

室内用木器涂料耐黄变性及其测试方法

唐 瑛，季小沛，季军宏

(中国化工建设总公司常州涂料化工研究院，江苏常州 213016)

摘 要：介绍了室内用木器涂料的耐黄变原因，就耐黄变试验方法、底材选择和制板条件等进行了讨论，并对试验结果进行了分析。该耐黄变测试采用了国外普遍采用的紫外加速老化方法，试验表明该方法是目前较可行的方案。

关键词：木器涂料；聚氨酯涂料；耐黄变性；试验方法

0 引 言

木器涂料是重要的装修材料之一，普遍用于家具、地板、门窗等装饰和保护，在美化家居环境，提高生活质量方面发挥了重要作用。随着人民生活水平提高，对木器涂料的装饰要求也越来越高，传统以TDI预聚物、TDI加成物、三聚体等芳香族多异氰酸酯为固化剂的溶剂型聚氨酯木器涂料，涂膜容易黄变，严重影响家居的装饰效果，近年来市场中出现了以HDI加成物、HDI缩二脲、HDI三聚体、TDI/HDI混合三聚体等脂肪族多异氰酸酯为固化剂的低黄变性溶剂型聚氨酯木器涂料。另外丙烯酸酯类或以脂肪族多异氰酸酯、脂环族多异氰酸酯等为原料的聚氨酯类水性木器涂料也具有较佳的耐黄变性。由于目前国内还没有涂膜耐黄变性的测试方法，加上一些企业商业化炒作，市场上相当多的以芳香族多异氰酸酯为固化剂的木器涂料也标识为耐黄变产品，甚至标识为不黄变产品，使消费者无所适从。本文介绍了木器涂料黄变的原因、耐黄变性试验方案、试验结果以及结果分析等。

1 黄变原因

导致木器涂装后黄变因素有多种，聚氨酯涂料如采用芳香族固化剂，其涂层在紫外线作用下，分子中氨基键容易破坏分解，生成胺，芳胺进一步氧化使分子重排，形成醌式结构或偶氮结构[1]，引起涂层泛黄和变色老化。

木器涂料中如果有含有双键的油类树脂，由于双键氧化后产生发色基团，也会产生黄变。另外木质底材因素也会诱发黄变，如木材中含有的单宁酸和树脂、表面残留的漂白剂等。

2 加速试验条件

2.1 灯 源

本试验方案仅考查涂层的黄变，底材对涂层的影响因素未考虑。室内涂层老化黄变的主要影响因素为太阳光中光波范围290~400nm的紫外光，这部分光的光能强，对涂层的破坏作用最大。因此本方案采用国外普遍采用的紫外加速老化的国际标准ISO 11507:1997《色漆和清漆—涂层的人工气候老化—暴露于荧光紫外线和水中》的试验方法。

2.2 试验仪器及其试验参数

仪器采用美国Q-Panel Lab Products公司荧光紫外老化机，试验参数根据ISO 4892—3:1994《塑料—实验

室光源暴露方法—第 3 部分：荧光 UV 灯》中 5.1.1 的规定光源采用能较好模拟室内老化条件的 UVA (340) 灯 [2]、黑板温度为 (60 ± 3) 、辐照度为 0.68 W/m^2 、干相（无凝露）。从理论上讲，涂层黄变应测量其 Δb_3 值，但是室内涂层的黄变和变色等都会影响涂层的装饰性，所以用色差仪测量颜色变化 (ΔE_3) 来表示最后结果更为合适。

2.3 试验底材的选择

为了尽量减少底材对试验结果的影响，应选择变色程度最小的底材。为此进行了底材筛选试验，选择了 3 种不同品牌的白色外用有釉瓷质砖，在 UVA (340) 灯下连续光照 168 h，颜色变化 (ΔE_3) 分别为 1.2、1.0、0.3。所以本试验用底材采用经 UVA(340) 灯照射 168 h 后 ΔE_3 不大于 0.15 的白色外用有釉瓷质砖。

2.4 制板条件

经过大量试验，总结出能适合绝大多数涂料品种的制板条件，详见表 1。

表 1 制板条件

| 涂料品种 | 底材尺寸/mm | 清漆 | | 色漆 | |
|-------|---------|--|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| | | 刷涂量(第 1 道) | 刷涂量(第 2 道) | 刷涂量(第 1 道) | 刷涂量(第 2 道) |
| 溶剂型涂料 | 95 × 45 | $(0.40 \pm 0.05) \text{ g}$ | $(0.40 \pm 0.05) \text{ g}$ | $(0.45 \pm 0.05) \text{ g}$ | $(0.45 \pm 0.05) \text{ g}$ |
| 水性涂料 | | 第 1 道刷涂量 $(0.35 \pm 0.05) \text{ g}$ ，第 2 道刷涂量 $(0.45 \pm 0.05) \text{ g}$ | | | |

注：每道间隔 24 h，试板养护期为 7 d。

3 试验及结果

3.1 加速试验

本试验选取了具有一定规模的涂料生产企业生产的溶剂型木器涂料和水性木器涂料作为试验样品。溶剂型木器涂料主流品为聚酯聚氨酯涂料，占溶剂型木器涂料的 90% 以上，本试验收集到的溶剂型木器涂料均为聚酯聚氨酯类。溶剂型涂料样品中，1# ~ 12# 样品标称为耐黄变，13# ~ 17# 样品为普通样品。溶剂型木器涂料耐黄变性试验数据见表 2。水性木器涂料耐黄变性试验数据见表 3。

表 2 溶剂型木器涂料耐黄变性试验结果

| 样品 | 耐黄变性(ΔE^*) | | | | | | | | | |
|-----|----------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 24 h | 48 h | 72 h | 96 h | 120 h | 144 h | 168 h | 192 h | 216 h | 240 h |
| 1* | 2.6 | 4.5 | 5.6 | 7.6 | | | | | | |
| 2* | 2.2 | 3.2 | 3.8 | 4.2 | 5.3 | 5.9 | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0 |
| 3* | 0.2 | 0.4 | 0.4 | 0.6 | 0.7 | 0.7 | 1.2 | 1.3 | 1.6 | 1.9 |
| 4* | 2.3 | 3.0 | 3.1 | 4.4 | 5.4 | 5.6 | 6.0 | 6.1 | 6.1 | 6.1 |
| 5* | 18.4 | | | | | | | | | |
| 6* | 3.2 | 6.9 | | | | | | | | |
| 7* | 3.5 | 8.5 | | | | | | | | |
| 8* | 20.3 | | | | | | | | | |
| 9* | 1.1 | 2.4 | 2.6 | 2.8 | 4.0 | 4.3 | 4.7 | 4.8 | 5.6 | 7.1 |
| 10* | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.8 | 0.8 | 0.9 | 0.9 | 0.8 | 0.9 | 1.6 |
| 11* | 0.5 | 0.7 | 0.7 | 0.8 | 1.1 | 1.3 | 1.2 | 1.8 | 1.9 | 2.2 |
| 12* | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.5 | 1.6 | 1.6 | 2.1 | 2.1 | 2.1 | 2.3 |
| 13* | 18.0 | 24.1 | 27.4 | | | | | | | |
| 14* | 31.1 | 35.3 | 39.0 | | | | | | | |
| 15* | 15.1 | 18.1 | 22.5 | | | | | | | |
| 16* | 9.5 | 12.7 | 13.5 | | | | | | | |
| 17* | 33.3 | 32.7 | 42.5 | | | | | | | |

注:9*~12*样品为白色色漆;2*,4*,9*样品固化剂为TDI/HDI混合型;3*,10*,11*,12*样品固化剂为HDI型。

3.2 加速试验与自然曝晒试验的比较

另选 6 个样品 (水性和溶剂型木器涂料各 3 个) 进行窗玻璃下自然曝晒与仪器加速老化比对试验, 结果见图 1。窗玻璃下自然曝晒地点为本院物化楼 3 楼朝南房间窗台, 时间为 2005 年 2—4 月。

比较图 1 中窗玻璃下自然曝晒试验结果和仪器试验结果两种曲线趋势, 可以看出两者基本一致。说明仪器加速老化试验结果能反映木器涂料的实际耐黄变性, 本试验方法是较可行的方案。

4 结果与讨论

4.1 试验时间的确定

试验时间超过 168 h 后大部分样品色差值基本不变, 因此建议耐黄变试验时间定为 168 h。

表 3 水性木器涂料耐黄变性试验结果

| 样品 | 耐黄变性(ΔE^*) | | | | | | | | | |
|-----|----------------------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 24 h | 48 h | 72 h | 96 h | 120 h | 144 h | 168 h | 192 h | 216 h | 240 h |
| 1* | 1.4 | 1.5 | 1.7 | 1.7 | 1.7 | 1.8 | 1.7 | 1.7 | 1.8 | 1.8 |
| 2* | 1.5 | 6.8 | 8.4 | | | | | | | |
| 3* | 1.3 | 1.5 | 1.5 | 1.4 | 1.4 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 4* | 1.3 | 1.6 | 1.8 | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.8 | 2.7 | 2.8 | 2.8 |
| 5* | 13.7 | 19.7 | 22.2 | | | | | | | |
| 6* | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.4 | 1.9 | 2.0 | 2.1 | 1.6 | 1.6 | 1.6 |
| 7* | 0.6 | 0.6 | 0.7 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.2 | 1.4 | 1.4 | 1.7 |
| 8* | 0.5 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 1.5 | 1.7 | 2.1 | 3.2 |
| 9* | 2.6 | 4.3 | 4.4 | 7.4 | | | | | | |
| 10* | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 1.3 | 1.3 | 1.3 | 1.4 |
| 11* | 0.2 | 0.5 | 0.5 | 0.6 | 0.6 | 0.6 | 0.9 | 0.9 | 0.9 | 1.0 |
| 12* | 1.1 | 3.5 | 5.0 | 6.0 | 7.6 | | | | | |

注:7*~12*为白色色漆;2*,5*,9*,12*所用原料为芳香族类,其余样品为丙烯酸酯类或脂肪族多异氰酸酯类。

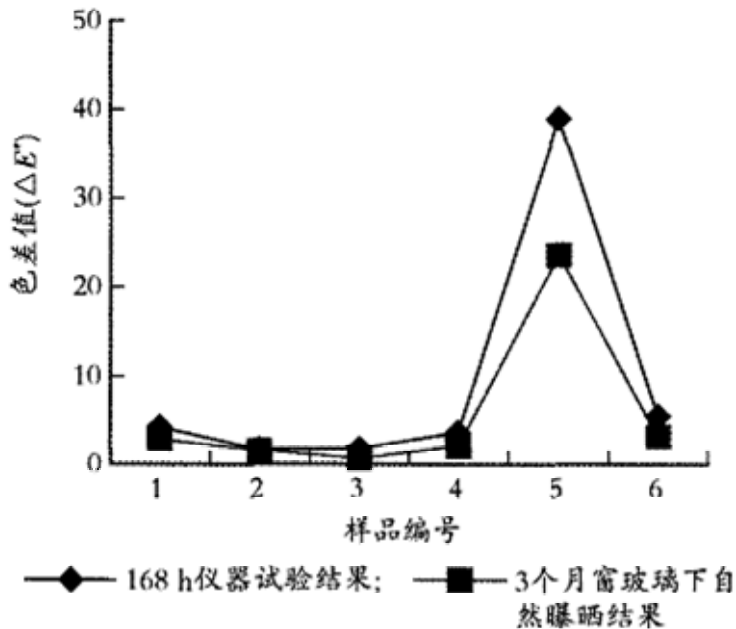


图 1 窗玻璃下自然曝晒与仪器加速老化对比结果

4.2 数据分析

溶剂型聚氨酯木器涂料中标明耐黄变的样品有 5 个样品 (表 2 中 1#、5#、6#、7#、8#) 很快明显黄变 (色差值 > 6.0), 说明其中有一些标明“耐黄变”样品并不是货真价实的产品, 没有耐黄变功能。采用 TD I/HD I 混合型固化剂 (表 2 中 2#、4#、9#) 的样品色差值在 4.7 ~ 6.0 之间 (168 h), 采用 HD I 型固化剂的样品 (表 2 中 3#、10#、11#、12#) 色差值在 0.9 ~ 2.1 之间 (168 h)。所用原料为芳香族类 (2#、5#、9#、12#) 的水性木器涂料样品的 ΔE_3 均 > 6.0 , 其余非芳香族类的样品的 ΔE_3 在 0.9 ~ 2.8 之间 (168 h)。

根据以上试验数据可排出不同品种的木器涂料耐黄变性顺序: 非芳香族类水性 = 固化剂为 HD I 型的溶剂型 $>$ 固化剂为 TD I/HD I 混合型的溶剂型 $>$ 芳香族类水性或溶剂型。由于耐黄变性与固化剂合成工艺也有较大关系, 市场中还有部分产品可能会添加紫外线吸收剂, 本试验收集样品品种有限, 不能代表全部产品, 因此色差值和固化剂类型对应关系仅供参考, 建议选用耐黄变产品时以色差值为依据。

4.3 木器涂料的耐黄变色差值等级

国家标准 GB/T 1766—1995 中对变色等级评定有以下规定: 目测为“无变色”时, 对应的色差值 ≤ 1.5 ; 目测为“很轻微变色”时, 其对应的色差值范围 1.6 ~ 3.0; 目测为“轻微变色”时, 其对应的色差值范围 3.1 ~ 6.0; 目测为“明显变色”时, 其对应的色差值范围 6.1 ~ 9.0。

确定色差值等级时建议参考以上规定, 同时我们认为也应考虑实际使用情况: 对用于木质底材变色较明显的清漆 (含透明色漆), 木质底材变色可以掩盖部分涂层黄变, 采用色差值范围为 3.1 ~ 6.0 的产品, 基本可以满足耐黄变要求。对于色漆和用于变色较浅的木质底材的清漆, 如用色差值范围为 3.1 ~ 6.0 的产品, 其黄变将会明显影响涂层的装饰性, 所以建议采用色差值范围为 ≤ 3.0 的产品。

5 结语

本耐黄变试验采用国际通行的紫外加速老化的试验方法, 并根据室内用木器涂料的实际使用情况规定了仪器

参数和试验用底材等。从试验结果来看可以明显区分溶剂型聚氨酯涂料和水性木器涂料的耐黄变性能，是目前较可行的测试方法。其他树脂类型或加紫外线吸收剂的耐黄变涂料也可参考本试验方案。