

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

张伟钢, 曾银伍

(滁州学院, 安徽 滁州 239000)

摘要: **目的** 在不明显升高聚氨酯 (PU) /Al 复合涂层红外发射率的前提下, 明显降低涂层的光泽度, 获得低光泽与低发射率兼容的功能涂层。**方法** 采用石墨烯改性 PU/Al 复合涂层, 系统研究石墨烯改性对涂层的微结构、光泽度、红外发射率及力学性能的影响规律, 并对其成因进行分析探讨。**结果** 当石墨烯添加量 (占 Al 粉质量的百分比) 小于 6% 时, 石墨烯改性可明显降低涂层的光泽度, 且对涂层发射率的影响不明显。当石墨烯添加量为 4% 时, 可使涂层同时具备低光泽与低发射率性能, 其值分别为 11.0 和 0.245。涂层的力学性能对石墨烯改性并不敏感, 改性前后涂层的硬度、附着力和耐冲击强度分别可达到 3H, 1 级和 50 kg · cm。**结论** 石墨烯改性可明显降低 PU/Al 复合涂层的光泽度。当石墨烯添加量合适时, 可使涂层同时具备低光泽与低发射率性能, 从而实现涂层的红外与可见光兼容隐身。

关键词: 复合涂层; 石墨烯; 光泽度; 红外发射率; 力学性能

中图分类号: TN972 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)12-0175-04

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.12.028

Effects of Graphene on Glossiness and Infrared Emissivity of Polyurethane/Al Composite Coating

ZHANG Wei-gang, ZENG Yin-wu

(Chuzhou University, Chuzhou 239000, China)

ABSTRACT: The work aims to obtain low glossiness and low emissivity compatible functional coatings by significantly reducing glossiness of polyurethane (PU)/Al composite coatings while not significantly increasing infrared emissivity of the coating, and. PU/Al composite coatings were modified by graphene, the effects of graphene modification on microstructure, glossiness, infrared emissivity and mechanical properties of the coatings were investigated systematically, and finally the causes were discussed. When the addition amount of graphene (the percentage it accounts for aluminum powder mass) was below 6%, graphene modification could significantly reduce the glossiness of coating, but it had no obvious effect on the emissivity of coating. When the addition amount of graphene was 4%, graphene modification could endow the coatings with low glossiness and emissivity simultaneously (1.0 and 0.245, respectively). The mechanical properties of coatings were not sensitive to the graphene

收稿日期: 2017-06-25; 修订日期: 2017-07-05

Received: 2017-06-25; **Revised:** 2017-07-05

基金项目: 安徽省高校自然科学研究重点项目 (KJ2016A535); 滁州学院科研项目 (2015PY02); 滁州学院科研启动基金项目 (2015qd15); 滁州学院绿色化工与核心技术创新平台

Fund: Supported by the University Natural Science Research Key Project of Anhui Province (KJ2016A535), Research Project of Chuzhou University (2015PY02), Scientific Research Start Foundation Project of Chuzhou University (2015qd15) and Green Chemical Industry and Core Technology Innovation Platform of Chuzhou University

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。

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

modification, and hardness, adhesion and impact strength of the coatings before and after modification could reach 3H, Grade 1 and 50 kg · cm, respectively. The graphene modification can significantly reduce glossiness of the PU/Al composite coating. When proper amount of graphene is added, the coatings can have low glossiness and low emissivity properties simultaneously, so as to realize infrared and visible light compatible stealth of the coating.

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

近年来,高灵敏性红外探测及热成像技术的快速发展,对各类飞行器的战地生存构成了极大威胁。因此,可实现各类飞行器红外隐身的低红外发射率材料受到了国内外学者的广泛关注^[1-5],其中树脂/Al 复合涂层由于其突出的低发射率性能及工程应用性能,已成为该领域的重点研究对象^[6-9]。然而,由于 Al 粉轻质漂浮的特点,使得上述涂层表现出高光泽特性,导致目标在可见光波段显型,不利于目标的红外与可见光兼容隐身,进而限制了树脂/Al 复合涂层在各类飞行器上的大规模工程化应用。为此,需采取一些技术手段来降低涂层的光泽度,现有的方法主要包括添加有机颜料^[10,11]、无机消光剂^[12]和对 Al 粉进行有机或无机材料包覆^[13-15]。徐飞凤等^[12]在 PU/Al 复合涂层中添加消光剂 SiO₂ 和 TiO₂,使得涂层光泽度降低至 10 的同时,发射率上升至 0.35。W M Tan 等^[10]采用添加酞青蓝有机颜料的方法来降低 PU/Al 复合涂层光泽度,涂层光泽度降低至 6.5 的同时,发射率上升至 0.5。G W Wu 等^[13]使用聚乙烯蜡包覆 Al 粉的方法来降低 PU/Al 复合涂层光泽度,涂层光泽度降低至 6.5 的同时,发射率升高至 0.6。可见,上述方法在降低涂层光泽度的同时均会使涂层发射率明显上升,离真正实现发射率和光泽度双低还有较大差距。因此,如何实现涂层真正意义上的低光泽与低发射率兼容仍然是一个值得重点研究的课题。

由于其特殊的微观晶体结构,石墨烯具有极强的导电性,而涂层具备良好的导电性是实现低发射率的前提^[16],同时石墨烯黑色的外观对可见光有很强的吸收性。因此,在涂层中添加石墨烯,可确保在不降低涂层导电性的前提下,增强涂层对可见光的吸收性能,从而有望实现涂层低发射率与低光泽的兼容。为此,本文以石墨烯为改性剂来改性 PU/Al 复合涂层,主要研究石墨烯改性对涂层微结构、光泽度、红外发射率及力学性能的影响规律,以期获得兼具低光泽与低发射率性能的 PU/Al 复合涂层。

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)、石墨烯(粒径为 10~50 μm,纯度为 90%)、PU(液态,固含量为

70%),均购自南京斯帝尔涂料有限公司。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 0.28 mm)作为基板,制备涂层前,首先对基板进行预处理:砂纸打磨→水洗→化学涂油→水洗→烘干备用。随后将 PU 及 Al 粉按质量比 6:4 混合,石墨烯添加量为 Al 粉质量的 0%、2%、4%、6%、8%和 10%,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 °C 下烘烤 24 h 后进行性能分析。通过控制涂料用量来控制涂层厚度为 50~60 μm。

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。采用 JKGZ-60 型镜向光泽度仪测定涂层的光泽度。采用携带积分球的 UV-3600 型 UV-VIS-NIR 分光光度计测试涂层在 400~800 nm 波长范围内的反射光谱。采用 JSM-6510LV 型扫描电镜观察涂层的形貌及微结构。按 GB/T 6739—2006 所述方法评估涂层的硬度。采用划格法(ASTM D 3359)评估涂层的附着力,1 级最优,6 级最差。按 GB/T 1732—93 所述方法,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。

2 结果与分析

2.1 涂层的微结构

图 1 为添加不同量石墨烯所制备 PU/Al 复合涂层的 SEM 照片,可见石墨烯添加前后,Al 粉在涂层中的分散均较为均匀,其分散状态无明显的规律性,但其定向基本与涂层表面平行。均匀一致的定向有利于强化涂层对红外光的反射作用,从而实现低发射率性能^[17]。另外,从扫描电镜照片还可清楚地看到,随着涂层中石墨烯含量的增加,涂层的表面粗糙度逐渐增加,这有利于强化涂层对可见光的吸收和散射作用,从而实现涂层的低光泽性能。

2.2 涂层的光泽度与红外发射率

不同石墨烯添加量所制备 PU/Al 复合涂层的光泽度与发射率如图 2 所示,可见在 PU/Al 复合涂层中

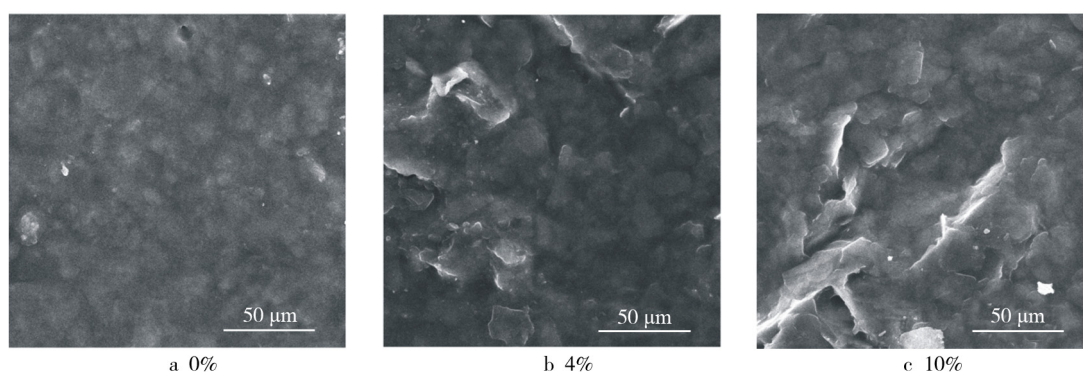


图 1 不同石墨烯添加量所制备 PU/Al 复合涂层的 SEM 照片

Fig.1 SEM images of PU/Al composite coatings provided with different addition amount of graphene

添加石墨烯,可明显地降低涂层的光泽度。当石墨烯添加量从 0%增大到 4%,涂层的光泽度从 20.1 明显地下降为 11.0;继续增加石墨烯添加量,涂层的光泽度基本保持稳定。发射率随着涂层中石墨烯添加量的增加略有增大,但上升并不明显,当石墨烯添加量从 0%增大到 6%时,涂层的发射率仅仅从 0.208 上升为 0.267,发射率仍然较低。当石墨烯添加量为 4%时,涂层同时具备低光泽度与低发射率,其值分别为 11.0 和 0.245,可很好地满足红外与可见光兼容隐身的要求。上述结果表明,通过在涂层中添加石墨烯来提高涂层的表面粗糙度,且在不明显地升高涂层发射率的前提下降低涂层光泽度的方法是可行的。其原因主要在于石墨烯改性可增加涂层表面的粗糙度,强化涂层对可见光的吸收和散射作用,进而达到降低涂层光泽度的目的。另外,黑色石墨烯的加入本身便可增强涂层对可见光的吸收,同时石墨烯良好的导电性又不会明显影响涂层的导电性本质,因此涂层在石墨烯改性前后均可保持明显的低发射率特性。

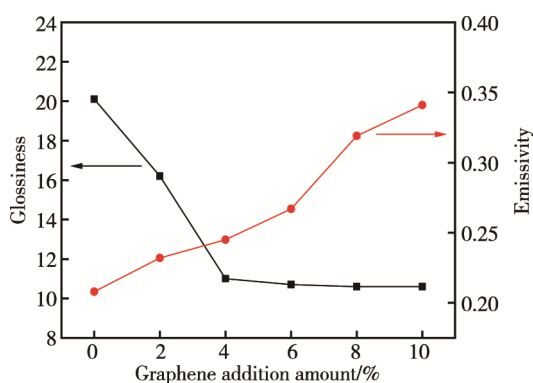
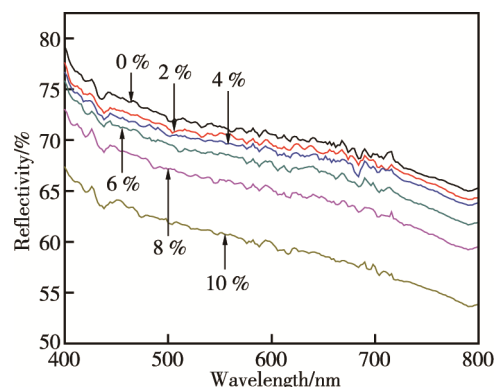


图 2 不同石墨烯添加量所制备 PU/Al 复合涂层的光泽度与发射率

Fig.2 Glossiness and emissivity of PU/Al composite coatings provided with different addition amount of graphene

为进一步验证石墨烯改性对降低涂层光泽度的

作用规律,对不同石墨烯添加量所制备 PU/Al 复合涂层在可见光范围内的反射光谱进行了测试,结果如图 3 所示。可见,随着涂层中石墨烯添加量的增加,涂层在可见光范围内的反射光谱强度逐渐下降,这与涂层光泽度的变化规律一致。上述结果进一步验证了石墨烯改性 PU/Al 复合涂层可通过增加对入射可见光的吸收和散射作用,在不明显升高涂层发射率的前提下降低涂层光泽度的原理。

图 3 不同石墨烯添加量所制备 PU/Al 复合涂层的反射光谱
Fig.3 Reflection spectrum of PU/Al composite coatings with different addition amount of graphene

2.3 涂层的力学性能

具备良好的力学性能是所有涂层材料满足工程应用要求的基本前提。因此,本文对石墨烯改性前后 PU/Al 复合涂层的力学性能进行了系统的分析测试,结果如表 1 所示。可见,随着石墨烯添加量的增加,涂层的硬度、附着力和耐冲击强度等力学性能均保持不变,表明石墨烯改性 PU/Al 复合涂层的力学性能具有很好的稳定性。另外,石墨烯改性后涂层的力学性能与改性前涂层的力学性能一致,改性前后涂层的硬度、附着力和耐冲击强度分别可达到 3H、1 级和 50 kg·cm,可很好地满足实际工程应用要求。

表 1 不同石墨烯添加量所制备 PU/Al 复合涂层的力学性能
Tab.1 Mechanical properties of PU/Al composite coatings with different addition amount of graphene

Addition amount of graphene/%	Hardness (H)	Adhesion strength/grade	Impact strength/(kg·cm)
0	3	1	50
2	3	1	50
4	3	1	50
6	3	1	50
8	3	1	50
10	3	1	50

3 结论

采用一种简单和方便的方法制备得到了具备低光泽和 8~14 μm 低发射率兼容的石墨烯改性 PU/Al 复合涂层。石墨烯的添加可明显降低 PU/Al 复合涂层的光泽度,当石墨烯的添加量为 4%时,涂层同时具备低光泽与低发射率性能,其值分别为 11.0 和 0.245。石墨烯改性并不会影响涂层的力学性能,改性前后涂层的硬度、附着力和耐冲击强度分别可达到 3H、1 级和 50 kg·cm,可很好地满足实际工程应用要求。

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(12): 3716.
- [6] HU C, XU G Y, SHEN X M. Preparation and Characteristics of Thermal Resistance Polysiloxane/Al Composite Coatings with Low Infrared Emissivity[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2009, 486(1/2): 371-375.
- [7] HU C, XU G Y, SHEN X M, et al. The Epoxy-Siloxane/Al Composite Coatings with Low Infrared Emissivity for High Temperature Applications [J]. Applied Surface Science, 2010, 256(11): 3459-3463.
- [8] YUAN L, WENG X L, DENG L. Influence of Binder Viscosity on the Control of Infrared Emissivity in Low Emissivity Coating[J]. Infrared Physics & Technology, 2013, 56: 25-29.
- [9] HU C, XU G Y, SHEN X M, et al. Thermal Ageing Studies on Low Infrared Emissivity Composite Coatings[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2010, 496: 691-694.
- [10] TAN W M, WANG L F, YU F, et al. Preparation and Characterization of a Greenish Yellow Lackluster Coating with Low Infrared Emissivity Based on Prussian Blue Modified Aluminum[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77: 1163-1168.
- [11] 刘凯, 谭淑娟, 徐国跃, 等. 酞青蓝对红外低发射率涂层色泽的影响[J]. 南京航空航天大学学报, 2016, 48(1): 53-57.
LIU Kai, TAN Shu-juan, XU Guo-yue, et al. Influence of Phthalocyanine Blue on Chromaticity of Low Infrared Emissivity Coatings[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2016, 48(1): 53-57.
- [12] 徐飞凤, 徐国跃, 谭淑娟. 8~14 μm 波段低红外发射率与低光泽度兼容涂层的制备方法初探[J]. 兵器材料科学与工程, 2011, 34(4): 5-9.
XU Fei-feng, XU Guo-yue, TAN Shu-juan. Preparation Methods of Low Infrared Emissivity and Low Glossiness Coatings for 8~14 μm Wave Band[J]. Ordnance Material Science and Engineering, 2011, 34(4): 5-9.
- [13] 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: 107-112.
- [14] YUAN L, WENG X L, XIE J L, et al. Solvothermal Synthesis and Visible/Infrared Optical Properties of Al/Fe₃O₄ Core-Shell Magnetic Composite Pigments[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2013, 580: 108-113.
- [15] 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]. 复合材料学报, 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.
- [16] 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.
- [17] 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 & Engineering C Materials for Biological Applications, 2013, 33(1): 99.