

DOI:10.16356/j.1005-2615.2019.01.020

## 黑色色浆对氟树脂/铝红外涂层性能的影响

闫小星<sup>1</sup> 潘萍<sup>1</sup> 徐国跃<sup>2</sup>

(1. 南京林业大学家居与工业设计学院, 南京, 210037; 2. 南京航空航天大学材料科学与技术学院, 南京, 211106)

**摘要:**以铝、黑色色浆为填料, 氟树脂为粘合剂, 制备了氟树脂/铝红外涂层, 研究了黑色色浆含量对氟树脂/铝红外涂层性能的影响。性能测试包括光泽度、色差、红外发射率、硬度、附着力、抗冲击性、粗糙度、光学测试、耐腐蚀性等。结果表明, 在黑色色浆含量为 1.0% 时, 整个氟树脂涂层的性能最优。当黑色色浆的含量由 1.0% 上升到 9.0%, 涂层表面光泽度不断下降, 涂层  $\Delta E$  值不断减小, 涂层表面红外发射率逐渐升高, 涂层的硬度都是 6H, 涂层的附着力等级为 0 级, 红外光谱吸收峰逐渐增强。当黑色色浆含量为 0%~3.0%, 抗冲击性都超过 50 kg·cm, 抗冲击性较大。当黑色色浆含量为 0%~5.0% 时, 涂层表面粗糙度比较低。当黑色色浆含量为 1.0% 时, 涂层的耐腐蚀性能最佳。

**关键词:**黑色色浆; 铝粉; 氟树脂; 涂层性能

中图分类号: TQ630

文献标志码: A

文章编号: 1005-2615(2019)01-0131-06

## Effect of Black Color Pulp on Performance of Fluorine Resin/Aluminum Infrared Coating

YAN Xiaoxing<sup>1</sup>, PAN Ping<sup>1</sup>, XU Guoyue<sup>2</sup>

(1. College of Furnishings and Industrial Design, Nanjing Forestry University, Nanjing, 210037, China; 2. College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

**Abstract:** Fluorine resin/aluminum infrared coating is prepared with aluminum black color pulp as filler and fluorine resin as binder. The effect of black color pulp content on the performance of fluorine resin/aluminum infrared coating is investigated. Performance tests include glossiness, color aberration, infrared emissivity, hardness, adhesion, impact resistance, roughness, optical testing, corrosion resistance, etc. The results show that when the content of black color pulp is 1.0%, the performance of the whole fluorine resin coating is the best. When the content of black color pulp increases from 1.0% to 9.0%, the surface glossiness of the coating decreases continuously. The  $\Delta E$  value of the coating decreases. Infrared emissivity of coating surface increases gradually. The hardness of the coating is 6H. The adhesion of the coating is grade 0, and the absorption peak of infrared spectrum gradually enhances. When the content of black color pulp is 0%—3.0%, the impact resistance is higher than 50 kg·cm, and the impact resistance is high. When the content of black color pulp is 0%—5.0%, the surface roughness of the coating is low. When the black color pulp content is 1.0%, the corrosion resistance of the coating is the highest.

**Key words:** black color pulp; aluminum powder; fluorine resin; coating property

**基金项目:**江苏省高校自然科学研究(14KJB220007)资助项目;江苏省自然科学基金青年基金(BK20150887)资助项目。

**收稿日期:**2018-05-09; **修订日期:**2018-10-08

**通信作者:**闫小星,女,副教授,硕士生导师, E-mail: yanxiaoxing@nuaa.edu.cn。

**引用格式:**闫小星,潘萍,徐国跃. 黑色色浆对氟树脂/铝红外涂层性能的影响[J]. 南京航空航天大学学报, 2019, 51(1): 131-136. YAN Xiaoxing, PAN Ping, XU Guoyue. Effect of Black Color Pulp on Performance of Fluorine Resin/Aluminum Infrared Coating[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2019, 51(1): 131-136.

伴随着红外探测设备以及红外制导武器的快速发展,红外低发射率涂层(Infrared low emissivity coating, IRLEC)已经成为当下比较重点关注的话题<sup>[1]</sup>。构成涂层组成的 3 种组成物质:助剂、填料、粘合剂,其中,填料中金属填料性能最优,对可见光的反射能力很强,得到的红外隐身性能较好,不过对于可见光隐身无益,而铝由于便宜容易得、性能较好,因此应用最多。各类粘合剂都具有相对较高的发射率<sup>[2]</sup>。红外隐身性能的实现主要侧重于填料的性质,有时候为了改善红外性能,还需要添加一些助剂。

国内研究红外热隐身涂料有较强的基础。低发射率是 IRLEC 最关键的指标,国内发射率指标普遍较高(大于 0.50)的现状在很长一段时间内一直困扰着研究人员,国内研制的涂层发射率与国外的报道(0.10 左右)存在较大差距<sup>[3-4]</sup>。徐国跃等在红外低发射率涂料方面的研究取得了重大进展<sup>[5-6]</sup>。对 IRLEC 进行光泽度控制,并同时具有较好的力学和耐腐蚀性能一直是研究的热点<sup>[7]</sup>。

本文旨在通过定量改变黑色色浆的加入量,对氟树脂/铝红外涂层进行物理改性,并探索该类改性对光泽度、色差、红外发射率、硬度、附着力、抗冲击性、粗糙度、光学测试、耐腐蚀性等的影响,以求得红外发射率较低时的黑色色浆含量。

## 1 氟环氧/Al 涂膜样品制备和测试

### 1.1 实验材料及设备

#### (1) 实验原材料

涂料:FPU 树脂和固化剂 JF100 由巨化集团提供。

填料:Al 粉 4017。

基材:100 mm×50 mm×1 mm 铝板。

其他辅助材料:纳米浆黑 9927 由宜高公司提供,是将炭黑颜料加入丙二醇甲醚醋酸酯、复合二元酸和醋酸丁酯等溶剂中,然后加入特殊结构的超分散剂、流变剂和触变剂进行研磨。炭黑颜料含量为 20%,粒径为纳米级别。

#### (2) 实验设备

固化设备:鼓风干燥机。

测试设备:电子天平,光泽度测量仪,涂层划格计,粗糙度仪,色差仪,红外发射率仪。

### 1.2 涂层制备

第一步在基板上实行预处理,第二步用砂纸打磨、除油,然后在烘箱中烘干。纳米浆黑 9927 按照

预先设定好的量加入 Al 粉和 FPU 树脂为固定比率的涂料中,混合搅拌均匀,后沉积在事先处理平整的铝板基板(100 mm×50 mm×1 mm)上,涂层厚度大约 60 μm,在鼓风干燥机中 40 °C 环境下固化 2 h。

在预实验中,氟树脂质量与固化剂质量比例为 10:1,铝粉质量/(铝粉+氟树脂+固化剂质量)为 40%,(氟树脂+固化剂质量)/(铝粉+氟树脂+固化剂)为 60%,黑色色浆质量/(铝粉+氟树脂+固化剂+黑色色浆质量)为 0, 1.0%, 3.0%, 5.0%, 7.0%, 9.0%, 10.0%。各个变量如表 1 所示。

表 1 不同颜料组成配比实验表

Tab. 1 Experimental table of composition of different pigments

编号	纳米浆黑 含量/%	铝粉质 量/g	氟树脂+固化 剂质量/g	黑色色浆 质量/g
1	0	2.00	3.00	0
2	1.0	1.98	2.97	0.05
3	3.0	1.94	2.91	0.15
4	5.0	1.90	2.85	0.25
5	7.0	1.86	2.79	0.35
6	9.0	1.82	2.73	0.45
7	10.0	1.80	2.70	0.50

### 1.3 测试与表征

涂层的表面结构和形态通过 JSM-5610LV 扫描电镜表征。涂层抗冲击强度按 GB/T1732—93 进行测定。涂层 8~14 μm 红外发射率通过 Bruker Vertex 70 红外发射率测试仪测试。涂层光泽度采用 BGD512-60 型光泽度仪(广州标格达实验仪器用品有限公司生产)进行测试。将样品浸泡在 3.5%(质量分数) NaCl 溶液中,待监测开路电位稳定后,进行塔菲尔极化测试,测试范围为开路电位±0.3 V。

## 2 结果与讨论

由表 2 和图 1 可知,加入黑色色浆后,氟树脂涂层表面光泽度已经低于 35%,达到了亚光泽度,同时当黑色色浆含量不断增加时,涂层表面光泽度不断下降,下降速率保持一定。黑色色浆的主要成分是炭黑,炭黑颗粒粒度大,颗粒大小不均,含量越高颗粒大小的不均程度越高,所以光泽度越低<sup>[8]</sup>。

通过图 2 和表 3 可知,当黑色色浆量不断增加时,涂层的 L\* 值不断减小。同时当黑色色浆含量

表2 光泽度实验表

Tab.2 Experimental table of glossiness

编号	黑色色浆含量/%	氟树脂+固化剂质量/g	黑色色浆质量/g	光泽度/%
1	0	3.00	0	23.0
2	1	2.97	0.05	17.6
3	3	2.91	0.15	15.0
4	5	2.85	0.25	12.8
5	7	2.79	0.85	10.1
6	9	2.73	0.45	7.4
7	10	2.70	0.50	5.6

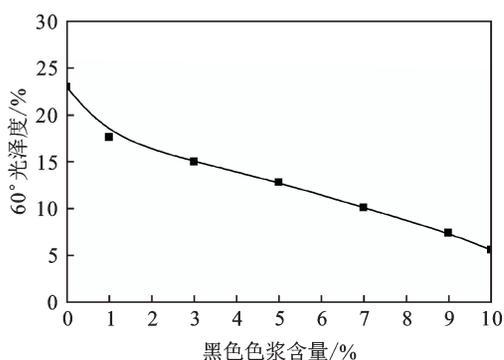


图1 黑色色浆含量对于光泽度的影响

Fig. 1 Effect of black color pulp content on glossiness

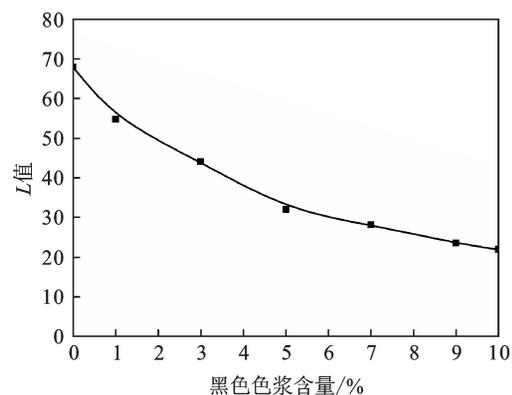


图2 黑色色浆含量对于L值的影响

Fig. 2 Effect of black color pulp content on L value

由0增加到9.0%时,涂层 $\Delta E$ 值不断减小到6.7;当黑色色浆含量由9.0%增加到10.0%,色差值由6.7增加到9.6。颜料的显色是由光线对其发色基团与助色基团的作用结果,颜料粒子的大小对其颜色性能也有很大的影响。为了保证少量配色色光反应一致,在一定范围内颜料粒度提高,遮盖力增加。粒径越小的粒子,其比表面积愈大,吸收光能就多,细度小,其着色力提高。粒径小的粒子过多,容易发生絮凝,不利于分散,光泽度降低<sup>[9]</sup>。

表3 色差实验表

Tab.3 Experimental table of color difference

编号	黑色色浆含量/%	铝粉质量/g	氟树脂+固化剂质量/g	黑色色浆质量/g	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$
1	0	2.00	3.00	0	67.8	1.1	-2.3	42.1
2	1.0	1.98	2.97	0.05	54.6	2.8	3.3	29.5
3	3.0	1.94	2.91	0.15	43.9	2.5	5.5	20.1
4	5.0	1.90	2.85	0.25	31.9	2.5	5.0	10.4
5	7.0	1.86	2.79	0.35	28.0	2.3	5.7	9.5
6	9.0	1.82	2.73	0.45	23.5	3.0	2.7	6.7
7	10.0	1.80	2.70	0.50	21.8	2.3	5.1	9.6

通过表4和图3可知,伴随黑色色浆含量增加,氟树脂涂层表面红外发射率逐渐升高,且由此可见,黑色色浆含量对于涂层表面红外发射率有明显影响,增加了氟树脂涂层的表面红外发射率。红外

表4 红外发射率实验表

Tab. 4 Experimental table of infrared emission rate

编号	黑色色浆含量/%	铝粉质量/g	氟树脂质量+固化剂质量/g	黑色色浆质量/g	红外发射率
1	0	2.00	3.00	0	0.115
2	1.0	1.98	2.97	0.05	0.166
3	3.0	1.94	2.91	0.15	0.266
4	5.0	1.90	2.85	0.25	0.325
5	7.0	1.86	2.79	0.85	0.479
6	9.0	1.82	2.73	0.45	0.493
7	10.0	1.80	2.70	0.50	0.566

光线射入涂层后,穿过含有黑色色浆的成膜物质,黑色色浆吸收红外光,从而使发射率增加。红外光线的传输过程到达铝粉表面,被铝粉反射和黑色色浆吸收,涂层显色的同时增加了红外发射率<sup>[10]</sup>。当

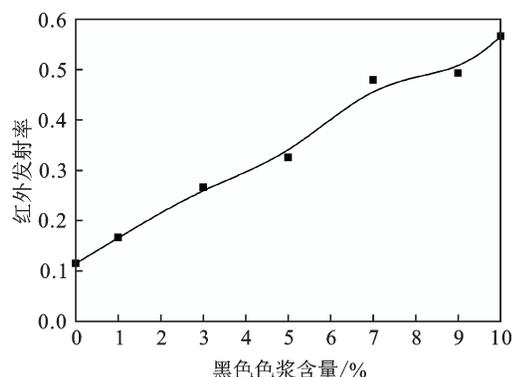


图3 黑色色浆含量对于红外发射率的影响

Fig. 3 Effect of black color pulp content on infrared emissivity

黑色色浆含量小于3.0%时,涂层具有较低的红外发射率。

根据实验可知,当黑色色浆含量从0%~10.0%,氟树脂涂层的硬度都是6H。表面黑色色浆加入不影响涂层的硬度,涂层可以完全固化。由图4可知,当黑色色浆含量为0%~9.0%,涂层的附着力等级为0级,当含量为10.0%时,附着力等级为1级。铝粉密度低,在涂料中的漂浮力较大,使其在涂层表面分布较多,导致色浆中的炭黑颗粒在涂层表面分布相对较少且不是很均匀,因此黑色色浆增加至10.0%,增加了涂层对基板的附着力<sup>[11]</sup>。

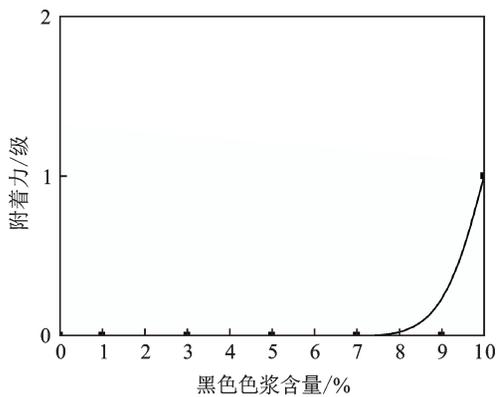


图4 黑色色浆含量对附着力的影响

Fig. 4 Influence of black color pulp content on adhesion

通过图5可知,当黑色色浆含量为0%~3.0%,抗冲击性都是50 kg·cm,抗冲击性较大。当黑色色浆含量为10.0%,抗冲击性最小。黑色色浆添加量高于5.0%,继续增大,涂层的抗冲击性能越差,这是由于表面炭黑添加量越多,涂层的固含量越大,相对的树脂含量降低了,涂层呈现粉体状态程度增强,导致抗冲击性能降低<sup>[12]</sup>。

通过图6可知,当黑色色浆含量为0%~5.0%,涂层表面粗糙度比较低,涂层光滑。当黑色色浆含量为5.0%~10.0%时,涂层表面粗糙度较

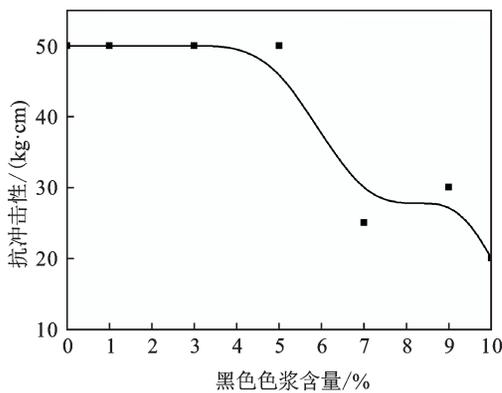


图5 黑色色浆含量对抗冲击性的影响

Fig. 5 Effect of black color pulp content on impact resistance

高,涂层的粗糙度随着黑色色浆含量的增加而增加。这是由于大量炭黑粒子的分布是不均匀的,其涂层表面呈现凸凹不平状态,致使粗糙度增加<sup>[13]</sup>。

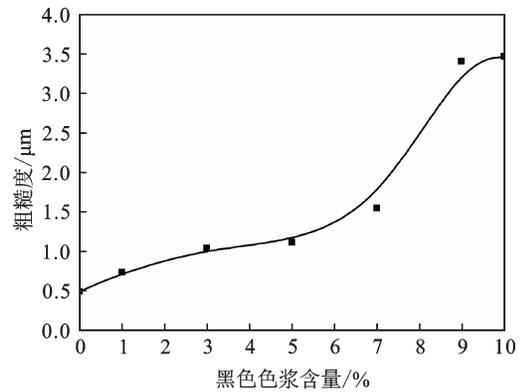


图6 黑色色浆含量对粗糙度的影响

Fig. 6 Effect of black color pulp content on roughness

通过图7可知,当黑色色浆从含量为1.0%增加到7.0%和10.0%时,红外光谱吸收峰逐渐增强,有利于减小表面反射率,从而增加了近红外波段的吸收,导致红外发射率的增加<sup>[14]</sup>。

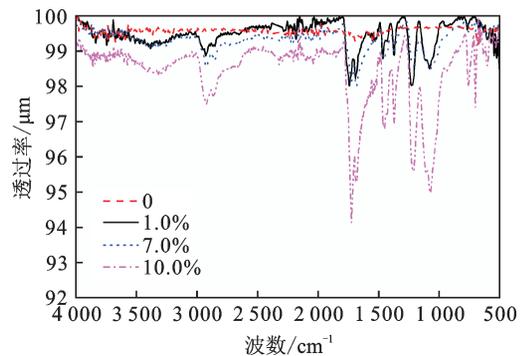


图7 黑色色浆含量对红外光谱的影响

Fig. 7 Influence of black color pulp content on infrared spectrum

经过力学性能、光学性能测试以及红外光谱的测试,当黑色色浆含量为0~3.0%时,性能较优。所以,将0%,1.0%和3.0%黑色色浆所对应的涂层进行耐腐蚀性能测试。将这3种黑色色浆含量的铝板浸在盐水中测试,得到图8和表5的数据。

由表5可知,电位  $E_{corr}$ (V)越高,电阻  $R_p$ ( $\Omega/\text{cm}^2$ )

表5 黑色色浆含量对耐腐蚀性能的影响

Tab.5 Effect of black color pulp content on corrosion resistance

含量/%	$E_{corr}/\text{V}$	$R_p/(\Omega \cdot \text{cm}^{-2})$	$I_{corr}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\beta_a/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	$\beta_c/(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$
0	-0.804	670.2	$2.791 \times 10^{-5}$	72.75	105
1.0	-0.772	1 899.8	$8.821 \times 10^{-6}$	56.30	122
3.0	-0.776	639.7	$3.582 \times 10^{-5}$	90.34	127

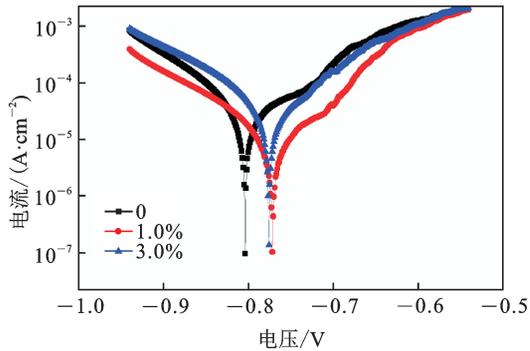


图8 不同黑色色浆含量的塔菲尔曲线图

Fig. 8 Tafel curves of black color pulp with different contents

越大,电流  $I_{\text{corr}}$  ( $\text{A}/\text{cm}^2$ ) 越小,耐腐蚀性能越好。所以,当黑色色浆含量为1.0%时,氟树脂涂层性能最好。由图9的扫描电镜图也可以看出,黑色色浆的添加影响了涂层的致密性<sup>[15]</sup>。黑色色浆中的炭黑作为无机粉体填料添加到涂料里,在与氟树脂结合成涂膜的时候,由于受到炭黑表面形状、粒径、涂料体系中表面润湿剂和溶剂的影响,在树脂和导电炭黑之间会形成结合的缺陷,从而影响整个涂膜的致密性,并且炭黑添加越多,这种树脂与炭黑间的缺陷越严重,从而影响了涂层阻抗水分和氧气渗透的能力<sup>[16]</sup>。

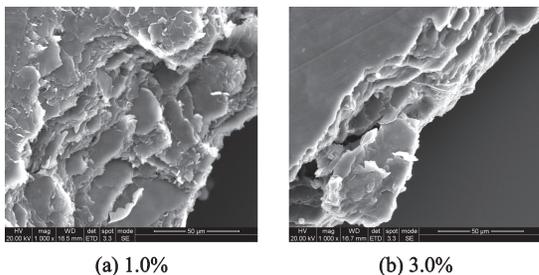


图9 不同黑色色浆含量的扫描电镜图

Fig. 9 Scanning electron microscopy of different black color pulp contents

### 3 结 论

(1)通过改变黑色色浆的含量,同时使铝粉和氟树脂含量保持固定比值,制备出涂层表面低红外发射率和低亚光光泽度以及明度较低、附着力及抗冲击性较好、低粗糙度的涂层。

(2)在黑色色浆含量为1.0%时,整个氟树脂涂层的光泽度较低,且明度较低;在黑色色浆含量为1.0%时,氟树脂涂层有较好的附着力、较低的粗糙度、较好的抗冲击性。

(3)综合考虑各种性能,当黑色色浆含量为1.0%时,能够得到综合性能优良的低红外发射率、

低光泽度的氟树脂涂层。

#### 参考文献:

- [1] LIANG J, LI W, XU G Y, et al. Preparation and characterization of the colored coating with low infrared emissivity based on nanometer pigment [J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 115: 74-78.
- [2] 郭军红, 邵竞尧, 许芬, 等. RAM-相变微胶囊红外微波隐身复合材料[J]. 精细化工, 2017, 34(12): 1350-1355.
- [3] 刘宁, 徐国跃, 谭淑娟, 等. 耐高温低发射率涂层的低温固化及抗热震研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2017, 49(1): 45-49.
- [4] 钱雪, 徐国跃, 谭淑娟, 等. 3~5  $\mu\text{m}$  波段耐高温低发射率涂层抗热震性能研究[J]. 南京航空航天大学学报, 2016, 48(1): 48-52.
- [5] 刘凯. 色度与红外低发射率性能兼容涂层制备及性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2016.
- [6] YU H J, XU G Y, SHEN X M, et al. Effects of size, shape and floatage of Cu particles on the low infrared emissivity coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 66(2): 161-166.
- [7] QIAO Z, MAO J. Multifunctional poly (melamine-urea-formaldehyde)/graphene microcapsules with low infrared emissivity and high thermal conductivity [J]. Materials Science & Engineering B, 2017, 226: 86-93.
- [8] 林丽隽. 水性炭黑色浆的制备及性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.

- South China University of Technology, 2012.
- [9] PAN W L, ZHOU Y M, HE M, et al. Synthesis, helicity, and low infrared emissivity of optically active polys(N-propargylamide) bearing stigmasteryl moieties [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1142: 285-292.
- [10] LIU Y F, XIE J L, LUO M, et al. The synthesis and optical properties of Al/MnO<sub>2</sub> composite pigments by ball-milling for low infrared emissivity and low lightness [J]. *Progress in Organic Coatings*, 2017, 108: 30-35.
- [11] KOZLOVA A A, KONDRASHOV E K, DEEV I S. Protective properties of paint and lacquer coatings based on a fluorine-containing film-forming material [J]. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2016, 52(7):1181-1186.
- [12] OLAH A, CROITORU C, TIEREAN M H. Surface properties tuning of welding electrode deposited hardfacings by laser heat treatment [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 438:41-50.
- [13] SALCA E A, KRYSTOFIAK T, LIS B. Evaluation of selected properties of alder wood as functions of sanding and coating [J]. *Coatings*, 2017, 7(10):176.
- [14] 叶圣天,成声月,刘朝辉,等. 冷颜料在红外隐身涂料中的应用 [J]. *表面技术*, 2016, 45(2):139-143. YE Shengtian, CHENG Shengyue, LIU Zhaohui, et al. Application of cold pigments in infrared stealth coatings [J]. *Surface Technology*, 2016, 45(2):139-143.
- [15] WU C Y, ZHANG J. Corrosion protection of Mg alloys by cathodic electrodeposition coating pretreated with silane [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2010, 7(6):727-735.
- [16] 易勇,谌绍林,冯钦邦,等. 炭黑型硅胶色浆表征方法探讨及其应用 [J]. *有机硅材料*, 2016, 30(3):225-228. YI Yong, CHEN Shaolin, FENG Qinbang, et al. Study on characterization of carbon black silicone colorant and its application [J]. *Silicone Material*, 2016, 30(3):225-228.

(编辑:胥橙庭)