

DOI:10.16356/j.1005-2615.2016.01.009

酞菁蓝对红外低发射率涂层色泽的影响

刘凯 谭淑娟 徐国跃 钱雪 王文弟 马志远 胡映雪

(南京航空航天大学材料科学与技术学院,南京,211106)

摘要:为了增加红外低发射率涂层的色彩、降低涂层明度和光泽度,采用添加纳米颜料的方法制备了一种蓝色系的红外低发射率涂层。研究了颜料添加量对涂层发射率、涂层颜色和光泽度的影响,并测定了涂层的力学性能和耐中性盐雾腐蚀性能。实验结果表明:涂层在 8~14 μm 时红外发射率为 0.3 左右;涂层的明度和光泽度均随着颜料添加量增大而降低,颜料添加量为 25% 的涂层相对于 0% 添加量的涂层,其明度降低 28.8%,光泽度 (60°) 降低 54.5%;并且涂层具有较为优异的力学性能和耐腐蚀性能。

关键词:功能涂层;红外低发射率;颜色可调;光泽度;明度

中图分类号:TQ638

文献标志码:A

文章编号:1005-2615(2016)01-0053-05

Influence of Phthalocyanine Blue on Chromaticity of Low-Infrared-Emissivity Coatings

Liu Kai, Tan Shujuan, Xu Guoyue, Qian Xue, Wang Wendi, Ma Zhiyuan, Hu Yingxue

(College of Materials Science and Technology, Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing, 211106, China)

Abstract: In order to get coatings with low glossiness, bright and polychrome, especially with the property of low infrared emissivity, a novel method for doping the nano pigment is proposed. The influence of the content of nano pigment on emissivity, color and lightness is investigated, moreover the mechanical property and the neuter salt spray resistance property of the coating are studied. The experimental results show that the infrared emissivity in 8—14 μm is around 0.3, and the lightness and the glossiness are both decreased with the pigment content increasing. When the content is increased to 25%, the lightness and the glossiness (60°) of the coating are reduced to 28.8%, 54.5%, respectively. And, the coating has the relatively excellent mechanical and anti-corrosion properties.

Key words: functional coating; low infrared emissivity; color-tunable; glossiness; lightness

红外低发射率涂层对红外辐射具有高反射、低吸收作用,可以有效隔绝热量传输路径,起到节能和伪装隐身的作用^[1-3]。涂层主要由粘合剂和红外低发射率功能颜料构成。粘合剂作为成膜物质,主要赋予涂层机械性能;低发射率功能颜料主要起反

射红外光线的作用,是决定涂层红外发射率的关键部分^[4-5]。红外低发射率功能颜料通常为片状铝粉,在可见光、红外波段均具有较高的反射率,使涂层的明度和光泽度增加,导致涂层异常明亮且颜色单一。但是从应用角度,无论是彩色/深色节能涂

基金项目:国家自然科学基金青年基金(51403102)资助项目;江苏省自然科学基金青年基金(SBK2014042556)资助项目;江苏高校优势学科建设工程资助项目。

收稿日期:2015-07-10;**修订日期:**2015-11-15

通信作者:谭淑娟,女,副教授,E-mail:tanshujuan@nuaa.edu.cn。

引用格式:刘凯,谭淑娟,徐国跃,等.酞菁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 Shujuan, Xu Guoyue, et al. Influence of phthalocyanine blue on chromaticity of low-infrared-emissivity coatings[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2016, 48(1): 53-57.

料的发展,还是可见光/红外兼容隐身的设计,均要求涂层具有低明度、低光泽和颜色可调等特性。因此,控制涂层的颜色,降低明度和光泽度,同时保持其红外低发射率特性,对改善此类涂层的应用现状具有重要的现实意义。

目前已报道的相关研究主要采用包覆法和颜料球磨法,刘永峙等^[6]采用化学液相沉淀法在铝粉表面包覆 CdS 和 ZnS、在铜粉表面包覆酞菁蓝制备了具有一定颜色和光泽的复合粉体;张凤国等^[7]采用着色颜料与片状铝粉以及树脂共球磨方法制备了深绿色、浅绿色和土黄色涂层,红外发射率分别为 0.89, 0.76 和 0.64;袁乐等^[7]采用液相沉淀法在片状铝粉表面包覆 Cr_2O_3 制备了复合粉体颜料,相比于纯铝粉颜料明度下降 15,远红外波段反射率下降不到 10%。以上研究都有一定进展,但是涂层的发射率仍然较高,复合粉体距离实用仍然较远。

纳米色浆是将颜料与高效分散剂充分润湿混合后经研磨分散至颜料粒子中位粒径在 100 nm 以下制成的色浆。这类色浆具有稳定性好、抗絮凝、展色极佳及耐光耐候性优异等特点;色浆中颜料粒径极小、粒径分布窄,在一定浓度下能够呈现出一定的长波透明性^[8-9]。本文将利用这一特性尝试采用纳米颜料对涂层进行着色实验,重点讨论了纳米颜料对涂层发射率、颜色和光泽的影响,另外对涂层的力学性能和耐腐蚀性能做了初步检验。

1 实验过程

1.1 样品制备

向 PU-8 树脂(中海油常州涂料化工研究院)中加入定量的酞菁蓝色浆(苏州世名科技股份有限公司,酞菁蓝质量含量 20%,型号 SUP8013),充分混合均匀后;加入定量的铝粉,然后用乙酸丁酯稀释搅拌至颜料、铝粉和树脂形成均匀分散体系,并用乙酸丁酯初步调整粘度;按照与 PU-8 树脂固含量 1:1 的量加入 N-3375 固化剂(德国拜耳);混合均匀后用乙酸丁酯调整粘度在 15~20 s(涂-4 杯);然后采用喷涂法进行喷涂。室温表干后在 80 °C 下烘烤 10 h 左右。

1.2 分析表征

实验依据国标进行了力学性能实验(GB/T 6739—2006;GB/T 9286—1998;GB/T 1731—93;GB/T 1732—93),中性盐雾试验(GB/T 1771—2007),检测了涂层力学性能以及耐中性盐雾腐蚀性能。

另外,对涂层进行了 8~14 μm 波段红外发射率测试(IR-2 型双波段发射率测量仪),测试了涂层 60° 光泽度(JKGZ-206085 三角度光泽度仪),并且分析表征了色浆中颜料的粒径分布(马尔文 mastersizer3000)、涂层色相色差(X-rite RM200QC,氧化镁作为白板校准)以及涂层表面和断面的扫描电子显微图像(日立 S-400 场发射扫描电子显微镜)。

2 结果与讨论

2.1 颜料的添加量对涂层发射率的影响

图 1 显示了涂层中酞菁蓝含量对发射率的影响曲线。由图 1 可见,涂层中酞菁蓝颜料含量从 5% 增加到 25% 的过程中,涂层的发射率基本维持在一个水平范围内,并未随着颜料含量的增加而出现大幅上升的现象。甚至酞菁蓝含量在 25% 时,涂层发射率与未添加酞菁蓝色浆的涂层极为接近,这说明酞菁蓝质量含量在 5%~25% 范围内对涂层发射率的影响较小。红外光线射入涂层后,穿过含有酞菁蓝颜料的成膜物质,到达铝粉表面,被铝粉反射,再透过成膜物质投射出去,这是红外光线的传输过程,铝粉上表面至涂层表面之间为有效着色层。实验结果表明,所制备的涂层,其有效着色层对红外光线传输影响较为微弱,即有较高的红外透过性,能够达到基本不影响涂层发射率的目的。

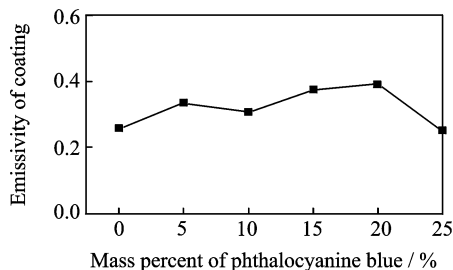


图 1 涂层中酞菁蓝含量对发射率的影响

Fig. 1 Influence of phthalocyanine blue content on emissivity of coating

2.2 颜料添加量对涂层颜色和光泽度的影响

图 2 为所制备涂层的颜色在 CIE 1931- xy 色度坐标中的位置(注:CIE 为国际标准照委员会,CIE 1931- xy 色度坐标是国际照明委员会根据他们的试验结果于 1931 年制定的色空间,用于颜色的计算)^[10],从右往左编号为 a, b, c, d, e, f 的 6 个点依次为添加酞菁蓝质量百分含量 0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25% 的涂层。可以看出,随着酞菁蓝颜料的添加,涂层的颜色向着深蓝色平滑,说

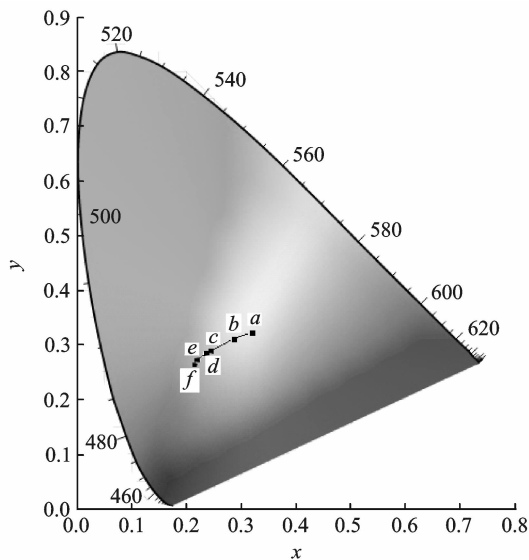


图 2 涂层颜色在 CIE 1931-xy 色度坐标中分布

Fig. 2 Distribution of coating color in CIE 1931-xy colorspace

明所选用的酞菁蓝颜料能够在对涂层发射率影响极小的前提下给涂层提供一定的颜色,并且具有一定的颜色可调性。

图 3 为颜料添加量对涂层明度和光泽度(60°)的影响。明度是物体对各种色光反射率大小的反映,表征涂层颜色的明亮程度,可由色差仪直接测出。涂层光泽度(60°)为涂层在与水平成 60° 方向上的反射光线的的能力。由图 3 可见,随着涂层中酞菁蓝的增加,涂层的明度和光泽度均呈现下降趋势。这是因为随着含量增加颜料粒子对可见光的散射作用变强,使涂层反射出的光线变少,对人眼的刺激减弱^[9],涂层明度降低;同时在特定方向上反射光量也变少,涂层光泽度降低。当涂层中酞菁蓝的含量由 0% 增加到 25% 时,涂层光泽度降低 54.5%,明度降低 28.8%,能够很好地满足低明度和低光泽的要求。

2.3 纳米颜料粒度表征及在涂层中分布

实验中对色浆样品进行了颜料粒度分布表征,如图 4 所示,酞菁蓝色浆的颜料粒径均分布在 100 nm 以下,涂层扫描电子显微图像显示结果与之相近。

图 5 为 20% 酞菁蓝含量涂层的扫描电子显微图像。从显微图像可见,着色颜料在铝粉间隙和上表面都有分布,颜料粒子有一定的团聚现象。从断面结构图像可见,在铝粉片层中间同样分布有颜料粒子。根据这些结果可以得出:着色颜料在成膜物

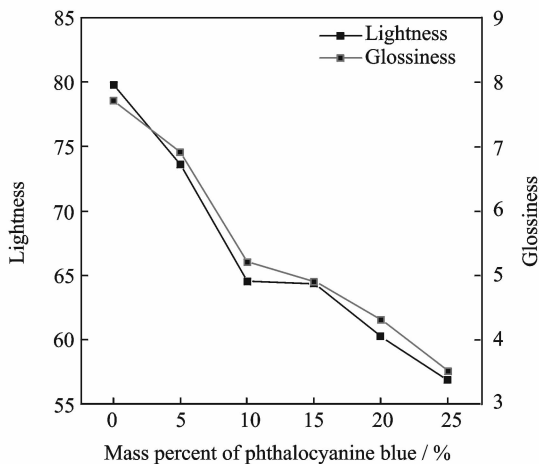


图 3 酞菁蓝含量对涂层明度和光泽度的影响

Fig. 3 Influence of phthalocyanine blue content on glossiness and lightness

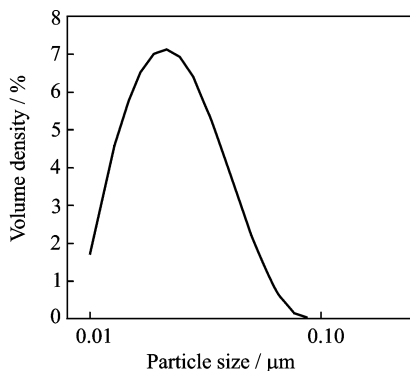


图 4 色浆中酞菁蓝颜料的粒径分布

Fig. 4 Distribution of phthalocyanine blue in color paste

质体系中呈现较为均匀的分散状态,形成纳米分散体系,而铝粉在这一体系中呈片状堆叠分布,铝粉层至涂层表面一部分是有效着色层。着色颜料粒子充分均匀地分布在这些空间,由于颜料粒径比 $8\sim 14\ \mu\text{m}$ 红外光线波长小很多,在适当的浓度下,粒子对红外光线的散射强度极小^[8],从而使粒子群产生红外透过效应,即对涂层红外线传输影响微弱,涂层发射率几乎不变;而在可见光波段仍然有着良好的色度学和光度学特性,显现出良好的着色效果。

2.4 涂层的力学性能

涂层的厚度对于涂层力学性能影响比较大,实验中控制涂层厚度在 $60\sim 80\ \mu\text{m}$ 之间,对涂层进行力学性能测试,结果如表 1 所示。可见,相比于酞菁蓝含量 0% 的涂层,添加了酞菁蓝颜料的涂层

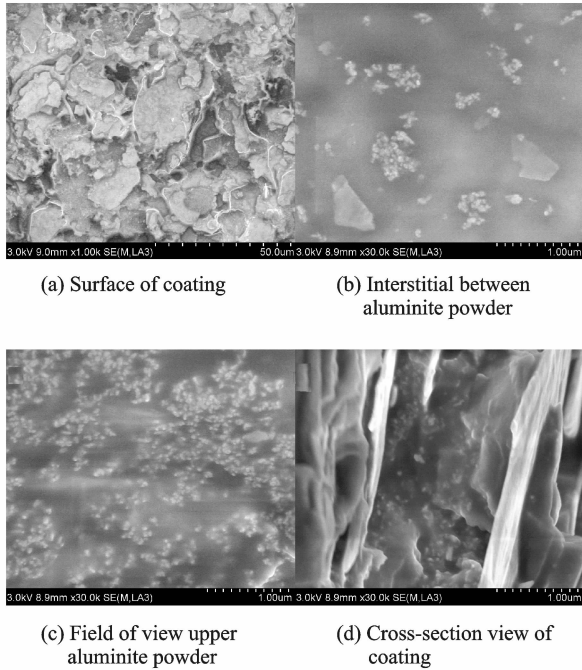


图5 20%酞菁蓝含量涂层的扫描电子显微图像
Fig. 5 Scanning electron microscope of coating with 20% phthalocyanine blue content

在力学性能上几乎没有差别;添加纳米着色颜料后涂层的硬度略有提高,而附着力、柔韧性和耐冲击性与基础涂层一致。一般来说,由于纳米着色颜料比传统颜料与树脂的结合力要好,能够与成膜物质形成更稳定的分散体系,在增加涂层硬度的同时能够赋予成膜物质更大的韧性^[11]。本文结果没有很好地展现此性质,可能是性能测试方法的原因。

表1 涂层力学性能对比

Tab. 1 Mechanics properties of coating

酞菁蓝含量/%	涂层厚度/ μm	硬度	附着力	柔韧性/mm	耐冲击性/cm
0	60~80	2H	1	1	50
5~25	60~80	2H~3H	1	1	50

2.5 中性盐雾实验

依照 GB/T 1771—2007 进行了中性盐雾腐蚀实验,经过 370 h 的试验后涂层出现了颜色变深的现象。图 6 是经过腐蚀后的涂层照片。

经中性盐雾腐蚀 370 h 后,涂层发生吸水变色的现象,由图 6 可见:涂层吸水变色从边缘开始,这是由于对涂层样板剪裁时破坏了边缘涂层与基板的结合,而实验中并未对样品进行封边处理,导致涂层与基板之间产生扩散通道,由于涂层主体为片状铝粉堆叠的层状结构,具有很强的遮蔽性,涂层与基板间的腐蚀扩散无法反映到涂层表面;盐水进

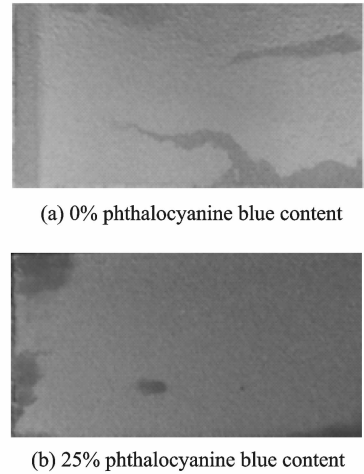


图6 涂层经 370 h 盐雾腐蚀后的图像

Fig. 6 Pictures of coating after neutral salt spray test for 370 h

入后腐蚀涂层,进一步产生纵向扩散通道,由底部向着涂层表面腐蚀,从而使涂层产生变色现象。由图可知添加酞菁蓝涂层的横向腐蚀扩散距离明显短,这是因为酞菁蓝的添加对涂层本体的填充作用,使涂层的致密度增高^[11],阻止了涂层由底至外的纵向腐蚀通道。所以,添加酞菁蓝后涂层的耐腐蚀性能有所提高。

3 结论

(1) 采用添加纳米颜料的方法,在原红外低发射率涂层的基础上制备出一种蓝色系的低光泽、低明度及低红外低发射率涂层。

(2) 制备的蓝色红外低发射率涂层,其 8~14 μm 波段发射率维持在 0.3 左右,与未添加纳米颜料的涂层极为接近;涂层的明度和光泽度均随着酞菁蓝颜料含量的增加而减小,其中酞菁蓝质量为含量 25% 的涂层与酞菁蓝质量含量 0% 的涂层相比,光泽度(60°)降低 54.5%,明度降低 28.8%;涂层的力学性能优异,并且涂层耐腐蚀性有所提高。

参考文献:

- [1] 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):361-367.
Zhang Weigang, Xu Guoyue, Xue Lianhai. Research progress of low infrared emissivity materials[J]. Infrared Technology, 2015, 37(5): 361-367.
- [2] 斯仁,吉洪湖,黄伟. 低发射率对二元喷射管无人机红外特征及探测距离的影响[J]. 南京航空航天大学学报,2013,45(5):665-670.
Si Ren, Ji Honghu, Huang Wei. Effect of low emis-

- sivity on infrared signature and detection range of UVA with 2-D ejector nozzle[J]. Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, 2013, 45(5):665-670.
- [3] 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.
Yuan Le, Weng Xiaolong, Lu Hu, et al. Preparation and infrared reflection performance of Al/Cr₂O₃ composite particles[J]. Journal of Inorganic Materials, 2013, 28(5):545-550.
- [4] 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.
- [5] 邵春明. 低红外发射率涂层的组成结构与性能研究[D]. 南京:南京航空航天大学, 2010.
Shao Chunming. Composition, structures and properties of low infrared emissivity coatings[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2010.
- [6] 刘永峙. 红外透明材料包覆片状金属粉复合粒子的制备与表征[D]. 南京:南京理工大学, 2004.
Liu Yongshi. Preparation and characterization of infrared transparent material coated sheet metal composited particles[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2004.
- [7] 张凤国. 可见光-红外隐身材料的制备与性能研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2006.
Zhang Fengguo. Preparation and properties of visible light and infrared stealthy materials[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2006.
- [8] 肖曙阳,施利毅. 纳米氧化铁黄颜料的制备和表征[J]. 上海大学学报:自然科学版, 2002, 8(3): 251-254.
Xiao Shuyang, Shi Liyi. Preparation and characterization of nanosized iron oxide yellow pigment[J]. Journal of Shanghai University: Natural Science, 2002, 8(3):251-254.
- [9] 王红霞,孙红辉,宋仔标,等. 基于蒙特卡罗方法的烟雾透过率计算与分析[J]. 红外与激光工程, 2012, 41(5):1200-1205.
Wang Hongxia, Sun Honghui, Song Zibiao, et al. Numerical calculation and analysis of transmittance of smoke screen based on Monte Carlo method[J]. Infrared and Laser Engineering, 2012, 41(5):1200-1205.
- [10] 周强. 涂料调色[M]. 北京:化学工业出版社, 2008: 10-12.
Zhou Qiang. Coating palette[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008:10-12.
- [11] 马莉娜,齐暑假,程博,等. 纳米材料改性环氧树脂的研究进展[J]. 粘接, 2014(1):75-80.
Ma Lina, Qi Shuhua, Cheng Bo, et al. Research advance in epoxy resins modified with nano-materials[J]. Adhesion, 2014(1):75-80.

