

绢云母和硅烷偶联剂 KH550 对聚氨酯/ $\text{Al-Sm}_2\text{O}_3$ 复合涂层耐盐水性能的影响

赵运林, 张伟钢

(滁州学院, 安徽 滁州 239000)

摘要: **目的** 提高聚氨酯 (PU) / $\text{Al-Sm}_2\text{O}_3$ 复合涂层的耐盐水性能。**方法** 以绢云母和硅烷偶联剂 KH550 改性 PU/ $\text{Al-Sm}_2\text{O}_3$ 复合涂层, 系统研究改性前后涂层的微结构、红外发射率、近红外反射率及力学性能经盐水腐蚀后的变化规律, 并对其成因进行分析探讨。**结果** 经绢云母和 KH550 改性后的涂层与改性前的涂层相比, 其微结构在腐蚀前后几乎保持不变, 经盐水腐蚀相同时间时, 改性涂层具有更低的 $1.06\ \mu\text{m}$ 近红外反射率, 更优异的力学性能。改性涂层经盐水腐蚀 10 d 后, 其硬度、附着力和耐冲击强度仍可保持在 3H、1 级和 50 kg·cm。**结论** 绢云母和 KH550 改性可明显提高 PU/ $\text{Al-Sm}_2\text{O}_3$ 复合涂层的近红外低反射性能及力学性能对盐水腐蚀的稳定性。

关键词: 复合涂层; 绢云母; 硅烷偶联剂; 红外发射率; 近红外反射率; 力学性能

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)05-0094-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.05.016

Effects of Sericite and Silane Coupling Agent KH550 on Saline Water Resistance of Polyurethane/ $\text{Al-Sm}_2\text{O}_3$ Composite Coatings

ZHAO Yun-lin, ZHANG Wei-gang

(Chuzhou University, Chuzhou 239000, China)

ABSTRACT: The work aims to improve saline water resistance of polyurethane(PU)/ $\text{Al-Sm}_2\text{O}_3$ composite coatings. PU/ $\text{Al-Sm}_2\text{O}_3$ composite coatings were modified with sericite and silane coupling agent KH550, and varying patterns of microstructure, infrared emissivity, near-infrared reflectivity and mechanical properties of the coatings before and after modification were systematically investigated, then the causes were analyzed and discussed. Compared with the unmodified coatings, microstructure of the modified sericite and KH550 coatings was almost unchanged after corrosion, and the modified coatings had lower near-infrared reflectivity of $1.06\ \mu\text{m}$ and better mechanical properties under the same corrosion conditions of saline water. Hardness, adhesion strength and impact strength of the modified coatings were maintained at 3H, grade 1 and 50 kg·cm 10 days after saline water corrosion. Sericite and KH550 modification can improve the stability of low near-infrared reflection property

收稿日期: 2016-12-19; 修订日期: 2017-03-27

Received: 2016-12-19; Revised: 2017-03-27

基金项目: 安徽省高校自然科学研究重点项目 (KJ2016A535); 国家级大学生创新训练计划项目 (201610377021); 安徽省大学生创新训练计划项目 (201610377055); 滁州学院大学生创新训练计划项目 (2016CXXL063)

Fund: Supported by the University Natural Science Research Key Project of Anhui Province (KJ2016A535), National University Student Innovation Training Program Project(201610377021), Anhui Province University Student Innovation Training Program Project (201610377055), Chuzhou University Student Innovation Training Program Project(2016CXXL063)

通讯作者: 张伟钢 (1982—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为特种功能涂层。

Corresponding author: ZHANG Wei-gang(1982—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: special functional coating.

and mechanical properties of PU/Al-Sm₂O₃ composite coatings to saline water corrosion.

KEY WORDS: composite coatings; sericite; silane coupling agent; infrared emissivity; near-infrared reflectivity; mechanical properties

近年来,随着红外热成像技术、激光探测与制导技术的迅猛发展,对战机及导弹等武器装备的战地生存及战斗力的发挥构成了极大的威胁。鉴于此,单一的红外隐身或激光隐身材料,已无法满足武器装备对多频段兼容隐身的需求。因此,可实现各类武器装备多频段兼容隐身的红外与激光兼容隐身材料受到了众多学者的广泛关注^[1-4]。

实现红外与激光兼容隐身的主要技术措施是,在目标表面涂覆由树脂基体和功能填料所组成的近红外低反射与 8~14 μm 低发射率兼容涂层,其在工程应用中具有制备工艺简单、施工方便、对目标外形结构不敏感等优点。研究表明,Al 粉具有较高的导电性,发射率低,同时又比 Au、Ag、Cu 等金属便宜,因此常被用作低红外发射率涂层的功能颜料^[5-7]。Sm₂O₃ 作为一种稀土氧化物,由于 Sm³⁺ 特殊的能级结构,使其可在近红外波段产生强吸收峰,有望用于 1.06 μm 近红外吸收剂^[8-9]。鉴于此,以 Al 粉和 Sm₂O₃ 为复合颜料制备的树脂基复合涂层,可在具备低红外发射率的同时,具备近红外低反射性能,实现金属/树脂复合涂层低红外发射率与近红外低反射性能的兼容。本课题组前期研究表明,以 Al 粉和 Sm₂O₃ 为复合颜料、聚氨酯(PU)为粘合剂所制备的 PU/Al-Sm₂O₃ 复合涂层,具备良好的近红外低反射与 8~14 μm 低发射率兼容性能,可用于红外与激光兼容隐身涂层^[10]。

然而与发射率高、近红外反射率高的传统防护涂层相比,PU/Al-Sm₂O₃ 复合涂层在耐盐水性方面遇到了新的瓶颈。涂层在含盐水的海洋环境下,不可避免地随时间出现粉化、起泡、龟裂和剥落等缺陷,从而影响涂层的功能特性及硬度、附着力、耐冲击强度等力学性能。因此,如何提升 PU/Al-Sm₂O₃ 复合涂层的耐盐水性,是此类涂层在工程应用中必须要解决的问题。目前,有关近红外低反射与 8~14 μm 低发射率兼容涂层耐盐水性质的研究还未见报道,因此开展此项研究对此类涂层实现在海洋环境下的工程应用具有重要的现实意义。

本文以绢云母和硅烷偶联剂 KH550 为界面改性剂来改性 PU/Al-Sm₂O₃ 复合涂层,以提升复合涂层中填料与树脂基体、基板与树脂基体间的界面结合强度,从而提高涂层的耐盐水性^[11-14]。重点研究绢云母和 KH550 对 PU/Al-Sm₂O₃ 复合涂层耐盐水性质的影响规律,主要探究绢云母和 KH550 添加前后,

涂层经盐水腐蚀后红外发射率、近红外低反射性能、力学性质的变化规律。

1 试验

1.1 涂层的制备及盐水处理

Al 粉(片状,粒径为 20~30 μm)、Sm₂O₃ 粉体(纯度为 99.9%)、硅烷偶联剂 KH550(分析纯)、PU(液态,固含量为 70%)均购自南京斯帝尔涂料有限公司,绢云母(工业级)购自滁州格锐矿业有限公司。所有样品均直接使用,未经预处理。

采用马口铁板(12 cm×5 cm,厚度为 0.28 mm)作为基板,制备涂层前,首先进行基板预处理:砂纸打磨→水洗→化学涂油→水洗→烘干备用。随后将 PU、Al 粉及 Sm₂O₃ 按质量比为 6:2:2 进行混合,绢云母添加量为上述填料和树脂基体总质量的 2%,KH550 添加量为上述填料总质量的 3%,再添加适量稀释剂调节黏度,搅拌后超声振荡 10 min。最后采用喷涂法将涂料涂覆于基板上,在 50 ℃下烘烤 24 h 后进行耐盐水性分析。通过控制涂料用量来控制涂层厚度为 50~60 μm。

将制备好的涂层在 3.5%NaCl 溶液中腐蚀处理不同时间,考察不同时间对涂层微结构、红外发射率、近红外反射率及力学性质的影响规律,并与未经绢云母和硅烷偶联剂复合改性前涂层的性能进行比较分析,探讨相关规律与成因。

1.2 涂层的测试

采用 IR-2 型红外发射率测试仪测定涂层在 8~14 μm 波段的发射率。通过采用携带积分球的 UV-3600 型 UV-VIS-NIR 分光光度计,测试涂层在 800~1200 nm 波段范围内的反射光谱,来分析涂层对近红外光的低反射性能。采用 JSM-6510LV 型扫描电镜观察涂层的形貌及微结构。采用数显磁力测厚仪表征涂层的厚度。按 GB/T 6739—2006 所述的方法评估涂层的硬度,该标准所对应的铅笔硬度可分为 20 个等级:9B—1B—HB—F—1H—9H,其中 9B 硬度最低,9H 硬度最高。采用划格法(ASTM D 3359)评估涂层的附着力,该标准所对应的涂层附着力包含 1—6 个等级,其中 1 级最优,6 级最差。按 GB/T 1732—93 所述的方法,采用 QCJ 冲击强度测试仪评估涂层的耐冲击强度,单位为 kg·cm,其值越高,表明其所对应

的耐冲击强度越强。

2 结果与分析

2.1 涂层的微结构

图 1 为绢云母和硅烷偶联剂 KH550 改性前后两种 PU/Al-Sm₂O₃ 复合涂层经盐水处理前后的 SEM 照片。由图 1 可见, 改性前后, 复合涂层经盐水处理

10 d 后的表面仍然非常规整, 没有出现明显的开裂、起泡等结构缺陷, 表明涂层的微结构对盐水腐蚀的稳定性比较好。另外, 从图 1c 和 1d 可观察到, Sm₂O₃ 颗粒在涂层中的分散较均匀, 这有利于涂层表现出良好的近红外吸收性能。同时, 改性后的涂层由于交联固化密度得到提升, 其表层树脂层厚度略有降低, 这有利于降低涂层对红外线的吸收, 从而降低涂层在 8~14 μm 波段的发射率。

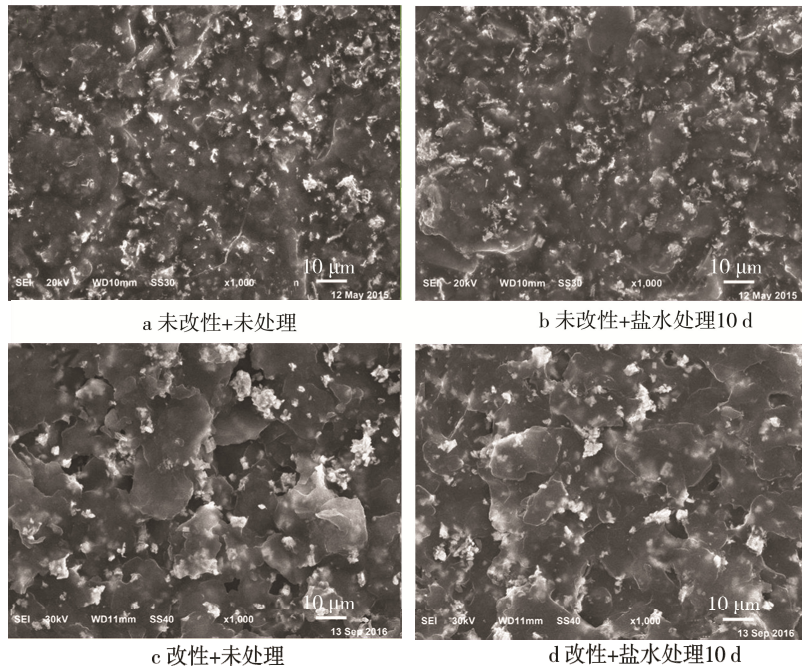


图 1 改性和未改性 PU/Al-Sm₂O₃ 复合涂层经盐水处理前后的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of PU/Al-Sm₂O₃ composite coatings before and after sericite and KH550 modification treated with different times of salt water: a) unmodified+untreated, b) unmodified+salt water for 10 d, c) modified+untreated, d) modified+salt water for 10 d

2.2 涂层的红外发射率

绢云母和 KH550 改性前后两种 PU/Al-Sm₂O₃ 复合涂层经不同时间盐水处理后的红外发射率如表 1 所示。可知经绢云母和 KH550 改性后的涂层, 未经盐水处理和经盐水处理 2 d 后的红外发射率, 明显低于未改性涂层的红外发射率; 经盐水处理 6 d 和 10 d 后的红外发射率, 明显高于未改性涂层的红外发射率。其原因主要在于绢云母是具有层状结构的硅酸盐矿物, 在其表面上具有较多的羟基、硅氧键等极性活性基团, 这些活性基团很容易和聚氨酯胶黏剂中的异氰酸酯基发生交联反应, 从而使涂层固化后具有更高的交联固化密度和规整度, 同时涂层表层树脂层的厚度也较低, 上述结果可使改性涂层在盐水处理早期具有较低的发射率。随着盐水接触时间的增加, 由于改性涂层中引入了强极性的绢云母, 使涂层与盐水的亲和力增加, 这使盐水更容易附着到涂层表面, 并通过涂层中的微孔对涂层中的铝粉进行电化学腐蚀, 使其

表面逐步转化为氯化铝, 最终使涂层颜色加深, 发射率升高^[15]。因此, 在上述改性基础上如何降低改性涂层与盐水的亲和力, 从而杜绝或减缓盐水在改性涂层表面的附着和腐蚀, 是下一步值得重点研究的课题。

表 1 绢云母和 KH550 改性前后 PU/Al-Sm₂O₃ 复合涂层经不同时间盐水处理后的红外发射率

Tab.1 Infrared emissivity of PU/Al-Sm₂O₃ composite coatings before and after sericite and KH550 modification treated with different times of salt water

Time/d	0	2	6	10
Unmodified	0.634	0.625	0.594	0.634
Modified	0.401	0.407	0.869	0.907

2.3 涂层的近红外低反射性能

绢云母和 KH550 改性前后的 PU/Al-Sm₂O₃ 复合涂层经盐水处理不同时间的近红外反射光谱分别如图 2 和图 3 所示。可见改性前后的涂层在 800~1200 nm 波段范围内的反射光谱强度均随时间的延长呈下降

趋势，且改性涂层的下降趋势更明显，这有利于涂层的激光兼容隐身。其原因主要在于，经盐水腐蚀一定时间后，涂层表面粗糙度有所增加，从而强化涂层对近红外光的吸收和散射作用。另外，在同等盐水处理时间下，改性涂层的反射光谱强度明显低于改性前涂层的强度。改性前后的涂层经盐水处理 10 d 后，对 1.06 μm 特殊近红外光的反射率分别为 57.8% 和 42.6%，可见改性涂层的近红外低反射性能对盐水腐蚀具有更好的耐受性。

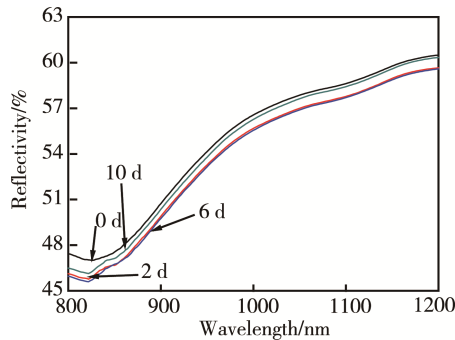


图 2 未改性涂层经盐水处理不同时间的近红外反射光谱
Fig.2 Near-infrared reflection spectra of unmodified coatings treated by salt water for different times

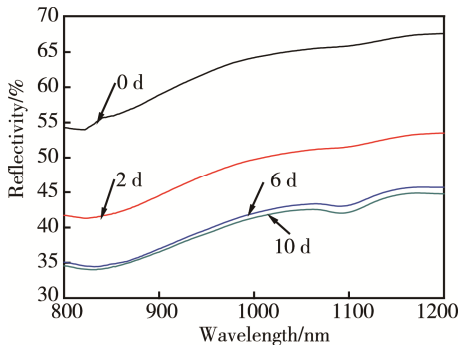


图 3 绢云母和 KH550 改性后 PU/Al-Sm₂O₃ 复合涂层经盐水处理不同时间的近红外反射光谱
Fig.3 Near-infrared reflection spectra of sericite and KH550 modified PU/Al-Sm₂O₃ composite coatings treated by salt water with different times

2.4 涂层的力学性能

改性前后，涂层经盐水处理不同时间的力学性能测试结果如表 2 所示。可知改性前后，涂层的硬度没有变化，都是 3H。而改性前，涂层的附着力和耐冲击强度受盐水腐蚀的影响明显，经盐水处理 10 d 后，分别降为 2 级和 20 kg·cm。经绢云母和 KH550 改性后，涂层的上述力学性能改进非常明显。改性涂层经盐水处理 10 d 后的附着力和耐冲击强度分别保持在 1 级和 50 kg·cm 的最高水平，对盐水腐蚀的耐受性大大增强。其主要原因是硅烷偶联剂 KH550 作为一种常用的涂料改性剂，对改进涂层的内聚力和附着力具有明显的作用；绢云母微粒表面具有较多的活性基

团，可作为树脂基体固化成膜的交联中心，从而提高涂层的交联密度，提升涂层的耐腐蚀性能，进而提高涂层的力学性能对盐水腐蚀的耐受性。

表 2 涂层的力学性能
Tab.2 Mechanical properties of coatings

Time/d		0	2	6	10
Hardness	Unmodified	3H	3H	3H	3H
	Modified	3H	3H	3H	3H
Adhesion strength(Grade)	Unmodified	1	1	2	2
	Modified	1	1	1	1
Impact strength/(kg·cm)	Unmodified	50	40	30	20
	Modified	50	50	50	50

3 结论

绢云母和硅烷偶联剂 KH550 改性有利于提升 PU/Al-Sm₂O₃ 复合涂层的近红外低反射性能、力学性能对盐水腐蚀的耐受性，而红外发射率在短时间腐蚀条件下改进明显。改性涂层经盐水处理 10 d 后，涂层微结构几乎保持不变，对 1.06 μm 近红外光反射率可低至 42.6%，涂层的硬度、附着力和耐冲击强度可分别保持在 3H、1 级和 50 kg·cm。可见，采用绢云母和硅烷偶联剂来复合改性 PU/Al-Sm₂O₃ 复合涂层，可使涂层的力学性能明显增强，近红外反射率明显降低，短时间盐水腐蚀条件下的红外发射率明显降低。

参考文献：

[1] ZHANG W Y, LU C H, NI Y R, et al. Preparation and Characterization of Sm₂O₃/Cu Mosaic Structure with Infrared Absorptive Properties and Low Infrared Emissivity[J]. Materials Letters, 2012, 87: 13—16.

[2] 袁乐, 翁小龙, 卢虎, 等. Al/Cr₂O₃ 复合粉体的制备及红外反射特性研究[J]. 无机材料学报, 2013, 28(5): 545—550.

YUAN Le, WENG Xiao-long, LU Hu, et al. Preparation and Infrared Reflection Performance of Al/Cr₂O₃ Composite Particles[J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(5): 545—550.

[3] 黄芸, 何伟, 许仲梓, 等. 掺铝氧化锌粉末的制备及其性能研究[J]. 功能材料, 2009, 40(3): 494—497.

HUANG Yun, HE Wei, XU Zhong-zhi, et al. Preparation and Properties of Doped-ZAO Powders[J]. Functional Materials, 2009, 40(3): 494—497.

[4] 邢宏龙, 郭文美, 陶启宇, 等. 聚氨酯基红外-激光兼容隐身涂层性能研究[J]. 激光与红外, 2013, 43(7): 761—765.

XING Hong-long, GUO Wen-mei, TAO Qi-yu, et al. Preparation and Properties of Infrared-laser Compatible

- Stealth Coating with Waterborne Polyurethane[J]. *Laser and Infrared*, 2013, 43(7): 761—765.
- [5] HU C, XU G Y, SHEN X M. Preparation and Characterization of Thermal Resistance Polysiloxane/Al Composite coatings with Low Infrared Emissivity[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 486(1/2): 371—375.
- [6] WU G W, YU D M. Preparation and Characterization of a New Low Infrared-emissivity Coating Based on Modified Aluminum[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2013, 76(1): 107—112.
- [7] 张伟钢, 徐国跃, 段凯歌, 等. 聚氨酯/复合金属颜料涂层的制备及红外发射率[J]. *材料研究学报*, 2013, 27(1): 49—52.
- ZHANG Wei-gang, XU Guo-yue, DUAN Kai-ge, et al. Preparation and Infrared Emissivity of Polyurethane/Composite Metal Pigments Coatings[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2013, 27(1): 49—52.
- [8] ZHANG Q T, MENG X F, WANG L X, et al. Preparation and Spectra Properties of BaO-Al₂O₃-P₂O₅-Sm₂O₃ System Protection Glasses[J]. *Journal of Rare Earths*, 2006, 24(1): 207—210.
- [9] 张伟钢, 徐国跃, 薛连海. 聚氨酯/Sm₂O₃复合涂层的制备及近红外吸收性能研究[J]. *红外技术*, 2016, 38(2): 102—106.
- ZHANG Wei-gang, XU Guo-yue, XUE Lian-hai. Preparation and Near-infrared Absorption Properties of Polyurethane/Sm₂O₃ Composite Coatings[J]. *Infrared Technology*, 2016, 38(2): 102—106.
- [10] 张伟钢, 徐国跃, 乔加亮, 等. Al-Sm₂O₃/聚氨酯复合涂层的近红外低反射与 8~14 μm 低发射率性能[J]. *复合材料学报*, 2014, 31(2): 436—440.
- ZHANG Wei-gang, XU Guo-yue, QIAO Jia-liang, et al. Low Emissivity at 8~14 μm and Low Near-infrared Reflective Properties of Al-Sm₂O₃/Polyurethane Composite Coatings[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2014, 31(2): 436—440.
- [11] 高延敏, 王晓艳, 宋东坡, 等. 绢云母表面改性及其对环氧涂料防腐性能的影响[J]. *江苏科技大学学报(自然科学版)*, 2010, 24(3): 255—258.
- GAO Yan-min, WANG Xiao-yan, SONG Dong-po, et al. Surface Modification of Sericite and Its Impact on the Anti-corrosion Property of Epoxy Coating[J]. *Journal of Jiangsu University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2010, 24(3): 255—258.
- [12] 刘福杰, 齐育红, 张占平. 固化剂和硅烷偶联剂对有机硅涂层性能的影响[J]. *中国表面工程*, 2014, 27(1): 114—119.
- LIU Fu-jie, QI Yu-hong, ZHANG Zhan-ping. Influence of Curing Agent and Silane Coupling Agent on the Properties of Silicone Coatings[J]. *China Surface Engineering*, 2014, 27(1): 114—119.
- [13] 李恒, 李澄, 王加余, 等. 硅烷偶联剂 KH550 对正硅酸乙酯杂化涂层抗腐蚀性能的影响[J]. *腐蚀科学与防护技术*, 2011, 23(1): 49—52.
- LI Heng, LI Cheng, WANG Jia-yu, et al. Effect of a Silane Coupling Agent on Corrosion Performance of Tetraethoxysilane Hybrid Coating[J]. *Corrosion Science and Protection Technology*, 2011, 23(1): 49—52.
- [14] 闫小星, 毛卫国, 吴燕, 等. 硅烷偶联剂改性对水性 UV 固化木器涂料性能的影响[J]. *家具*, 2013, 34(6): 29—32.
- YAN Xiao-xing, MAO Wei-guo, WU Yan, et al. Performance of Waterborne UV-curable Wood Coatings Modified by Silane Coupling Agent[J]. *Furniture*, 2013, 34(6): 29—32.
- [15] YAN X X, XU G Y. Lifetime Prediction of Low Infrared Emissivity Coatings in 3 wt% NaCl Solution[J]. *Measurement*, 2011, 44(8): 1448—1452.