复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 4 期 8 月 2009 年
Vol. 26 No. 4 August 2009

文章编号：1000-3851(2009)04-0074-05

铜粉的改性及其在聚氨酯基低红外发射率复合涂层中的应用

余慧娟，徐国跃*，罗 艳，邵春明，谭淑娟
（南京航空航天大学 材料科学与技术学院，南京 211100）

摘 要： 使用 γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)作为偶联剂，对铜粉(Cu)进行了表面化学改性；研究了采用不同偶联剂浓度改性 Cu 粉时对 50%Cu/聚氨酯(PU)复合涂层力学性能、红外发射率、耐腐蚀性能的影响，并对其影响机制进行了分析。结果表明：经过改性后，硅烷偶联剂接枝于 Cu 粉表面。与未改性样品比较，适当硅烷偶联剂浓度改性的 50%Cu/PU 涂层在 8～14 μm 波段的红外发射率仍然保持很低(0.1)；涂层力学性能有较大的提高，附着力从 2 级增加到 1 级，铅笔硬度由 4 H 增加到 6 H，两者均达到最高级；在保持涂层红外发射率不变的前提下，涂层耐碱、酸、盐时间分别从 1、50、10 h 改善到 90、60、50 h；分析认为 Cu 粉的改性改善了其与聚氨酯界面的相容性及涂层致密性。

关键词： 铜粉；偶联剂；复合涂层；发射率；力学性能；耐腐蚀性能
中图分类号： TQ630；TB43 **文献标志码：** A

Modification of Cu and its application in polyurethane low infrared emissivity composite coating

YU Huijuan, XU Guoyue*, LUO Yan, SHAO Chunming, TAN Shujuan
(College of Material Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 211100, China)

Abstract: Copper powder (Cu) pigment was modified with silane coupling agent (KH550) as modifying agent. The effect and mechanism of Cu pigment modified with different coupling agent concentrations on mechanical property, infrared emissivity and corrosion resistance property of 50%Cu/polyurethane (PU) composite coatings were investigated in detail. The results indicate that the Cu pigment is modified by silane coupling agent successfully. Compared to that of Cu pigment without modification, low infrared emissivity 50%Cu/PU composite coatings treated with a suitable coupling agent concentration still keep the low value of 0.1 in 8～14 μm. However, the adhesion of the coatings is improved from grade 2 to grade 1; the hardness is increased from 4 H to 6 H. The anti-alkaline, anti-acid and anti-salt times are improved from 1 h to 90 h, 50 h to 60 h, 10 h to 50 h before the emissivity of the coatings is increased, respectively. The modification of Cu improves the interfacial compliance between Cu and PU, and results in higher compactness of the coating.

Keywords: copper powder; coupling agent; composite coating; emissivity; mechanical property; corrosion resistance property

20 世纪 70 年代以来，随着红外探测器的广泛应用及图像处理过程的日益精确，以降低和削弱敌方红外探测设备效能为目的的红外隐身技术越来越受到世界各国政府和科研人员的重视[1-5]。其中红外隐身涂料由于具有制造和施工方便、成本低、应用不受几何形状限制等特点，在热红外隐身技术研究中占有重要的地位[6-9]。

低红外发射率涂料的研制是红外隐身涂料发展的一大难点。本文作者曾经报道了在 8～14 μm 波段红外发射率低至 0.14 的涂料的制备[10]，认为将其作为目标保护涂料将获得良好的红外隐身效果。然而所制备的低红外发射率涂层体系因其高的填料填充比，使涂层力学、耐腐蚀性能下降[11]。因此，在保证红外发射率低的前提下，实现红外涂层的优

收稿日期： 2008-06-30；**收修改稿日期：** 2008-11-17
基金项目： 武器装备预研项目(51410040305HK0214)；国家自然科学基金重大研究计划(90505008)；973(xxxxx03zt2-06-ZZT2)
通讯作者： 徐国跃，教授，博士生导师，从事功能材料研究 E-mail：xuguoy@nuaa.edu.cn

良工程应用性能是本文作者的研究重点。

材料力学、耐腐蚀性很大程度取决于树脂与填料界面的结构[12]，改善两者界面的性质有利于涂层性能的提高[13-14]。硅烷偶联剂 KH550 是一种能改善聚合物与填料之间界面作用的化合物。其一端含有易于水解的基团(乙氧基)，可与金属表面的羟基或水反应生成共价键，另一端含有氨基，可与聚合物通过氢键相互作用，增强铜粉与聚合物的界面强度。从而提高复合材料的综合性能[15-16]。

本文作者以经过表面改性的 Cu 粉颗粒为填料，选择目前常用于飞机蒙皮的保护漆聚氨酯为黏合剂，制备了 Cu/PU 复合涂层，研究了 Cu 粉经偶联剂改性后对复合涂层力学性能、涂层红外发射率及耐蚀性能的影响，并针对 Cu 粉改性对低发射率涂层性能产生影响的作用机制进行了探讨。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚氨酯(PU)；Cu 粉；γ-氨丙基三乙氧基硅烷(KH550)，分子结构为 $NH_2C_3H_6Si(OC_2H_5)_3$；丙酮。

1.2 实验过程

将一定量的 Cu 粉加入丙酮中，采用超声波方法预分散 10 min。然后逐滴滴加不同浓度的硅烷偶联剂 KH550/丙酮溶液，在 40℃下使用超声波方法处理 30 min，对其进行液相表面化学改性。之后过滤，用丙酮洗涤，真空干燥，制得样品。分别选择体积比为 0.01∶1、0.02∶1、0.04∶1、0.06∶1、0.08∶1的 KH550/丙酮溶液对 Cu 粉进行表面化学改性处理，制得的铜粉改性样品标记为 Cu1、Cu2、Cu3、Cu4、Cu5，未改性铜粉标记为 Cu0。

在聚氨酯中，分别加入质量分数为 50%的不同浓度硅烷偶联剂改性得到的 Cu0、Cu1、Cu2、Cu3、Cu4、Cu5，混合搅拌→加入固化剂→混合→超声振荡→涂片→室温固化 3 天，制得 Cu/PU 复合涂层样品，分别命名为 50% Cu0/PU、50% Cu1/PU、50% Cu2/PU、50% Cu3/PU、50% Cu4/PU、50% Cu5/PU 涂层。

将试验涂层样板分别浸入到 10% NaOH、10% H_2SO_4、3%NaCl 腐蚀溶液中(GB/T 1763－79)。待达到规定浸泡时间后取出样板，水洗除腐蚀物，吹干，测量涂层发射率。

1.3 分析表征

采用中科院上海技术物理研究所研制的 IR－2 双波段发射率测量仪测量涂层在 8～14 μm 波段的红外发射率。用荷兰 Quanta 200 扫描电子显微镜对样品形貌进行表征。样品的红外吸收光谱通过美国 PE 公司 Spectrum GX－Ⅲ型傅里叶变换红外光谱仪测试获得。按 GB/T 1720－79，采用漆膜附着力实验仪测量涂层附着力；按 GB/T 1739－96，采用漆膜铅笔划痕硬度实验仪测量涂层硬度；按 GB/T 1732－79，采用漆膜冲击力实验仪测量涂层冲击力。

2 结果与讨论

2.1 Cu 粉的改性

改性前后 Cu 粉的 SEM 如图 1 所示。从图 1 可见，该 Cu 粉为径厚比很大的片状粉体，很难观

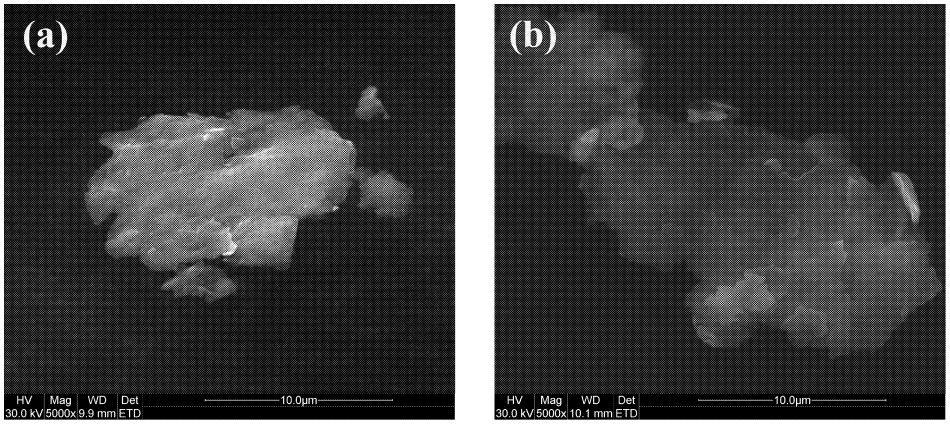

图 1 改性前(a)及改性后(b)Cu 粉的 SEM

Fig. 1 SEM images of copper powder before modification (a) and after modification (b)

察到硅烷偶联剂在 Cu 粉表面的包覆，因此对其进行 FTIR 测试。图 2 为改性前后 Cu 粉的红外光谱图。由图 2 曲线 a 可见，Cu 粉在 3467.50 cm^{-1} 出现一吸收峰，说明 Cu 粉表面存在—OH，这可能是由于暴露在空气中的 Cu 粉被部分氧化的结果，可以通过化学改性的方法对其表面进行修饰；由图 2 曲线 b 可见，在 1558.46 cm^{-1} 处出现了—NH_2 的 N—H 键弯曲振动吸收峰，在 1062.55 cm^{-1} 处有 Si—O—M(M═Si，Cu)键的吸收峰，说明硅烷偶联剂 KH550 已经通过共价键的方式接枝到 Cu 粉表面。

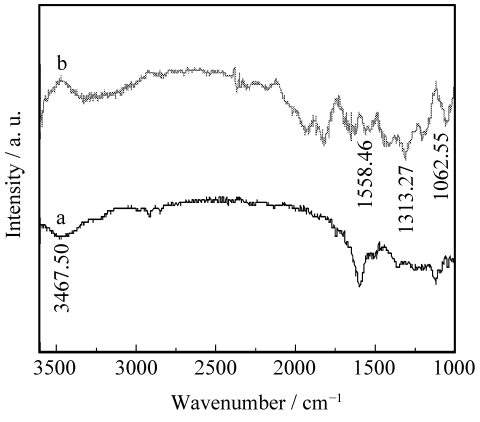

图 2　改性前(a)及改性后(b)Cu 粉的 FTIR 谱图

Fig. 2　FTIR spectra of copper powder before modification (a) and after modification (b)

2.2　Cu 粉的改性对 50%Cu/PU 复合涂层力学性能的影响

表 1 为 Cu 粉改性前后对 50%Cu/PU 复合涂层力学性能的影响。

表 1　Cu 粉改性前后对 50%Cu/PU 复合涂层力学性能的影响

Table 1　Effect of treated and untreated copper powder on mechanical properties of 50%Cu/PU composite coatings

	Volume ratio of KH550/acetone	Hardness/H	Adhesion/grade	Impact resistance/(kg·cm)
50%Cu0/PU	0.00	4	2	＞50
50%Cu1/PU	0.01	6	1	＞50
50%Cu2/PU	0.02	6	1	＞50
50%Cu3/PU	0.04	6	1	＞50
50%Cu4/PU	0.06	6	1	＞50
50%Cu5/PU	0.08	6	1	＞50

从表 1 可以看出，相对于未经改性 Cu 粉制备的涂层 50%Cu0/PU，由不同浓度偶联剂改性后 Cu 粉制备的复合涂层其力学性能都得到了明显的改善，如硬度由 4 H 增加到 6 H(最高级)，附着力从 2 级增加到 1 级(最高级)。这主要是由于经过改性的复合涂层依靠 Cu 粉表层的偶联剂将其与 PU 化学键结合起来，促进了两者的相容性，增大了两者之间的界面作用，使涂层力学性能提高。

2.3　Cu 粉的改性对 Cu/PU 复合涂层红外发射率的影响

表 2 为 Cu 粉改性前后对 Cu/PU 复合涂层红外发射率的影响。

表 2　Cu 粉改性前后对 Cu/PU 复合涂层红外发射率 ε 的影响

Table 2　Effect of treated and untreated copper powder on emittance (ε) of Cu/PU composite coatings

	Mass fraction of copper powder/%					
	0	10	20	30	40	50
$\varepsilon_{Cu0/PU}$	0.963	0.844	0.550	0.463	0.361	0.104
$\varepsilon_{Cu1/PU}$	0.963	0.853	0.553	0.460	0.370	0.106
$\varepsilon_{Cu2/PU}$	0.963	0.855	0.560	0.468	0.370	0.107
$\varepsilon_{Cu3/PU}$	0.963	0.848	0.550	0.459	0.366	0.104
$\varepsilon_{Cu4/PU}$	0.963	0.841	0.560	0.465	0.358	0.106
$\varepsilon_{Cu5/PU}$	0.963	0.854	0.548	0.460	0.364	0.106

由表 2 可以看出，当 Cu 粉添加量较小时，涂料红外发射率较高，这主要是由于填料含量小，涂料黏度低，在涂覆过程中，填料由于重力的作用下沉，表面主要是聚氨酯，致使涂料的发射率偏高。当填料 Cu 粉填充量不断增加，达到 50%时，涂料发射率很小，这是由于此时填料粒子依靠聚氨酯黏合剂连接并紧密堆积，形成排布均匀致密的膜状涂层，孔隙小，因此对红外辐射高反射低吸收，从而获得低发射率。

另外，从表 2 还得知，Cu 粉经由不同浓度偶联剂改性后对涂层红外发射率影响不大，50%Cu/PU 复合涂层红外发射率仍低至 0.1，认为将该材料作为保护涂料取代目前常用于飞机蒙皮的保护涂料聚氨酯面漆(8～14 μm 波段发射率高达 0.96)，可达到红外隐身目的。

2.4　Cu 粉的改性对 50%Cu/PU 复合涂层耐腐蚀性能的影响

由于实际应用中，处在一定的空天环境中的涂层会受到外界恶劣天气等环境的腐蚀作用，从而提

高其红外发射率，影响其隐身效果，因此本文作者提出一种有别于 Tafel 曲线、电化学交流阻抗等传统评价涂层耐腐蚀的方法，即研究在 GB/T 1763—79 规定的腐蚀介质作用下涂层发射率的变化。

图 3 为在碱、酸、盐溶液中浸泡时间对不同复合涂层红外发射率的影响。从图 3 可知，不同浓度偶联剂改性的涂层在耐腐蚀性能方面表现出差异，过少或过量偶联剂浓度改性得到的涂层(Cu1/PU、Cu5/PU)耐蚀性能弱于适当偶联剂浓度改性的涂层(Cu2/PU、Cu3/PU、Cu4/PU)，因此认为改性 Cu 粉的偶联剂用量要适当，在 0.02∶1～0.06∶1范围内最佳。图 3 还表明，与未改性涂层相比，适当偶联剂浓度改性涂层耐腐蚀性能有很大的提高，在涂层红外发射率基本保持不变的前提下，涂层耐碱时间从 1 h 增加到 90 h，耐酸时间从 50 h 增加到 60 h，耐盐时间也由 10 h 增加到 50 h。

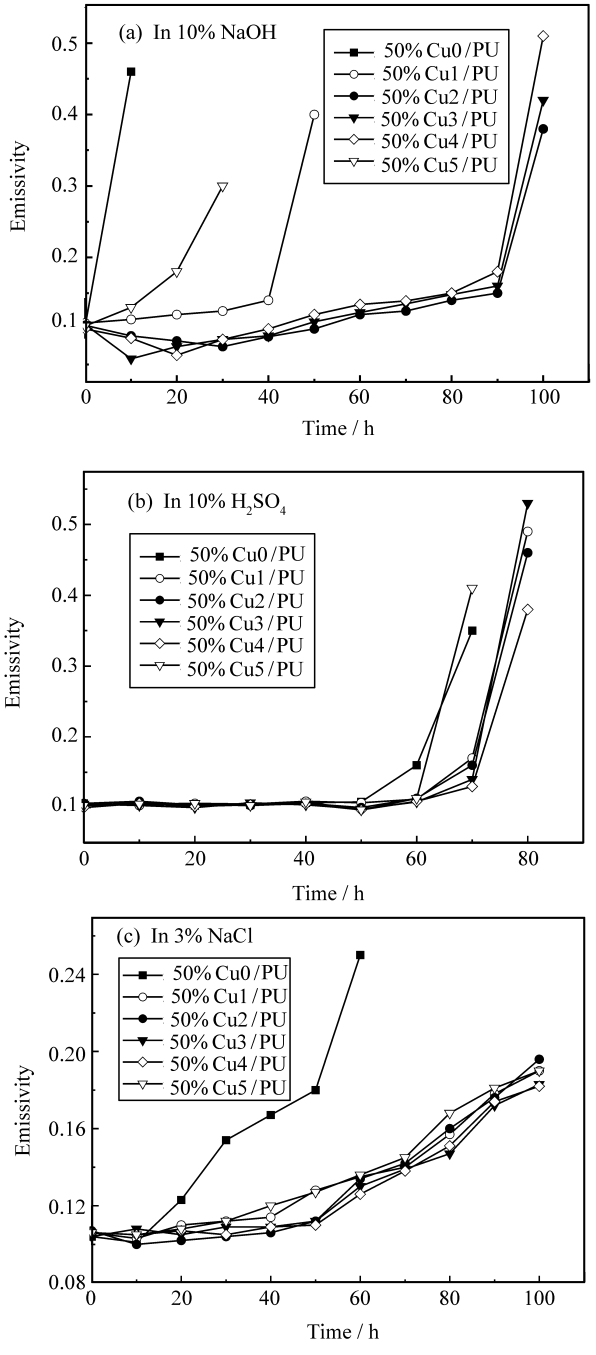

图 3　碱、酸、盐溶液中浸泡时间对不同 50%Cu/PU 复合涂层红外发射率的影响

Fig. 3　Effect of time immersed in NaOH, H_2SO_4, NaCl solution on emissivity of 50%Cu/PU composite coatings

为进一步研究 Cu 粉经偶联剂改性对耐蚀性能影响的作用机制，对改性前后涂层进行了 SEM 分析，如图 4 所示。由图 4 可以看出，偶联剂改性 Cu 粉后使复合涂层体系的致密性进一步提高，孔隙率较未改性涂层明显减小。这可能降低了腐蚀离子的透过速率，从而可以有效地减缓腐蚀因子对涂层的腐蚀；其次由于改性涂层附着力的提高，涂层浸酸碱盐溶液后其附着点并不因涂层松弛而移动，仍固

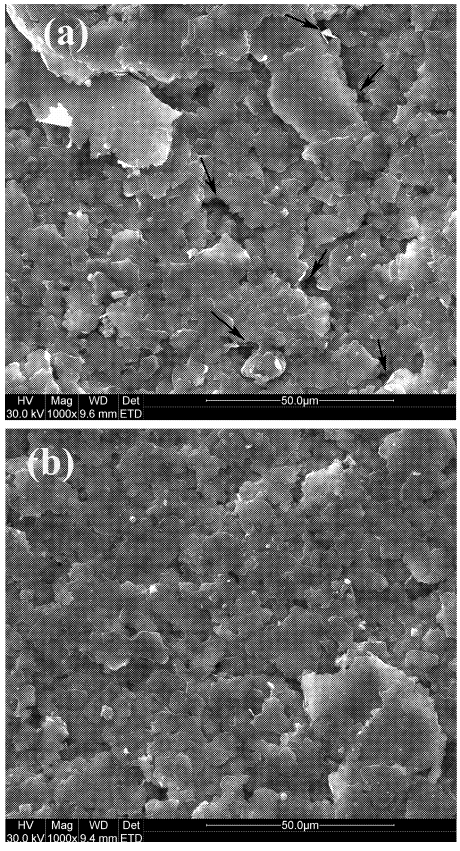

图 4　改性前(a)及改性后(b)50%Cu/PU 涂层的 SEM

Fig. 4　SEM images of 50%Cu/PU coating before modification (a) and after modification (b)

定于原附着点，涂层不易产生起泡、脱落现象。因此涂层能在腐蚀介质中保持发射率长时间不变化。

3 结　论

(1) 提出了使用硅烷偶联剂 KH550 对 Cu 粉表面进行化学改性的方法，并通过 SEM、FTIR 分析方法证明 Cu 粉表面接枝上了偶联剂。

(2) 确定了改性 Cu 粉的偶联剂最佳浓度范围。适当偶联剂浓度改性后的 50%Cu/PU 涂层红外发射率为 0.1，基本力学性能达到最高级、耐蚀性能得到极大的改善，较好实现了红外隐身涂层低发射率性能与工程应用性能兼容性。

(3) 分析认为，Cu 粉改性有利于其与成膜物质的相容性，进而改善涂层的致密性，从而提高了涂层的力学性能、耐腐蚀性能。

参考文献：

[1] 游毓聪，杜仕国，施冬梅，等. 红外隐身涂料黏合剂的应用与研究[J]. 特种涂料与涂装，2006，16(7)：50-54.
You Yucong，Du Shiguo，Shi Dongmei，et al. Application and research of the infrared camouflage coatings [J]. Modern Paint & Finishing，2006，16(7)：50-54.

[2] Zueco J，Alhama F. Inverse estimation of temperature dependent emissivity of solid metals [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer，2006，101(1)：73-86.

[3] 张卫东，冯小云，孟秀兰. 国外隐身材料研究进展 [J]. 宇航材料工艺，2000，30(3)：1-4.
Zhang Weidong，Feng Xiaoyun，Meng Xiulan. Status and development of foreign study on new stealthy materials [J]. Aerospace Materials & Technology，2000，30(3)：1-4.

[4] Aronson J R. Modeling the infrared reflectance and emittance of paints and coating，AD- A110824 [R]. Cambridge：MA 1982.

[5] 徐文兰，罗宁胜，张　珉，等. 非均匀涂层的热辐射 [J]. 红外研究，1990，9(5)：384-388.
Xu Wenlan，Luo Ningsheng，Zhang Min，et al. Thermal radiation of inhomogeneous coatings [J]. Infrared Research，1990，9(5)：384-388.

[6] Xie Guohua，Zhang Zuoguang，Wu Ruibin. Matching performance among visible and near infrared coating，low infrared emitting coating and microwave absorbing coating [J]. Journal of Wuhan University of Technology：Materials Science，2005，20(4)：55-59.

[7] Wang B，Sun X Q，Wang Z R. Study on stealth effect evaluation of infrared coating [J]. Chinese Journal of Quantum Electronics，2004，21(4)：538-541.

[8] Wang T W，Cheng C L，Zhang Q T. Study on low infrared emissivity of coating in 8～14 μm [J]. Optical Technique，2005，31(4)：598-600.

[9] 琼斯 J. 隐身技术[M]. 洪　旗，魏海滨，译. 北京：航空工业出版社，1991：52-72.

[10] 余慧娟，徐国跃，邵春明，等. EPDM 基涂层在 8～14 μm 波段红外低发射率的研究 [J]. 红外技术，2008，30(3)：154-157.
Yu Huijuan，Xu Guoyue，Shao Chunming，et al. Study on low infrared emissivity coatings with EPDM adhesive in 8～14 μm [J]. Infrared Technology，2008，30(3)：154-157.

[11] 朱方辉. 低红外发射率聚乙烯功能材料的研究 [D]. 西安：西北工业大学，2007.

[12] 王兴业，唐羽章. 复合材料力学性能 [M]. 长沙：国防科技大学出版社，1988：366-382.

[13] 黄大庆，王智永，刘俊能. 偶联剂对吸波涂层力学性能的影响及其作用机理的研究 [J]. 材料工程，1999，28(9)：28-31.
Huang Daqing，Wang Zhiyong，Liu Junneng. Effects of coupling agents on mechanical properties of radar absorbing coatings and its mechanism [J]. Journal of Materials Engineering，1999，28(9)：28-31.

[14] 王其祥，宋宝珍，李洪钟. α-Fe 金属磁记录粉表面化学改性 [J]. 无机材料学报，2002，17(5)：953-958.
Wang Qixiang，Song Baozhen，Li Hongzhong. Chemical surface coating of α-Fe magnetic particles with silane coupling agent [J]. Journal of Inorganic Materials，2002，17(5)：953-958.

[15] Kim Sang - Kyum，Choi Chang - Hee，Kang Byoung - Un. Surface treatment method of copper foil with silane coupling agent：United States，6878261 [P]. 2005-04-12.

[16] 赵永生，王克俭，朱复华. 蒙脱土/硅烷改性木粉/PVC 复合材料 [J]. 复合材料学报，2007，24(3)：63-71.
Zhao Yongsheng，Wang Kejian，Zhu Fuhua，et al. Properties of montmorillonite/silane - modified wood flour/PVC composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2007，24(3)：63-71.