

3-氨丙基三乙氧基硅烷对聚氨酯/Al-Sm₂O₃复合涂层自然老化性能的影响

张伟钢^{a*} 徐国跃^b 薛连海^a 陈亚西^a

(^a滁州学院材料与化学工程学院 安徽 滁州 239000; ^b南京航空航天大学材料科学与技术学院 南京 211106)

摘 要 通过硅烷偶联剂 3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)改性聚氨酯(PU)/Al-Sm₂O₃复合涂层,从功能特性和力学性能角度系统研究了改性前后涂层自然老化性能的变化规律。结果表明,改性后PU/Al-Sm₂O₃复合涂层的红外发射率对自然老化的稳定性得到明显增强,在同等条件下改性后的涂层发射率要明显低于未改性的涂层发射率。改性后涂层表面的Sm₂O₃颗粒分散更加均匀,对近红外光的吸收强度有所增强,从而使改性后涂层对 1.06 μm 近红外光的反射率要明显低于未改性涂层。改性前后涂层的硬度对自然老化具有良好的稳定性,其硬度可保持在3 H;未改性涂层的附着力和耐冲击强度受自然老化影响明显,但改性后涂层的附着力和耐冲击强度得到明显加强,经自然老化 4 个月后仍然可保持在 1 级和 50 kg·cm。

关键词 复合涂层;红外发射率;近红外反射率;自然老化性能;力学性能

中图分类号:O647; TN213

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)04-0430-06

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.04.160260

近红外低反射与 8~14 μm 低发射率兼容材料是目前公认的有望实现飞行器等目标 8~14 μm 红外与 1.06 μm 激光兼容隐身的特种功能材料^[1-4]。现已报道了核壳结构材料^[5]、掺杂复合介质材料^[6]、复合涂层材料^[7-8]及光子晶体^[9]等多种类型的近红外低反射与 8~14 μm 低发射率兼容材料。其中复合涂层材料具有制备工艺简单、成本低、使用不受目标外形结构影响等突出优点,有望实现在各类飞行器上的大规模工程化应用。然而,在飞行器等目标上使用的涂层必须要具备良好的自然老化性能,因为各类飞行器在贮存、训练和作战过程中均会受到自然界中各种介质的老化腐蚀,从而对表面红外与激光兼容隐身涂层的综合性能产生明显影响,甚至会使表面涂层的功能特性失效。因此,开展飞行器表面功能涂层的自然老化性能研究对于提高飞行器用红外与激光兼容隐身涂层的综合性能就显得尤为迫切。然而,目前有关近红外低反射与 8~14 μm 低发射率兼容复合涂层的自然老化性能鲜有报道^[10],因此开展此类特种功能涂层的自然老化性能研究,对于提高红外与激光兼容隐身涂层材料的综合性能具有重要的现实意义。

自然界中各种介质对飞行器表面功能涂层综合性能的破坏主要是由于涂层中超过 40% 以上的填料高填充容积比导致的树脂基体与填料、树脂基体与基板间的界面相容性较差、结合强度较低所引起的^[11-13]。因此,在 40% 以上的填料高填充容积比前提下,通过采用一定的技术手段强化树脂基体与填料、树脂基体与基板间的界面相容性和结合强度是提高此类功能涂层自然老化性能的最佳途径。

硅烷偶联剂 3-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)的分子结构具有特殊的两亲性特征:一端是 Si(OC₂H₅)₃,经水解后可转变为 Si—OH,从而使其能在各种无机材料表面发生吸附或化学键合;另一端是与树脂基体有较强亲和力的活性官能团氨基。因此,采用 KH550 改性树脂基复合涂层可明显提高涂层中树脂基体与填料、树脂基体与基板间的界面相容性与结合强度,从而提高涂层的耐腐蚀性能和力学性能^[14-16]。鉴于此,本文采用硅烷偶联剂 KH550 对 PU/Al-Sm₂O₃ 复合涂层进行界面改性,并从功能特性

2016-06-21 收稿,2016-08-16 修回,2016-09-05 接受

国家自然科学基金资助项目(51173079);安徽省高校自然科学研究重点资助项目(KJ2016A535);滁州学院科研资助项目(2015PY02);滁州学院科研启动基金资助项目(2015qdl5)

通讯联系人:张伟钢,讲师;Tel:0550-3511055;E-mail:abczwg15@163.com;研究方向:特种功能涂层材料

和力学性能角度系统研究了改性前后涂层自然老化性能的变化规律。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

粘合剂为聚氨酯(PU,液态,固含量(质量分数)为70%);颜料为Al粉(片状,粒径为20~30 μm,固含量(质量分数)为67%);Sm₂O₃颗粒(粒径为100~500 nm,纯度≥99.9%);硅烷偶联剂为KH550(分析纯),以上原料均购自南京斯帝尔涂料有限公司。

UV-3600型UV-VIS-NIR分光光度计(日本岛津公司);IR-2型红外发射率测试仪(上海望加光电技术有限公司);JSM-6510 LV型扫描电子显微镜(日本电子株式会社);QHQ型台式漆膜铅笔划痕硬度仪、QCJ-50型漆膜冲击器、QFH漆膜划格仪(天津精科联材料试验机有限公司)。

1.2 涂层制备

采用马口铁板(120 mm×50 mm×0.3 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→化学除油→水洗→烘干备用。随后按照 $m(\text{PU}):m(\text{Al粉}):m(\text{Sm}_2\text{O}_3)=6:2:2$ 的比例进行涂料混合,其中,KH550的添加量为上述填料总质量的3%^[17],添加适量稀释剂调节粘度,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℃下烘干24 h后,将涂层置于室外经受日晒雨淋以进行自然老化性能分析。通过控制涂料用量来控制涂层厚度在50~60 μm。

1.3 性能测试

采用携带积分球分光光度计测试涂层在800~1200 nm波长范围内的反射光谱。采用红外发射率测试仪测定涂层在8~14 μm波段的发射率。采用扫描电子显微镜观察涂层的形貌及微结构。按GB/T 6739-2006方法评估涂层的硬度,用硬度逐步递增的铅笔以45°划过涂层表面,随后观察涂层表面的完好程度,直至涂层表面出现压痕、擦伤、刮破为止,对应铅笔的上一铅笔的硬度即为所测试涂层的硬度,该标准所用铅笔硬度可分为如下20个等级:9B~1B~HB~F~1H~9H。按GB 1720-79方法采用QFZII附着力画圈测试仪评估涂层的附着力,按圆滚线划痕范围内的涂层完好程度进行评级,该标准将涂层附着力分为1~7个等级,1级最优,7级最差。按GB/T 1732-93方法采用QCJ冲击强度测试仪评估涂层的耐冲击强度,让1 kg的重锤从不同高度(最高为50 cm)落下,砸在涂层上,通过判断涂层是否完好来确定涂层的最强耐冲击高度,最后用落锤高度与重锤质量的乘积表示涂层的耐冲击强度,单位为kg·cm。

2 结果与讨论

2.1 涂层的微结构

图1所示为KH550改性前后PU/Al-Sm₂O₃复合涂层经不同时间自然老化后的SEM照片。可见,经KH550改性后,涂层表面的规整度和致密度由于涂层中树脂基体与填料间的相容性及界面结合强度增强而有所增加,上述变化有利于增强涂层对8~14 μm红外光的反射率,从而在一定程度上降低涂层的发射率;同时也有利于阻止自然界中的各种介质向涂层内部的渗透腐蚀,可使涂层的自然老化性能得到提高。同时,由于KH550的低表面能性质及硅烷链的柔韧性可使涂料中填料颗粒的分散性较好,从而使改性后涂层中Sm₂O₃颗粒的分散均匀性有所提高,这有利于强化涂层对1.06 μm特殊近红外光的吸收性能,从而增强涂层的激光兼容隐身性能。另外,还可以清楚的看到经自然老化4个月后,未改性和改性后涂层的表面均吸附上了一定数量的灰尘而使表面粗糙度略有增加,这可能会对涂层的红外发射率性能造成一定负面影响。因此,通过降低涂层表面能和调整亲水亲油特性而使涂层减少对灰尘的吸附同时可使涂层表面具有自清洁功能是日后值得研究的一个方向。

2.2 涂层的红外发射率与近红外反射性能

图2所示为KH550改性前后PU/Al-Sm₂O₃复合涂层经不同时间自然老化后的近红外反射光谱。可

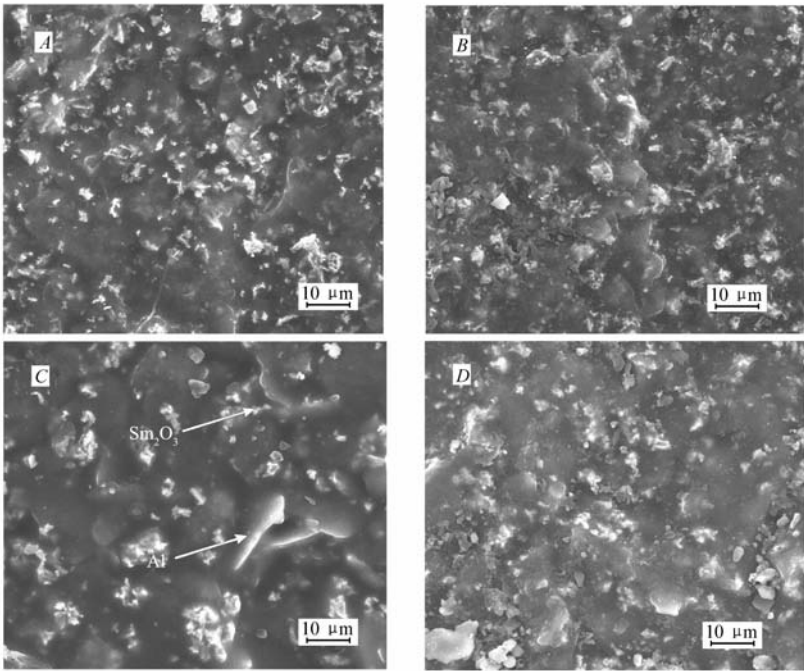


图 1 KH550 改性前后 PU/Al-Sm₂O₃ 复合涂层经不同时间自然老化后的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of PU/Al-Sm₂O₃ composite coatings before and after KH550 modification treated with different times of natural aging

A. Unmodified PU/Al-Sm₂O₃ composite coatings without natural aging; B. Unmodified PU/Al-Sm₂O₃ composite coatings natural aging for 4 months; C. KH550 modified PU/Al-Sm₂O₃ composite coatings without natural aging; D. KH550 modified PU/Al-Sm₂O₃ composite coatings natural aging for 4 months

见改性前后涂层在 800 ~ 1200 nm 波段范围内的反射光谱强度均随自然老化时间的延长而有所降低,相应的涂层对 1.06 μm 近红外光的反射率如表 1 所示,其变化规律与反射光谱强度变化规律一致,这有利于增强涂层的激光兼容隐身性能。其原因主要在于涂层经长时间自然老化后表面由于吸附了一定数量的灰尘而使涂层表面粗糙度有所增加,导致涂层对入射近红外光的吸收和散射作用有所增强,从而使涂层对近红外光的反射强度有所降低。另外,KH550 改性后的涂层对 1.06 μm 近红外光的反射率在同等条件下要明显低于改性前的涂层,其原因主要在于 KH550 改性后涂层的Sm₂O₃颗粒分散更加均匀,对近

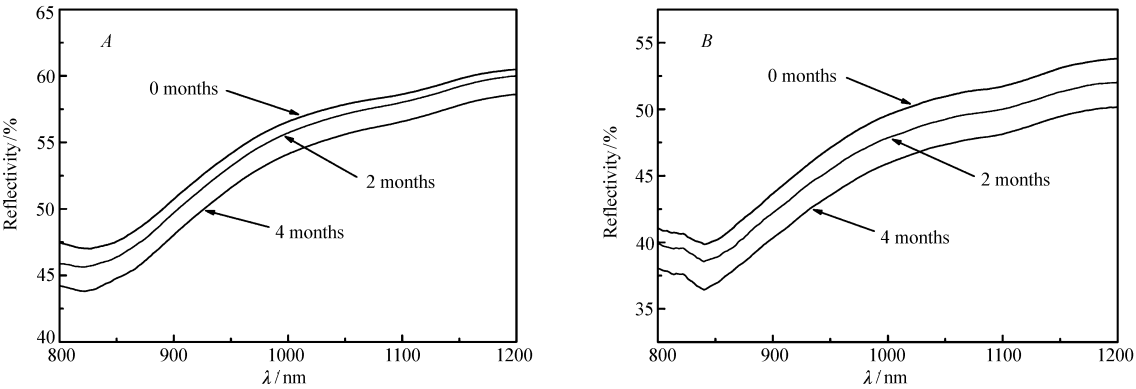


图 2 KH550 改性前后 PU/Al-Sm₂O₃ 复合涂层经不同时间自然老化后的近红外反射光谱

Fig. 2 Near-infrared reflection spectra of PU/Al-Sm₂O₃ composite coatings before and after KH550 modification treated with different times of natural aging

A. Unmodified PU/Al-Sm₂O₃ composite coatings; B. KH550 modified PU/Al-Sm₂O₃ composite coatings

红外光的吸收强度有所增强,从而使涂层对 1.06 μm 近红外光的反射率明显降低。

表1 KH550 改性前后复合涂层经不同时间自然老化后对 1.06 μm 近红外光的反射率
Table 1 The reflectivity at 1.06 μm of PU/Al-Sm₂O₃ composite coatings
before and after KH550 modification treated with different times of natural aging

Time/month		0	2	4
Reflectivity/%	Unmodified	58.0	57.3	55.8
	Modified	51.2	49.5	47.5

KH550 改性前后 PU/Al-Sm₂O₃复合涂层经不同时间自然老化后的红外发射率如表 2 所示。可见涂层在 KH550 改性前其发射率随自然老化时间的延长而明显增大,可从 0.634 增大到 0.733,而经 KH550 改性后涂层的发射率受自然老化时间的影响较为有限,处理 2 个月后发射率仅从 0.632 增大到 0.662,随后便趋于稳定;另外,经 KH550 改性后涂层的发射率在同等条件下要明显低于改性前涂层。其原因主要在于涂层经 KH550 改性后树脂基体和填料间的相容性及界面结合强度增大,促使涂层表面规整度和致密度有所提高,从而使涂层的发射率在同等条件下有所降低,同时涂层致密度的提高使涂层对各种自然介质腐蚀的稳定性得到加强,从而使改性后涂层的发射率对自然老化的稳定性也得到了明显提高。

表2 KH550 改性前后 PU/Al-Sm₂O₃复合涂层经不同时间自然老化后的红外发射率
Table 2 Infrared emissivity of PU/Al-Sm₂O₃ composite coatings
before and after KH550 modification treated with different times of natural aging

Time/month		0	2	4
Emissivity/%	Unmodified	0.634	0.702	0.733
	Modified	0.632	0.662	0.661

2.3 涂层的力学性能

KH550 改性前后 PU/Al-Sm₂O₃复合涂层经不同时间自然老化后的力学性能如表 3 所示。可见涂层的硬度对自然老化具有良好的稳定性,经 KH550 改性前后其硬度可保持在 3 H,可完全满足实际工程应用要求。但改性前涂层的附着力和耐冲击强度受自然老化影响明显,经 2 个月处理后其附着力可从 1 级降低为 2 级,而耐冲击强度可从 50 kg·cm 降低至 20 kg·cm,已无法满足实际工程应用要求。经 KH550 改性后涂层中树脂基体与填料、树脂基体与基板间的结合强度增加,从而使涂层的附着力和耐冲击强度对自然老化的稳定性得到了明显增强,经自然老化 4 个月后涂层的附着力和耐冲击强度没有任何改变,仍然可保持在 1 级和 50 kg·cm 的高水平,完全可满足实际工程应用要求。

表3 KH550 改性前后 PU/Al-Sm₂O₃复合涂层经不同时间自然老化后的力学性能
Table 3 Mechanical properties of PU/Al-Sm₂O₃ composite coatings
before and after KH550 modification treated with different times of natural aging

Time/month	Hardness/H		Adhesion strength/grade		Impact strength/(kg·cm)	
	Unmodified	Modified	Unmodified	Modified	Unmodified	Modified
0	3	3	1	1	50	50
2	3	3	2	1	20	50
4	3	3	2	1	15	50

3 结 论

通过硅烷偶联剂 KH550 对涂层界面结构的改性,可提高涂层中树脂基体与填料、树脂基体与基板间的界面结合强度,从而可提高涂层的自然老化性能。经 KH550 改性后PU/Al-Sm₂O₃复合涂层的红外发射率及对 1.06 μm 近红外光的反射率均明显降低。改性前后涂层的硬度对自然老化具有良好的稳定性,其硬度可保持在 3 H。改性前涂层的附着力和耐冲击强度受自然老化影响明显,但经 KH550 改性后

涂层的附着力和耐冲击强度得到明显加强,经自然老化4个月后仍然可保持在1级和50 kg·cm。本文的研究结果对PU/Al-Sm₂O₃复合涂层在各类飞行器上的工程应用具有重要的现实意义。

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]. *Mater Lett*, 2012, **87**:13-16.
- [2] HUANG Yun, HE Wei, XU Zhongzi, *et al.* Preparation and Properties of Doped-ZAO Powders[J]. *J Funct Mater*, 2009, **40** (3):494-497 (in Chinese).
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.
- [3] YUAN Le, WENG Xiaolong, LU Hu, *et al.* Preparation and Infrared Reflection Performance of Al/Cr₂O₃ Composite Particles[J]. *J Inorg Mater*, 2013, **28**(5):545-550 (in Chinese).
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.
- [4] ZHANG Weigang, XU Guoyue, XUE Lianhai. Near-infrared Absorption and Infrared Emissivity Properties of Polyurethane/bronze-Sm₂O₃ Composite Coatings[J]. *J Mater Eng*, 2016, **44**(1):115-119 (in Chinese).
张伟钢,徐国跃,薛连海. 聚氨酯/青铜-Sm₂O₃复合涂层的近红外吸收与发射率性能[J]. 材料工程, 2016, **44**(1):115-119.
- [5] LI Yongmei, SHEN Xiaodong, CUI Sheng. Preparation for SmBO₃ Coated with ZAO Nano-composited Powder[J]. *J Funct Mater Devices*, 2010, **16**(4):353-357 (in Chinese).
李永梅,沈晓冬,崔升. ZAO包覆SmBO₃纳米复合粒子的制备[J]. 功能材料与器件学报, 2010, **16**(4):353-357.
- [6] Zhang Q T, Meng X F, Wang L X, *et al.* Preparation and Spectra Properties of BaO-Al₂O₃-P₂O₅-Sm₂O₃ System Protection Glasses[J]. *J Rare Earth*, 2006, **24**(2):207-210.
- [7] XING Honglong, GUO Wenmei, TAO Qiyu, *et al.* Preparation and Properties of Infrared-laser Compatible Stealth Coating with Waterborne Polyurethane[J]. *Laser Infrared*, 2013, **43**(7):761-765 (in Chinese).
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.
- [8] ZHANG Weigang, XU Guoyue, QIAO Jialiang, *et al.* Low Emissivity at 8 ~ 14 μm and Low Near-infrared Reflective Properties of Al-Sm₂O₃/polyurethane Composite Coatings[J]. *Acta Mater Compos Sin*, 2014, **31**(2):436-440 (in Chinese).
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.
- [9] ZUO Xiang, ZHAO Xuanke, WANG Lianfen, *et al.* Laser/infrared Compatible Stealth Technique Based on One-dimensional Single-negative Photonic Crystal[J]. *Ship Electron Eng*, 2014, **34**(2):141-146 (in Chinese).
左翔,赵选科,王莲芬,等. 基于一维单负光子晶体的激光/红外兼容隐身技术研究[J]. 舰船电子工程, 2014, **34**(2):141-146.
- [10] CHENG Hongfei, HUANG Daqing. Research Progress in Multi-spectrum Compatible Stealth Materials[J]. *J Aeronaut Mater*, 2014, **34**(5):93-99 (in Chinese).
程红飞,黄大庆. 多频谱兼容隐身材料研究进展[J]. 航空材料学报, 2014, **34**(5):93-99.
- [11] Yan X X, Xu G Y. Corrosion and Mechanical Properties of Epoxy-polyurethane/bronze Composite Coatings with Low Infrared Emissivity[J]. *Surf Coat Technol*, 2010, **205**(7):2307-2312.
- [12] Yan X X, Xu G Y. Synergy Effect of Silane and CTAB on Corrosion-resistant Property of Low Infrared Emissivity Cu/Polyurethane Coating Formed on Tinplate[J]. *Surf Coat Technol*, 2010, **204**(9/10):1514-1520.
- [13] Yan X X, Xu G Y. Lifetime Prediction of Low Infrared Emissivity Coatings in 3wt% NaCl Solution[J]. *Measurement*, 2011, **44**(8):1448-1452.
- [14] LIU Fujie, QI Yuhong, ZHANG Zhanping. Influence of Curing Agent and Silane Coupling Agent on the Properties of Silicone Coatings[J]. *China Surf Eng*, 2014, **27**(1):114-119 (in Chinese).
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.
- [15] LI Heng, LI Cheng, WANG Jiayu, *et al.* Effect of a Silane Coupling Agent on Corrosion Performance of Tetraethoxysilane Hybrid Coating[J]. *Corros Sci Prot Technol*, 2011, **23**(1):49-52 (in Chinese).
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.
- [16] YAN Xiaoxing, MAO Weiguo, WU Yan, *et al.* Performance of Waterborne UV-curable Wood Coatings Modified by Silane Coupling Agent[J]. *Furniture*, 2013, **34**(6):29-32 (in Chinese).

- 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.
- [17] Yan X X, Xu G Y. Influence of Silane Coupling Agent on Corrosion-resistant Property in Low Infrared Emissivity Cu/polyurethane Coating[J]. *Prog Org Coat*,2012,**73**:232-238.

Influence of 3-Aminopropyltriethoxysilane on Natural Aging Property of Polyurethane/Al-Sm₂O₃ Composite Coatings

ZHANG Weigang^{a*}, XU Guoyue^b, XUE Lianhai^a, CHEN Yaxi^a

(^aCollege of Materials and Chemical Engineering, Chuzhou University, Chuzhou, Anhui 239000, China;

^bCollege of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 211106, China)

Abstract Polyurethane(PU)/Al-Sm₂O₃ composite coatings were modified by silane coupling agent 3-aminopropyltriethoxysilane(KH550). The variation of natural aging property before and after modification was systematically investigated from the perspectives of functional properties and mechanical properties. The results indicate that the stability of infrared emissivity of PU/Al-Sm₂O₃ composite coatings for natural aging is significantly enhanced after KH550 modification. The infrared emission of modified coatings is significantly lower than that of unmodified coatings under the same conditions. The dispersion of Sm₂O₃ particles on the coatings' surface is more uniform after modified by KH550. The near-infrared light absorption intensity has increased, and this leads to a 1.06 μm near-infrared reflectivity of modified coatings, which is significantly lower than that of unmodified coatings. The coatings' hardness has good stability for natural aging before and after modification. The hardness can maintain for 3 H. The adhesion strength and impact strength of the unmodified coatings are significantly affected by natural aging, but it can be significantly strengthened after KH550 modification to maintained at 1 grade and 50 kg·cm after natural aging for 4 months, respectively.

Keywords composite coatings; infrared emissivity; near-infrared reflectivity; natural aging property; mechanical properties

Received 2016-06-21; Revised 2016-08-16; Accepted 2016-09-05

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 40772033), University Natural Science Research Key Project of Anhui Province(No. KJ2016A535), Research Projects of Chuzhou University(No. 2015PY02), Scientific Research Start Foundation Project of Chuzhou University(No. 2015qd15)

Corresponding author:ZHANG Weigang, lecturer; Tel:0550-3511055; E-mail:abczwg15@163.com; Research interests:special functional coating materials