

石墨烯对聚氨酯/Al 复合涂层耐盐水性质的影响

张伟钢, 卢敏

(滁州学院, 安徽 滁州 239000)

摘要: **目的** 提高聚氨酯(PU)/Al 复合涂层的耐盐水性质。**方法** 以石墨烯为改性剂、PU 为粘合剂、Al 粉为颜料, 采用刮涂法制备石墨烯改性 PU/Al 复合涂层, 分析探讨改性前后涂层经盐水质腐蚀不同时间后, 微结构、红外发射率、光泽度及力学性质的变化规律及成因。**结果** 石墨烯改性涂层的发射率对盐水质腐蚀的稳定性改善明显, 经盐水质腐蚀 21 d 后, 发射率仅从腐蚀前的 0.335 上升为腐蚀后的 0.355。经长时间盐水质腐蚀后, 改性后涂层比改性前涂层具有更低的发射率。在不同的盐水质腐蚀时间内, 改性后涂层比改性前涂层均具有更低的光泽度, 且稳定性较高, 经盐水质腐蚀 21 d 后, 改性后涂层的光泽度仍然可保持在 16.1, 这有利于实现涂层的低发射率与低光泽兼容。改性前后涂层的硬度、附着力对盐水质腐蚀均具有较高的稳定性, 说明石墨烯改性对改善涂层耐冲击强度及盐水质腐蚀的稳定性作用有限, 后续仍需进一步研究改进。**结论** 石墨烯改性可明显提高 PU/Al 复合涂层的红外发射率及光泽度对盐水质腐蚀的稳定性。

关键词: 聚氨酯/Al 复合涂层; 石墨烯; 红外发射率; 光泽度; 力学性质

中图分类号: TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2019)03-0163-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2019.03.023

Effect of Graphene on the Salt Water Resistance of Polyurethane/Al Composite Coating

ZHANG Wei-gang, LU Min

(Chuzhou University, Chuzhou 239000, China)

ABSTRACT: The work aims to improve the salt water resistance of polyurethane(PU)/Al composite coating. Graphene modified PU/Al composite coating was prepared by scratch coating method with graphene, PU and Al powders as modification agent, adhesives and pigments, respectively. The variation and causes of microstructure, infrared emissivity, glossiness and mechanical properties of the coating before and after modification by salt water corrosion for different times were discussed. The emissivity stability to salt water corrosion of the graphene modified coating was significantly improved. After salt water corrosion for 21 days, the emissivity was only increased from 0.335 before corrosion to 0.355 after corrosion. After a long period of salt water corrosion, the modified coating had a lower emissivity than the unmodified coating. The modified coating had lower glossiness than the unmodified coating for different salt water corrosion times, and had high stability. After salt water corrosion for 21 days, the glossiness of the modified coating could still be kept at a lower value of 16.1, which was beneficial to achieve

收稿日期: 2018-07-22; 修订日期: 2018-09-27

Received: 2018-07-22; **Revised:** 2018-09-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(61705029); 安徽省自然科学基金项目(1808085MF187); 国家级大学生创新训练计划项目(201810377019); 滁州学院大学生创新训练计划项目(2018CXXL049)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (61705029), Anhui Provincial Natural Science Foundation of China (1808085MF187), National University Student Innovation Training Program Project (201810377019), Chuzhou University Student Innovation Training Program Project (2018CXXL049)

作者简介: 张伟钢(1982—), 男, 博士, 讲师, 主要研究方向为特种功能涂层。邮箱: abczwg15@163.com

Biography: ZHANG Wei-gang (1982—), Male, Doctor, Lecturer, Research focus: special functional coating. E-mail: abczwg15@163.com

compatibility of low emissivity and low glossiness of the coating. The hardness and adhesion strength of the coatings before and after modification had high stability to salt water corrosion. Graphene modification had limited effect on improving the stability of impact strength of the coating to salt water corrosion, and further research and improvement were needed. Graphene modification can significantly improve the stability of infrared emissivity and glossiness to the salt water corrosion of PU/Al composite coating.

KEY WORDS: PU/Al composite coating; graphene; infrared emissivity; glossiness; mechanical properties

低红外发射率涂层在军用红外隐身及民用节能控温等领域均具有广阔的应用前景,是目前特种功能涂层领域研究的重点^[1-5]。其中 PU/Al 复合涂层具有发射率低、力学性能优越、生产成本相对较低等优点,被视为最有前途的可实现大规模工程化应用的低发射率涂层^[6]。各种舰船及舰载机上的低红外发射率涂层便是 PU/Al 复合涂层一个重要的应用方向,而海水的电导率约为 4×10^{-2} S/cm,是普通雨水电导率 (1×10^{-3} S/cm) 的 40 倍,很容易对海上装备造成电化学腐蚀,因此对在海洋装备上使用的低红外发射率涂层提出了严苛的耐盐水腐蚀要求。传统的 PU/Al 复合涂层很容易受到海水的电化学腐蚀,从而发射率明显升高,力学性能明显下降,最终报废^[7]。目前,有关 PU/Al 复合涂层的研究虽在涂层的功能特性、力学性能及低光泽性能等方面已取得明显突破^[6],但还没有能有效改进 PU/Al 复合涂层耐盐水性能方面研究成果的报道。因此,通过合理的方法不断提高 PU/Al 复合涂层的耐盐水性能,对实现此类涂层在海上装备表面的工程化应用,具有重要的现实意义。

石墨烯是一种由单层碳原子以 sp^2 杂化方式连接而成的二维原子晶体^[8],具有特殊的二维层状结构,因此具备超高的比表面积,优异的力学、导电、导热性能^[9-10],通常被用作各类涂料的耐腐蚀性能改性剂使用。如 Sun 等人^[11]将用硅烷偶联剂表面改性后的石墨烯均匀分散在聚合物基体中,通过发挥石墨烯突出的片层阻隔效应,大幅提升了涂层的耐腐蚀性能及力学性能。Mo 等人^[12]制备了一系列改性石墨烯纳米填料并用于聚氨酯涂料中,通过石墨烯出色的屏蔽性,可减弱腐蚀介质在涂层中的渗透率,从而使涂层具备了更好的耐腐蚀性能。可见,采用石墨烯改性涂层界面结构可有效改善涂层的耐环境性能,但现有研究主要将石墨烯应用于传统民用防护涂层中,而有关将石墨烯应用于特殊配方的低红外发射率特种功能涂层界面改性方面的研究还未见报道。

鉴于此,本文拟采用石墨烯来改性 PU/Al 复合涂层的界面结构特性,从而明显提高涂层的耐盐水性,并从涂层的微结构、发射率、光泽度、力学性能等角度,系统分析石墨烯改性前后的涂层经盐水腐蚀后的变化规律,获得具有良好耐盐水性质的低红外发射率石墨烯改性 PU/Al 复合涂层,为此类涂层在海洋装备上的使用提供理论和技术支持。

1 试验

1.1 涂层制备及处理

粘合剂为聚氨酯,颜料为 Al 粉(片状,粒径为 20~30 μm),改性剂为石墨烯(粒径为 10~50 μm ,纯度为 90%)。

将涂层测试专用标准马口铁板(12 cm×5 cm,厚度为 0.3 mm)经打磨、水洗、除油、干燥等方式处理后,作为基板待用。在一次性塑料杯中按质量比为 6:4 称取适量 PU 和 Al 粉,再加入占 Al 粉质量 6% 的石墨烯^[13],添加适量醋酸丁酯后,用玻璃棒充分搅拌分散,再经超声波清洗器超声分散处理 10 min,将涂料分散均匀,再添加适量醋酸丁酯调节涂料黏度,至其具有良好的流动性。用玻璃棒刮涂的方法将涂料涂覆于基板上,在室温下表干后,将涂层置于 50 $^{\circ}\text{C}$ 干燥箱中,干燥固化 24 h 后得到涂层样板。通过控制涂料用量来控制涂层厚度为 50~60 μm 。将样板置于 3.5%NaCl 溶液中腐蚀浸泡处理,分别在 7、14、21 d,取出样板进行性能测试,分析变化规律。

1.2 性能测试

分别用 IR-2 型发射率测试仪、JKGZ-60 型光泽度仪、JSM-6510 LV 型扫描电镜,表征涂层在 8~14 μm 波段的发射率、光泽度、微结构。分别按照 GB/T 6739—2006、ASTMD 3359 和 GB/T 1732—93 所述方法,测试涂层的硬度、附着力和耐冲击强度。

2 结果与分析

2.1 涂层的外观与微结构

图 1 为改性前后涂层经盐水腐蚀不同时间的光学照片,可知改性前后涂层外观对盐水腐蚀均具有良好的稳定性,没有出现颜色变深、开裂、起泡等变化,可见从外观角度无法体现石墨烯改性的效果。

图 2 为改性前后涂层经盐水腐蚀 21 d 前后的 SEM 照片,可见改性前后,涂层中的片状 Al 粉均匀分布在涂层中,均有较高的规整度和致密度,改性后涂层表面粗糙度略高于改性前涂层。由于片状 Al 粉具有较低的表面能,在涂料涂覆过程中,片状 Al 粉很容易漂浮到涂层表面,对基底产生很好的遮蔽作



图 1 改性前后涂层经盐水腐蚀不同时间后的光学照片
Fig.1 Optical photos of modified and unmodified coatings after salt water corrosion for different times

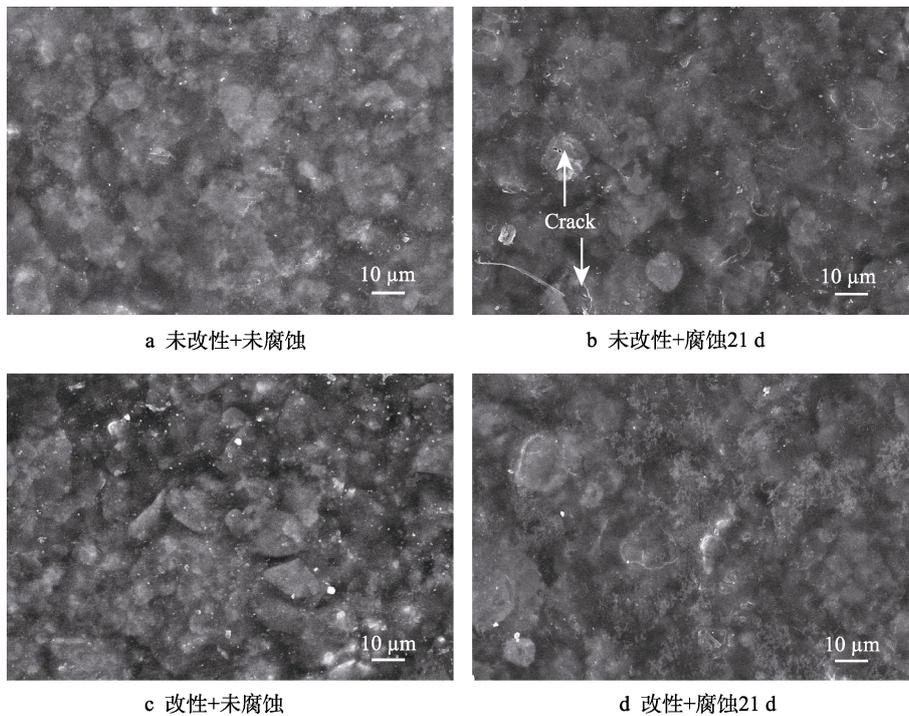


图 2 改性前后涂层经盐水腐蚀不同时间后的 SEM 照片
Fig.2 SEM images of modified and unmodified coatings after salt water corrosion for different times: (a) unmodified+uncorrosion, (b) unmodified+corroded for 21 d, (c) modified+uncorrosion, (d) modified+corroded for 21 d

用,涂层干燥固化后,均匀平铺的致密片状 Al 粉便可对入射远红外光产生强的反射作用,从而使涂层表现出优异的低发射率性能^[14-15]。石墨烯改性并不会对涂层表面形貌及 Al 粉分布状态产生明显影响,因此仍然可确保改性后涂层具备较低的发射率。未改性涂层经盐水腐蚀 21 d 后,表面出现了明显的裂纹(图 2b),这些裂纹的出现会成为盐水腐蚀介质的通道,使盐水进一步腐蚀涂层内部,破坏涂层中树脂基体与 Al 粉、树脂基体与基板间的结合键,从而使涂层力学性能明显降低^[16]。另外,盐水腐蚀介质会通过电化学腐蚀使 Al 粉表面由 Al 转化为 AlCl₃,从而使涂层发射率明显升高^[7]。而改性后涂层经盐水腐蚀 21 d 后,表面形貌仍然规整,结构致密,未发现明显的裂纹(图 2d)。可见石墨烯改性可使涂层表面结构的稳定性得到明显改善,从而使涂层的耐盐水腐蚀性得到提升。

2.2 涂层的红外发射率

表 1 为改性前后涂层经盐水腐蚀不同时间的发射率,可知改性前涂层的发射率会随着盐水腐蚀时间的增加而明显上升,从腐蚀前的 0.229 上升为 0.588,升高了 1.57 倍。由于石墨烯改性后涂层的表面粗糙度略高于改性前涂层,因此改性后涂层在未经盐水腐蚀时的发射率(0.335)略高于改性前涂层(0.229),但随着盐水腐蚀时间的延长,石墨烯改性的优势得到明显体现,经盐水腐蚀 21 d 后,涂层的发射率可低至 0.355,仅比腐蚀前升高了 6%,体现出了良好的稳定性。另外,纵向比较而言,虽然改性后涂层在未经盐水腐蚀时的发射率要高于改性前涂层,但随着盐水腐蚀时间的延长,改性后涂层的发射率在任何时间点都要明显低于改性前涂层。可见,石墨烯改性可明显改善 PU/Al 复合涂层红外发射率对盐水腐蚀的稳定性,有利于涂层在长时间使用过程中保持低发射率性能的相对稳定。

表 1 改性前后涂层经盐水腐蚀不同时间后的发射率

Tab.1 Emissivity of modified and unmodified coatings after salt water corrosion for different times

Time	0 d	7 d	14 d	21 d
Emissivity (unmodified)	0.229	0.461	0.561	0.588
Emissivity (modified)	0.335	0.260	0.351	0.355

2.3 涂层的光泽度

表 2 为改性前后涂层经盐水腐蚀不同时间的光泽度,可知由于石墨烯本身呈黑色,对可见光具有良好的吸收作用,加之石墨烯改性使涂层表面粗糙度略有增加,从而增强了涂层对可见光的吸收和散射作用,使改性后涂层在相同条件下比改性前涂层具有较低的光泽度,这有利于实现 PU/Al 复合涂层的低发射率与低光泽兼容,从而有利于实现目标的红外与可见

光兼容隐身。改性前后涂层的光泽度均随着盐水腐蚀时间的延长,呈现先降低后升高的变化规律。其原因可能在于,盐水腐蚀前,涂层表面具有饱满的树脂层,平滑的树脂层使涂层表现出相对较高的光泽度,随着腐蚀时间的延长,表层树脂层遭到一定破坏,粗糙度上升,从而使光泽度有所降低;随着腐蚀时间进一步增加,由于树脂层厚度因腐蚀逐渐变薄,涂层中片状 Al 粉的高光泽特性得到体现,从而使涂层光泽度又有所上升。但总体而言,涂层光泽度经盐水腐蚀 21 d 后,光泽度变化并不明显,改性后涂层变化最大,也仅从 19.8 降低为 16.1。可见,改性后涂层经长时间盐水腐蚀后,其光泽度略有下降,这有利于实现涂层的低发射率与低光泽兼容。

表 2 改性前后涂层经盐水腐蚀不同时间后的光泽度
Tab.2 Glossiness of modified and unmodified coatings after salt water corrosion for different times

Time	0 d	7 d	14 d	21 d
Glossiness (unmodified)	25.5	23.1	22.9	25.7
Glossiness (modified)	19.8	12.6	10.8	16.1

2.4 涂层的力学性能

改性前后涂层经盐水腐蚀不同时间后的力学性能如表 3 所示,可知改性前后涂层的硬度和附着力对盐水腐蚀均具有良好的稳定性,其值可分别保持在 3H 和 1 级。但涂层的耐冲击强度随盐水腐蚀时间的延长下降明显,改性前涂层从 45 kg·cm 降低为 10 kg·cm,改性后涂层略有改善,但也从 45 kg·cm 降低为 15 kg·cm。可见,石墨烯改性可提高涂层力学性能对盐水腐蚀的稳定性,但距离保持涂层力学性能的绝对稳定还有较大差距,后续还需进一步研究改进。

表 3 改性前后涂层经盐水腐蚀不同时间后的力学性能

Tab.3 Mechanical properties of modified and unmodified coatings after salt water corrosion for different times

Time	0 d	7 d	14 d	21 d	
Hardness	Unmodified	3 H	3 H	3 H	3 H
	Modified	3 H	3 H	3 H	3 H
Adhesion strength(Grade)	Unmodified	1	1	1	1
	Modified	1	1	1	1
Impact strength/(kg·cm)	Unmodified	45	20	20	10
	Modified	45	25	25	15

2.5 涂层的表面特性

为研究石墨烯对 PU/Al 复合涂层耐盐水性能改善的机理,对改性前后涂层表面的水接触角进行分析测试,结果如图 3 所示。可见,改性前后涂层表面的水接触角分别为 91.49°和 97.49°,改性后涂层比改性前涂层升高 6.6%。表明石墨烯改性可提高涂层表面

的疏水性, 即降低涂层的表面能, 从而使盐水在涂层表面的附着性能降低, 盐水腐蚀介质不容易通过涂层中的微孔进入涂层内部, 减少了盐水对涂层内部的腐蚀, 进而使涂层发射率性能对盐水腐蚀的稳定性得到明显增强, 力学性能略有提高。其原因主要在于, 石墨烯是一种具有低表面能特性的添加剂, 在涂料中添加可在一定程度上降低涂层的表面能, 从而使改性后涂层表现出上述积极效果。

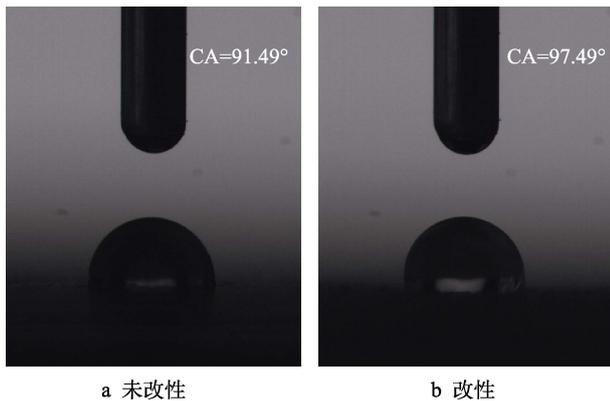


图 3 改性前后涂层表面的水接触角

Fig.3 Water contact angle of modified and unmodified coatings: (a) unmodified, (b) modified

3 结论

1) 石墨烯改性 PU/Al 复合涂层由于其疏水性得到一定改善, 因而耐盐水性能改进较为明显。

2) 改性涂层的发射率对盐水腐蚀的稳定性明显改善, 经盐水腐蚀 21 d 后, 仅从腐蚀前的 0.335 上升至腐蚀后的 0.355。

3) 改性后涂层的光泽度随盐水腐蚀时间的延长, 表现出先降低后升高的趋势, 但经 21 d 腐蚀后, 仍然可保持在 16.1, 这有利于实现涂层的低发射率与低光泽兼容。

4) 改性前后涂层的硬度、附着力均对盐水腐蚀具有较高的稳定性, 耐冲击强度受盐水腐蚀的影响明显, 石墨烯改性对改善涂层耐冲击强度及盐水腐蚀的稳定性作用有限, 后续仍需进一步研究改进。

参考文献:

- [1] FANG S J, WANG W, YU X L, et al. Preparation of ZnO:(Al,La)/polyacrylonitrile (PAN) nonwovens with low infrared emissivity via electrospinning[J]. Materials letters, 2015, 143: 120-123.
- [2] SOLOVYEV A A, RABOTKIN S V, KOVSHAROV N F. Polymer films with multilayer low-E coatings[J]. Materials science in semiconductor processing, 2015, 38: 373-380.
- [3] CHEN J, ZHOU Y M, NAN Q L, et al. Synthesis, characterization and infrared emissivity study of Polyurethane/TiO₂ nanocomposites[J]. Applied surface science, 2007, 253(23): 9154-9158.
- [4] MAO Z P, YU X L, ZHANG L P, et al. Novel infrared stealth property of cotton fabrics coated with nano ZnO:(Al,La) particles[J]. Vacuum, 2014, 104: 111-115.
- [5] LIU Z H, BAN G D, YE S T, et al. Infrared emissivity properties of infrared stealth coatings prepared by water-based technologies[J]. Optical materials express, 2016, 6: 275710.
- [6] 张伟钢, 徐国跃, 薛连海. 低红外发射率材料研究进展[J]. 红外技术, 2015, 37(5): 361-366.
ZHANG Wei-gang, XU Guo-yue, XUE Lian-hai. Research progress of low infrared emissivity materials[J]. Infrared technology, 2015, 37(5): 361-366.
- [7] YAN X X, XU G Y. Corrosion and mechanical properties of polyurethane/Al composite coatings[J]. Journal of alloys and compounds, 2010, 491: 649-653.
- [8] GAO W, ALEMANY L B, CI L, et al. New insights into the structure and reduction of graphite oxide[J]. Nature chemistry, 2009, 1(5): 403-408.
- [9] CHAE H K, SIBERIO-PEREZ D Y, KIM J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals[J]. Nature, 2004, 427(6974): 523-527.
- [10] GEIM A K. Graphene: Status and prospects[J]. Science, 2009, 324(5934): 1530-1534.
- [11] SUN W, ZHAO L, WU T, et al. Inhibiting the corrosion-promotion activity of graphene[J]. Chemistry of materials, 2015, 27(7): 2367-2373.
- [12] MO M, ZHAO W, CHEN Z, et al. Corrosion inhibition of functional graphene reinforced polyurethane nanocomposite coatings with regular textures[J]. RSC advances, 2015, 6(10): 7780-7790.
- [13] 张伟钢, 曾银伍. 石墨烯对聚氨酯/Al 复合涂层光泽度及红外发射率性能的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(12): 175-178.
ZHANG Wei-gang, ZENG Yin-wu. Effects of graphene on glossiness and infrared emissivity of polyurethane/Al composite coating[J]. Surface technology, 2017, 46(12): 175-178.
- [14] YU H J, XU G Y, SHEN X M, et al. Low infrared emissivity of polyurethane/Cu composite coatings[J]. Applied surface science, 2009, 255: 6077-6081.
- [15] ZHANG W G, XU G Y, DING R Y, et al. Nacre biomimetic design: A possible approach to prepare low infrared emissivity composite coatings[J]. Materials science and engineering: C, 2013, 33: 99-102.
- [16] 杨光, 邓安仲, 陈静波. KH560 改性纳米硅溶胶对苯丙涂层性能的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(8): 49-54.
YANG Guang, DENG An-zhong, CHEN Jing-bo. Effects of nano silica sol modified by KH560 on properties of styrene acrylic coating[J]. Surface technology, 2017, 46(8): 49-54.