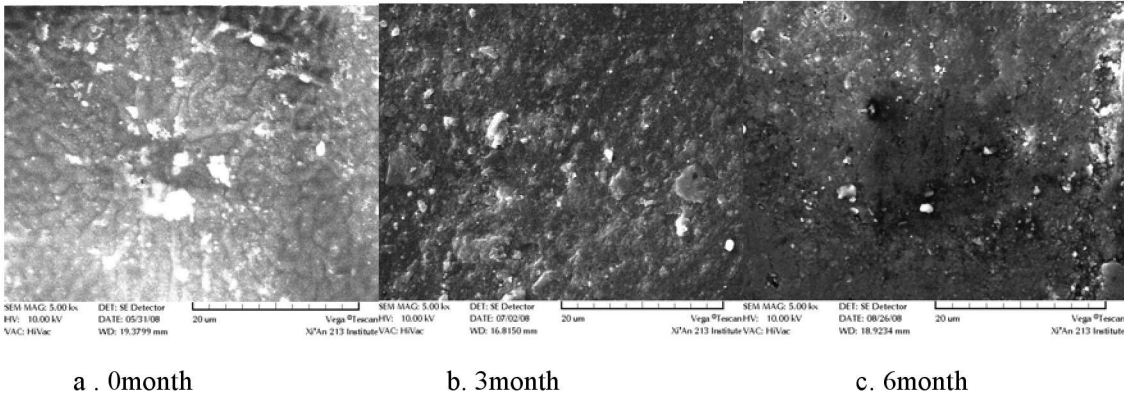


图 3.77 DT 2#灰云铁醇酸磁漆自然老化不同阶段 SEM

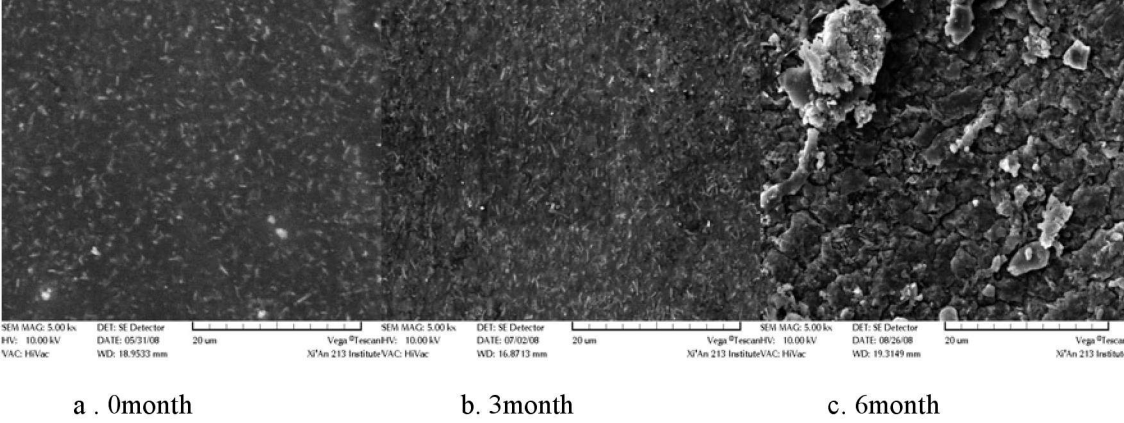


图 3.78 DT 5#聚氨酯面漆自然老化不同阶段 SEM

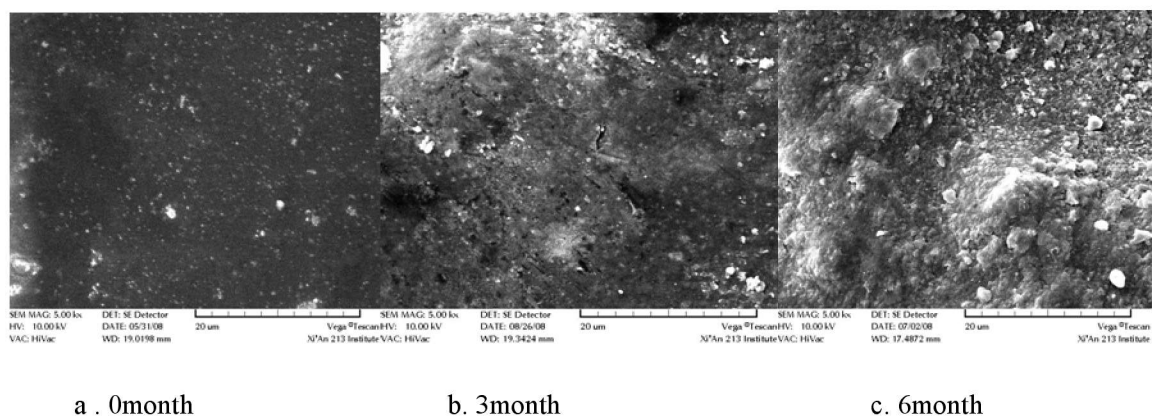


图 3.79 DT 10#灰氟碳面漆自然老化不同阶段 SEM

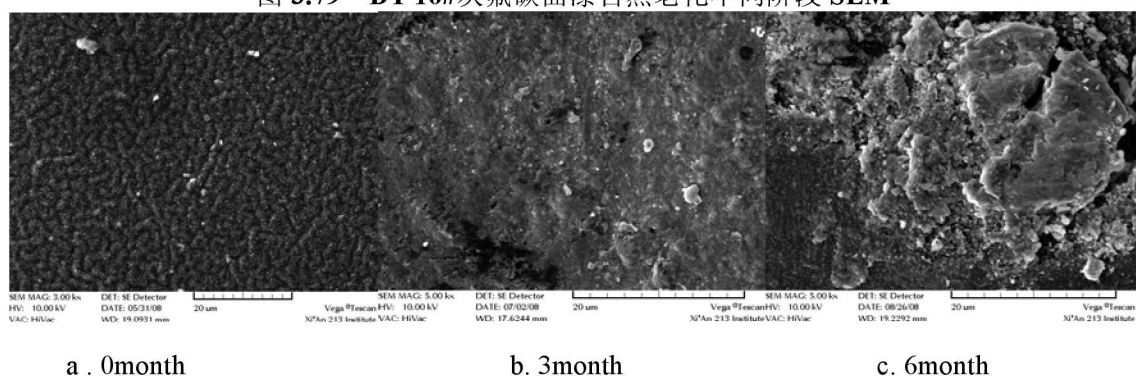


图 3.80 DT 11#灰丙-聚桥梁磁漆自然老化不同阶段 SEM

出现上述现象的原因可能是由于在 7 月~9 月间太阳光照较强，降雨量较少，由于缺少水的降解作用，醇酸面漆表现出的老化性能较好，缺少中间层的灰氟碳体系老化较聚氨酯体系要好一些，这说明在室内人工模拟老化实验和自然暴晒存在一定的差距，在室内进行人工老化实验时，由于喷淋的规律性，水量充足，导致水进入醇酸涂层和灰氟碳涂层，加速老化。说明了在老化过程中水降解和光降解一样，对涂层的抗老化性和耐腐蚀性起着同样的作用。

(3) 孔隙率分析与比较

涂层孔隙率是涂层缺陷定量研究的重要参数，也是评价涂层防腐蚀性能的重要指标。涂层经人工老化和户外暴晒后，涂层中分子链降解产物通过两种方式离开涂层表面形成孔隙^[85]：A.小分子醇、酮、醚等氧化产物挥发；B.亲水性氧化产物(如羧酸)溶解水中然后离开涂层。涂层中分子链降解越严重，涂层中孔隙率越大^[31]。很多研究中所测得的孔隙率可归纳为以下几种：孔的总面积(或暴露的金属基体的面积)、孔的面密度、孔的体积密度和孔的线密度。陈行琦等人^[86]用TEM 研究了异氰酸酯改性环氧涂层的耐蚀性能与涂层结构的关系，用涂层中相邻两孔间距的倒数来评价涂层的孔隙密度，本文采用此种方法来表征涂层老化前后的孔隙率变化。

通过孔隙间距的粗略计算（结果见表3.15所示），可以知道在老化过程中涂层孔隙率的变化趋势，涂层微观变化中，由于失效模式不一样，呈现出老化主导因子不同，如人工老化过程中，醇酸磁漆易形成较大孔洞，而且孔洞较深，而聚氨酯面漆形成的孔洞较小，但比较密集。丙烯酸聚氨酯老化先是在表层形成孔洞，然后整个表层渐渐剥离，孔洞并未增大和增多。综合而言，大部分涂层在室内外老化中，都是孔隙率不断增多，但是孔隙率变化因子只是涂层老化现象的单一因子，要结合其他因子才能综合评价一种涂层体系抗老化的强弱。

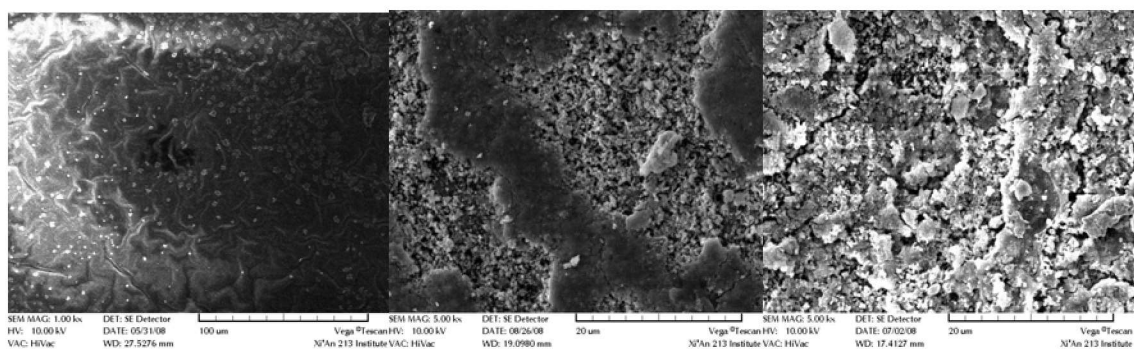
表3.15 DT涂层人工老化和自然暴晒前后孔隙间距的变化

涂装体系	SEM表观孔隙平均间距 (10^{-4}cm)	
	老化720h	老化1200h
人工老化	1#	6.053
	2#	4.841
	5#	0.727
	10#	1.413
	11#	7.590
自然暴晒	老化3month	老化5month
	1#	14.737
	2#	9.091
	5#	4.000
	10#	4.956
	11#	7.965

3.4.2 JJ 涂层室内外老化 SEM 测试

(1) 人工老化

图3.81为氯化橡胶在不同老化时间下的SEM 图片。对比腐蚀前后试样的表面形貌发现，腐蚀初期氯化橡胶表面比较致密，填料密封于橡胶内部，没有孔洞和裂缝。但经过1200 h老化后，氯化橡胶局部表面便凸现出霜状的结晶物，即发生了“喷霜”，这些结晶物多为填充剂、防老剂、增塑剂、促进剂等。此现象的出现主要是因氯化橡胶在腐蚀过程中的局部老化导致(尤其由紫外光照所致)。局部老化使得原来被氯化橡胶中硫化网络所吸附固定的助剂微粒脱离了橡胶基质而向外喷出。并且随老化时间的延长，氯化橡胶由局部“喷霜”变成了表面整体“喷霜”，从而使得填料粒子迁移到了涂层的表面，在涂层中形成了许多微小的孔隙，这些孔隙为电解质溶液向基体的扩散渗透提供了通道，从而使得电解质溶液较顺利地到达了涂层/金属基体的界面，导致了涂层在很短的时间内失效。

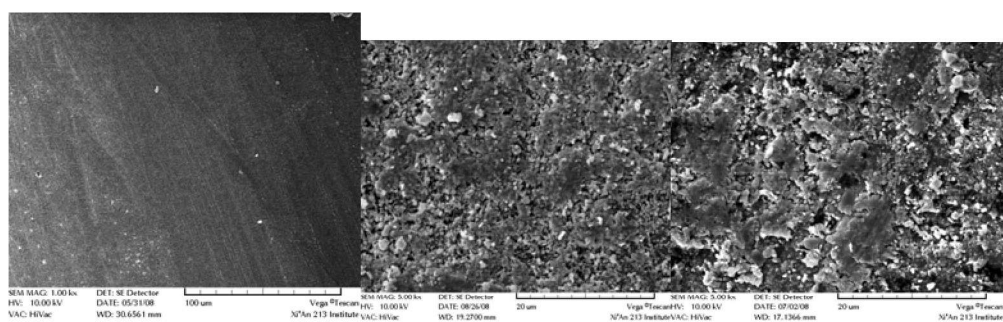


a .0h

b. 1200h

c.2200h

图 3.81 JJ 1#氯化橡胶面漆人工老化不同阶段 SEM

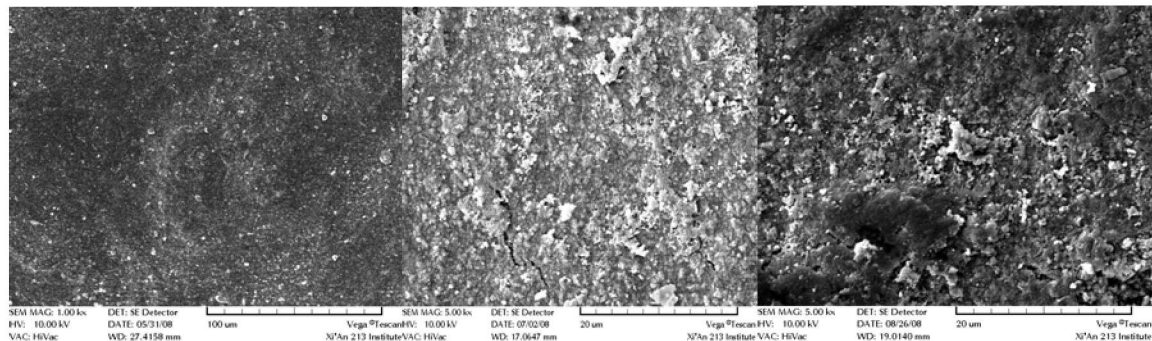


a .0h

b. 1200h

c.2200h

图 3.82 JJ 2#灰丙-聚桥梁磁漆人工老化不同阶段 SEM

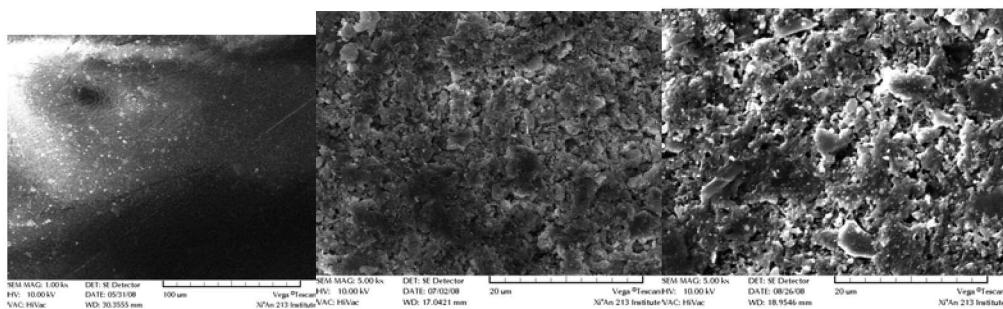


a .0h

b. 1200h

c.2200h

图 3.83 JJ 3#丙烯酸聚硅烷面漆人工老化不同阶段 SEM



a .0h

b. 1200h

c.2200h

图 3.84 JJ 4#黑氟碳面漆人工老化不同阶段 SEM

从图 3.81~3.84 可以看出, 老化 0h 时, 四种面漆的表面微观形貌是不一样的, 1#呈现硫化型, 2#和 4#表面比较平整, 3#表面不太平整, 制板时不易涂刷。1200h 后, 1#、2#和 4#出现很多孔隙, 而 3#孔隙不多, 但出现明显的微裂纹。2200h 后, 1#出现老化形貌很严重, 出现很多裂纹, 2#局部孔隙变大, 同时也有很多块状物残留, 和 DT 涂料表现形式一样, 3#老化相比其他三种涂层, 孔隙要少而且孔隙尺寸不大, 4#表现形式和 3#接近。即从微观形貌上来看, 灰氟碳和丙烯酸聚硅氧烷体系老化最轻, 丙烯酸聚氨酯体系次之, 氯化橡胶体系相对而言最严重, 和外在表现形式反映的趋势一致。

(2)自然老化

图 3.85~3.88 分别给出了氯化橡胶面漆、丙烯酸聚氨酯面漆、灰氟碳面漆和丙烯酸聚硅氧烷面漆在自然暴晒不同辐照时间内 (0month 和 4month) 的 SEM 图, 均放大 5000 倍。1#表面出现部分剥落, 剥落处呈长条状, 2#局部有部分剥落, 但是剥落的残留物堆积在一起, 3#只出现一处坑蚀, 呈坍塌状, 5#表面出现一些分布不均匀的残留小颗粒, 呈雪状堆积。

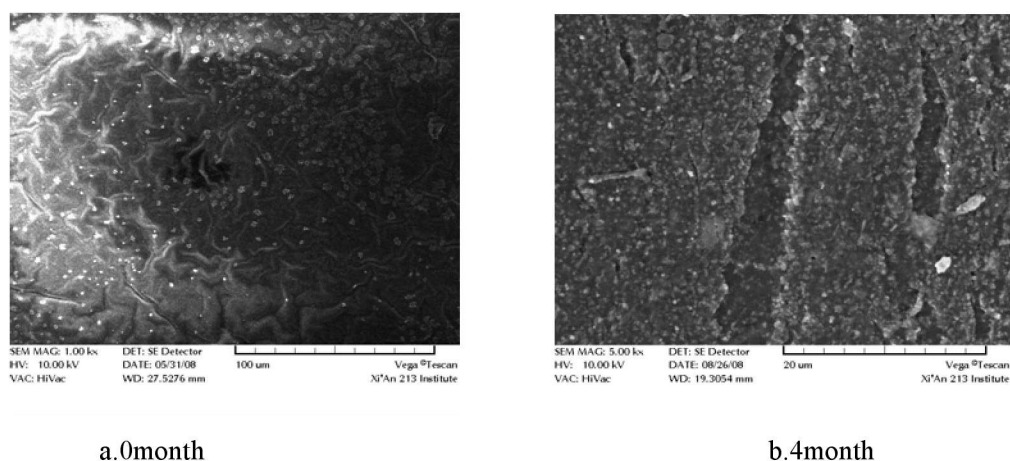


图 3.85 JJ 1#氯化橡胶面漆人工老化不同阶段 SEM

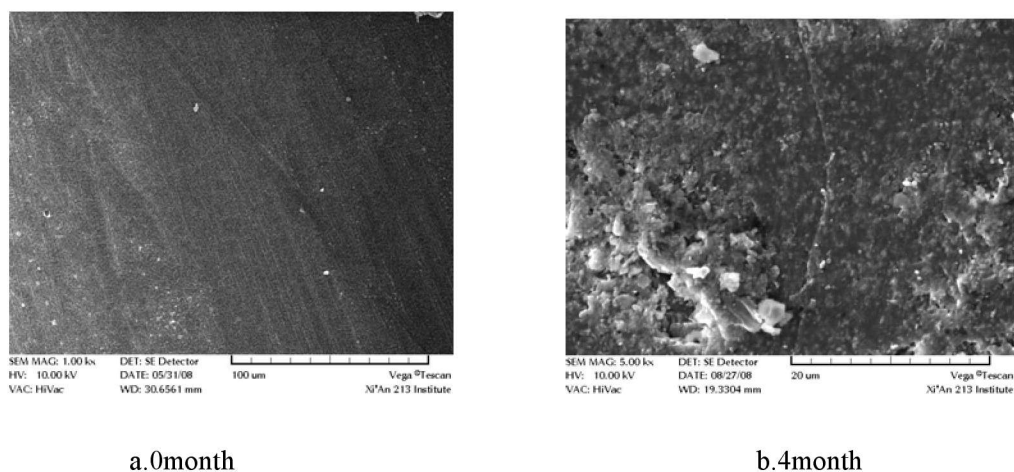


图 3.86 JJ 2#灰丙-聚桥梁磁漆自然老化不同阶段 SEM

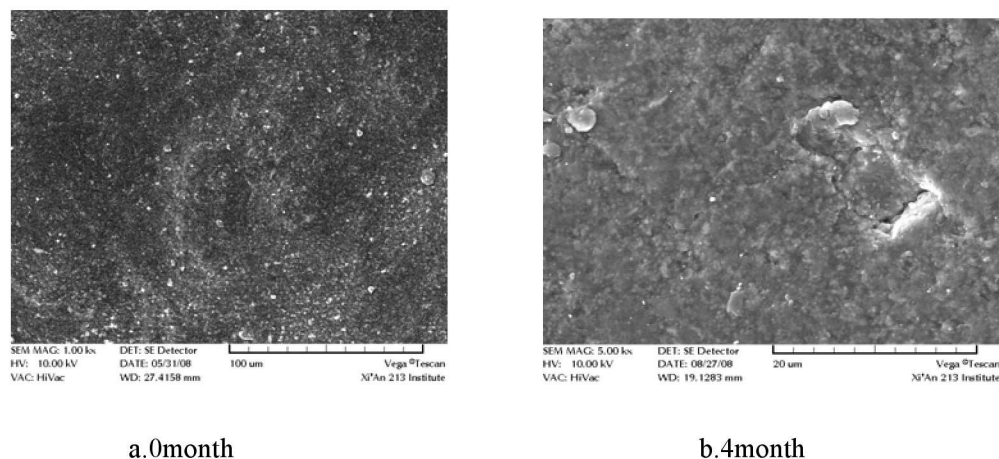


图 3.87 JJ 3#丙烯酸聚硅烷面漆自然老化不同阶段 SEM

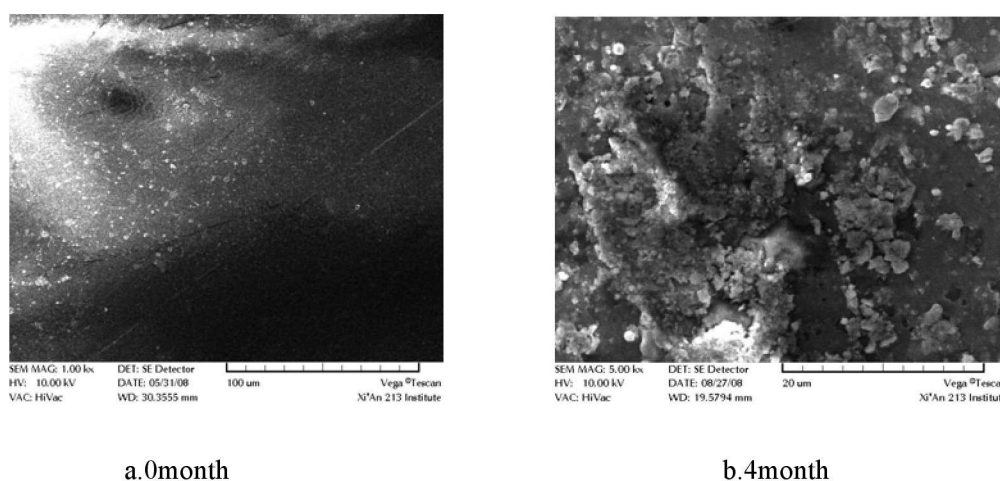


图 3.88 JJ 4#黑氟碳面漆自然老化不同阶段 SEM

综上所述，丙烯酸聚硅氧烷面漆室内老化都是最轻的，表面孔隙都很少；氯化橡胶面漆室内外老化后微观形貌有差异，室内以孔隙为主，室外却呈条状剥落状，说明室内外失效微观模式不一样；氟碳漆室内外失效微观形貌不一样，故室内外失效模式也不一样；丙烯酸聚氨酯面漆室内外失效模式一样，但室外老化程度显然要轻一些。

3.4.3 BTS 涂层 SEM 测试

图 3.89~3.92 分别给出了氯化橡胶面漆、丙烯酸聚氨酯面漆、黑聚氨酯面漆、灰氟碳在室内人工老化不同辐照时间内（0h、500h 和 1800h）的 SEM 图，均放大 5000 倍。从下图可以得出，人工老化加速试验 0h~500h 后，涂层表面形貌发生了明显变化，氯化橡胶局部表面便凸现出霜状的结晶物，丙烯酸聚氨酯面漆和黑聚氨酯两种聚氨酯漆在表层出现孔隙，而氟碳漆只是变的疏松。老化 1800h 后，氯化橡胶产生裂缝，丙烯酸聚氨酯面漆和黑聚氨酯孔隙朝纵深发展，但后者要严重一些。而氟碳漆在疏松的基础上产生小裂缝。