

不同粘合剂对水杨醛类席夫碱涂层的发射率 和热致变色性能的影响研究

石梦雨, 徐晨, 徐国跃, 刘初阳, 谭淑娟, 王磊

(南京航空航天大学 材料科学与技术学院, 江苏 南京 211106)

摘要: 用溶液法合成了3种不同结构的水杨醛类席夫碱填料, 并分别与2种粘合剂丙烯酸(AAS)和环氧树脂(EP)通过喷涂法制备出6种涂层; 为了研究粘合剂AAS和EP对水杨醛类席夫碱涂层的发射率和热致变色性能的影响, 我们通过红外光谱仪和紫外-可见光谱仪表征水杨醛类席夫碱填料微观结构; TG-DSC表征填料稳定性; 并分别测量了20~240°C范围内填料和涂层的热致变色情况以及在3~5 μm和8~14 μm波段的红外发射率。结果表明, 两种粘合剂的加入对热致变色几乎没有影响。EP与填料形成的涂层更接近填料的发射率。综合考虑发射率和热致变色两个因素, EP更适合作为粘合剂与水杨醛席夫碱类填料形成热致变色涂层。

关键词: 水杨醛类席夫碱; 粘合剂; 涂层; 红外发射率; 热致变色

中图分类号: TQ628.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2019)01-0092-06

Effect of Different Adhesives on the Emissivity and Thermochromic of Salicylaldehyde Schiff Base Coatings

SHI Mengyu, XU Chen, XU Guoyue, LIU Chuyang, TAN Shujian, WANG Lei

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

Abstract: In this paper, three kinds of salicylaldehyde Schiff-base fillers with different structures were synthesized via a solution synthesis method, and six kinds of coatings were prepared by spray-coating the fillers with two kinds of adhesive acrylics (AAS) and epoxy resin (EP) respectively. In order to study the effects of adhesives on emissivity and thermochromic properties of salicylaldehyde Schiff base coatings, the microstructures of salicylaldehyde Schiff base fillers were characterized using IR and UV. TG-DSC was used to characterize the stability of the fillers. The thermochromism properties and infrared emissivity at 3-5 μm and 8-14 μm of the fillers and coatings were measured at 20-40°C. The results show that the addition of the two kinds of adhesives barely affects the thermochromism properties. The infrared emissivity of the coating constructed by EP is closer to that of the fillers. Apparently, EP is a more suitable binder to form coatings with salicylaldehyde Schiff base fillers by considering both emissivity and thermochromism.

Key words: salicylaldehyde Schiff base, adhesives, coating, infrared emissivity, thermochromism

0 引言

热致变色材料是指物质在特定温度下由于结构变化等原因能够发生变色的一种材料^[1-2]。随着研究的不断深入, 热致变色材料可广泛用于工业、航空、医疗、防伪、服装和日常装饰等领域^[3-4], 其中热致变色涂层可作为智能型热控涂层以及可见光-红外隐身涂层用于航空以及军事领域^[5-6]。

可见光-红外兼容隐身技术即要求目标在红外波段下, 具有与背景一致的热辐射强度; 在可见光波段下, 具有与背景一致的色度和亮度特征, 通过控制目标热源和背景温度差, 避免被光学仪器和热成像系统探测^[7]。对于飞机、军舰、坦克、装甲车等, 用涂敷或掺杂热致变色材料的方法, 使其表面具有热致变色功能, 在一定温度下变色, 与环境匹配, 达到被掩护的目的, 同时在相应的工作波段(3~5 μm和8~14 μm)具有与背景一致的色度和亮度特征, 通过控制目标热源和背景温度差, 避免被光学仪器和热成像系统探测^[7]。对于飞机、军舰、坦克、装甲车等, 用涂敷或掺杂热致变色材料的方法, 使其表面具有热致变色功能, 在一定温度下变色, 与环境匹配, 达到被掩护的目的, 同时在相应的工作波段(3~5 μm和8~14 μm)具有与背景一致的色度和亮度特征, 通过控制目标热源和背景温度差, 避免被光学仪器和热成像系统探测^[7]。

收稿日期: 2018-05-23; 修订日期: 2018-08-31。

作者简介: 石梦雨(1995-), 女, 安徽亳州人, 硕士研究生, 主要从事功能材料研究。E-mail: 1184081559@qq.com。

通信作者: 刘初阳(1990-), 女, 湖南邵阳人, 讲师, 主要从事隐身材料研究。E-mail: liuchuyang@nuaa.edu.cn。

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

μm)满足一定的红外发射率,达到红外隐身的效果^[8]。这种隐身技术克服了迷彩和伪装网隐身固有的缺陷,提高了目标的机动性、作战范围以及全天候作战的能力^[9-10]。因此发射率和颜色是热致变色涂层作为可见光-红外隐身涂层的重要指标。热致变色涂层一般由颜料和粘合剂两部分组成,目前发射率的升高或降低大多数集中在对填料的研究^[10-11]。然而,制备涂层所使用的粘合剂也是影响涂层发射率的重要因素。若要使得涂层的颜色接近填料的颜色,尽量选择透明度较高的粘合剂。余慧娟^[12-13]等通过使用三元乙丙橡胶以及聚氨酯作为粘合剂和无机填料铜粉形成涂层,得到了具有较低发射率的铜涂层,但是其力学性能较差,适用范围有限。邵春明^[14]研究了聚氨酯作为粘合剂和铜粉形成涂层时的最佳比例,以获得最低发射率。这些研究集中在无机填料与粘合剂的匹配上,并且都是研究单一波段粘合剂对涂层红外发射率的影响,目前对有机填料和粘合剂的匹配应用于可见光-红外隐身的研究尚少。

本文经过筛选合成具有不同取代基的水杨醛类席夫碱填料,并与两种粘合剂(丙烯酸AAS和环氧树脂EP)进行匹配形成涂层,得到了与填料发射率接近且具有热致变色性能的涂层。研究不同粘合剂对涂层发射率以及变色的影响,有助于探究席夫碱涂层在未来可见光-红外隐身材料中的发展。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料及设备

试验药剂:对苯二胺,水杨醛,2-羟基-3-甲氧基苯甲醛,5-NO₂-水杨醛,乙醇,乙酸丁酯等:分析纯,阿拉丁化学试剂有限公司;丙烯酸(AAS):工业级,常州涂料化工研究院;环氧树脂(EP):工业级,重庆长寿化工有限责任公司。

试验仪器:DF-II集热式磁力加热搅拌器,Mettler Toledo TGA-SDTA851分析仪,Cary 300型UV-Vis吸收光谱仪,Nexus 870型傅里叶变换红外光谱仪,四探针电导测试仪,IR-II型红外发射率测量仪。

1.2 试验方法

1.2.1 水杨醛类席夫碱(L,F,G)填料的合成

分别称取3份0.01 mol(1.08 g)对苯二胺于三口烧瓶中,加入100 mL乙醇,待对苯二胺完全溶解后,再分别向其中加入0.02 mol(2.44 g)水杨醛溶液,0.02 mol(3.04 g)2-羟基-3-甲氧基苯甲醛和0.02 mol(3.32 g)5-NO₂-水杨醛。 N_2 保护下,60℃搅拌反应12 h。反应的进行过程伴随着溶液颜色变化,3个反应溶液颜色分别由黄色变成橙色,黄色变成橙红和黄色变成深黄色。反应完成后,分别将混合液进行抽滤处理,并用蒸馏水和无水乙醇分别将滤饼洗涤2~3遍^[15]。80℃真空干燥12 h至恒重,得橙色样品L、橙红色样品F和深黄色样品G。计算产率分别为83.6%、81.5%、78.3%。其合成示意图如图1所示。

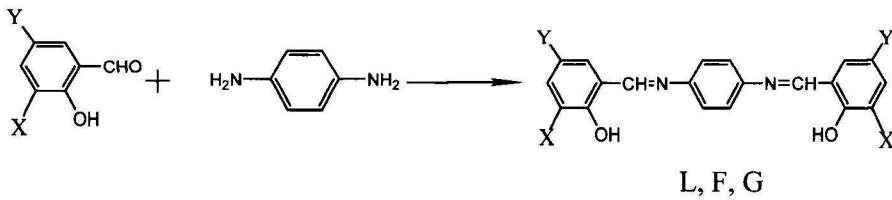
1.2.2 水杨醛类席夫碱涂层的制备

首先进行基板预处理:砂纸打磨→水洗→化学除油→水洗→烘干;

将定量水杨醛类席夫碱填料按一定比例溶解在乙酸丁酯中,然后按配比1:1分别于丙烯酸AAS和环氧树脂EP共混,用超声细胞粉碎机分散2 min,加入固化剂,用喷枪将配好的涂料喷涂在预先处理过的基板上,自然放置5 h后,80℃12 h固化成涂层。

1.2.3 水杨醛类席夫碱填料及涂层的表征与测试

通过Mettler Toledo TGA-SDTA851分析仪(瑞士Mettler Toledo)测量TG-DSC。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温区20℃~240℃,8~14 μm和3~5 μm波段的红外发射率。发射率测量仪开机后,先调整黑体温度为250℃,等到黑体温度稳定后,安装8~14 μm或3~5 μm滤光片对仪器进行校正,升温后,测量某一温度下8~14 μm或3~5 μm波段的发射率。用Cary 300型UV-Vis吸收光谱仪测试填料以及涂层的紫外-可见光谱。样品以及粘合剂采用溴化钾压片法,用Nexus 870型傅里叶变换红外光谱仪测试红外吸收光谱。将置于载玻片上的填料和涂层放在加热平台上,室温升温至240℃,观察其变色过程。使用美国PANTONE



L, F, G

L: X=H, Y=H;
F:X=OCH₃, Y=H;
G:X=H, Y=NO₂.

图1 水杨醛类席夫碱L, F, G合成示意图

Fig.1 Diagram for synthesis of salicylaldehyde Schiff base L, F, G

国际色卡确定填料及涂层颜色。

2 试验结果与分析

2.1 水杨醛类席夫碱填料的 TG-DSC 分析

图 2 为水杨醛类席夫碱填料的 TG-DSC 图, 其中图 2(a)为填料 L 的 TG-DSC 图, 可以看出填料 L 在 200℃左右有一个相变放热峰, 可能为填料热致变色过程所致, 对比 TG 图可得填料 L 在 390℃分解。图 2(b)为填料 F 的 TG-DSC 图, DSC 图显示填料 F 在 220℃左右发生相变, 结合 TG 图可得 F 的分解温度为 350℃。图 2(c)为填料 G 的 TG-DSC 图, 230℃左右产生相变放热峰, 分解温度为 370℃。由此可见水杨醛类席夫碱填料在 300℃以上热稳定性较差, 因此, 对于水杨醛类席夫碱填料的研究应该在 300℃以下温区进行。

2.2 水杨醛类席夫碱填料和粘合剂的红外谱图分析

图 3 和图 4 分别为水杨醛类席夫碱填料 L, F, G 的红外光谱图和粘合剂 AAS 和 EP 的红外光谱图。图 3 中 1609 cm⁻¹、1603 cm⁻¹、1608 cm⁻¹ 为合成席夫碱 L, F, G 亚胺结构 (C=N) 的特征伸缩振动吸收峰^[8]。结合 3432 cm⁻¹、3427 cm⁻¹、3425 cm⁻¹ 处水杨醛席

夫碱中羟基的特征伸缩振动吸收峰, 可知已合成目标填料水杨醛类席夫碱 L, F, G。

图 4 中从粘合剂 AAS 和 EP 的红外谱图可以看出, 两种粘合剂在 8~14 μm (715 cm⁻¹~1250 cm⁻¹) 和 3~5 μm (2000 cm⁻¹~3333 cm⁻¹) 都有一定的红外透过性。并且 AAS 和 EP 在两个波段红外透过性相差不大, EP 的红外透过略高于 AAS。

2.3 水杨醛类席夫碱填料的紫外光谱分析

利用 Cary 300 型 UV-Vis 吸收光谱仪测试填料 L、F、G 在 200~800 nm 波段的紫外-可见光光谱, 其中填料 200~600 nm 的紫外光谱用 DMF 做溶剂, 400~700 nm 的可见光光谱用 BaSO₄ 做基底, 进行测试结果如图 5~6 所示。图 5 为填料 L、F、G 的紫外光谱图, 可以看出填料 L 在 250~300 nm 波段内有较强的吸收峰, 这是由于亚胺基-CH=N-的 π-π* 电子跃迁引起的; 对比 L、F、G 的吸收峰位置可以看出, 峰值不断向长波移动。这是由于 F 中的-OCH₃ 和 G 中的-NO₂ 分别作为助色团和生色团与苯环相连, 改变了 π 轨道状态和能级大小, 席夫碱分子共轭链中的 π-π* 跃迁波段吸收峰发生了红移, 使吸收带向长波方向移动, 对应图 5 中 300~400 nm 的强吸收峰。

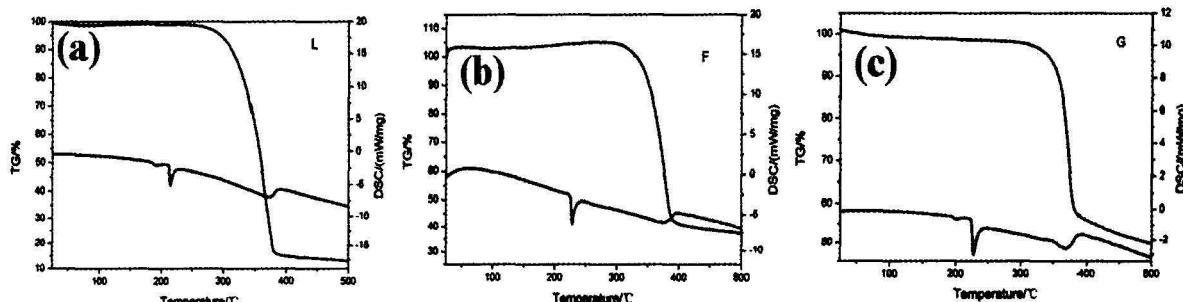


图 2 水杨醛类席夫碱填料 L, F, G 的 TG-DSC 图
Fig.2 TG-DSC of salicylaldehyde Schiff base fillers L, F, G

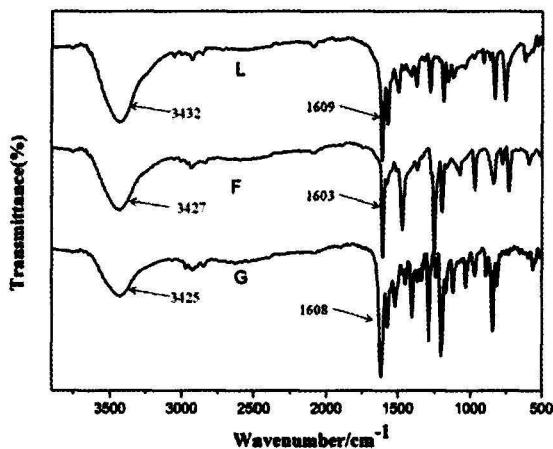


图 3 水杨醛类席夫碱填料 L, F, G 的红外光谱图
Fig.3 IR spectra of salicylaldehyde Schiff base fillers L, F, G

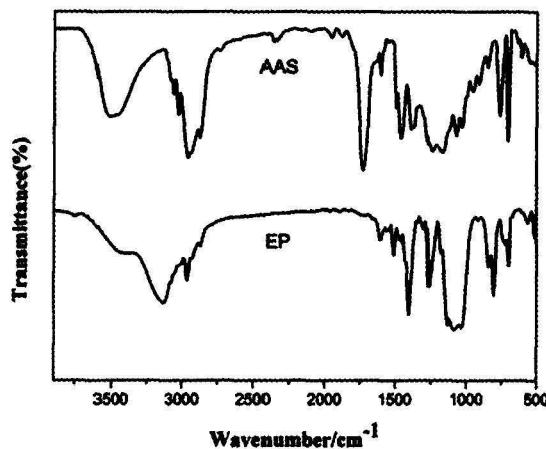


图 4 粘合剂 AAS 和 EP 的红外光谱图
Fig.4 IR spectra of adhesive AAS and EP

图6为L、F、G填料的可见光光谱图,可以看出L、F、G填料在可见光区的峰值出现在400~550 nm范围内,根据物质在可见光区吸收某一颜色的光进而显示某一颜色的互补色这一理论,400~550 nm范围物质颜色对应黄色到橙色范围,结合实际L、F、G填料的颜色橙黄色,橘红色和深黄色可知,填料实际的颜色与在可见光区吸收光颜色而产生其互补色一致,且随着颜色的黄度的减弱(L>G>F),可见光光谱中出现吸收峰逐渐向长波方向移动的趋势。

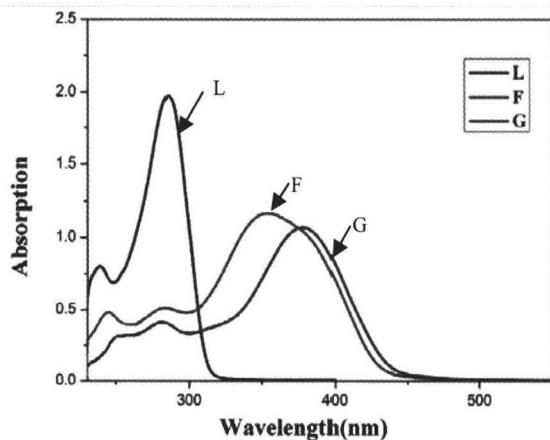


图5 水杨醛类席夫碱填料L, F, G的紫外光谱图

Fig.5 UV spectra of salicylaldehyde Schiff base fillers L, F, and G

2.4 水杨醛类席夫碱填料及涂层变温红外发射率测量及分析

图7~8为水杨醛类席夫碱填料(L, F, G)以及与不同粘合剂(AAS, EP)形成涂层后的3~5 μm发射率和8~14 μm发射率,图中可以看出,无论是哪种席夫碱填料在与2种粘合剂(AAS, EP)形成涂层时,在3~5 μm和8~14 μm波段涂层发射率都高于填料的发射率。其中AAS与3种填料形成涂层的发射率要略高于EP与3种填料形成涂层的发射率。其中,填料L与AAS形成的涂层发射率和与EP形成涂层的发射率很接近,这和填料在树脂中的分布状况和相容性有关^[16],说明填料L在与AAS和EP形成涂

层时,填料在树脂中的分布大致类似,且与两种树脂的相容性接近,所以相比其他两种填料,出现与两种树脂形成涂层发射率接近的情况。填料(L, F, G)和涂层3~5 μm以及8~14 μm平均发射率以及涂层相对于填料的发射率变化量如表1~2所示。

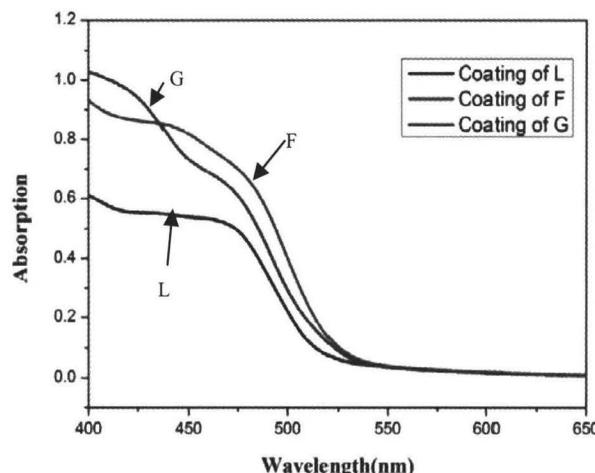


图6 水杨醛类席夫碱填料L, F, G的可见光光谱图

Fig.6 Visible light spectra of salicylaldehyde Schiff base fillers L, F, G

结合2.2节AAS和EP的红外光谱分析可知,2种粘合剂都有一定的红外透过性,所以2种粘合剂的加入会使得涂层的发射率高于填料的发射率。且EP的红外透过率略高于AAS,红外辐射的吸收则成相反情况,根据基尔霍夫定律,在热平衡状态下,物体的发射率等于它在相同温度和相同波长条件下的吸收率^[13],因此AAS的发射率略高于EP,同时AAS与3种填料形成涂层的发射率略高于EP与3种填料形成涂层的发射率。

所以图7~8中,在2个波段3~5 μm和8~14 μm,3种填料与2种不同粘合剂形成涂层发射率变化都有同一趋势,即填料与AAS形成的涂层发射率略高于填料与EP形成的涂层的发射率高于填料的发射率。因此对于水杨醛类席夫碱填料用EP作为粘合剂形成涂层时,涂层发射率更接近填料发射率。

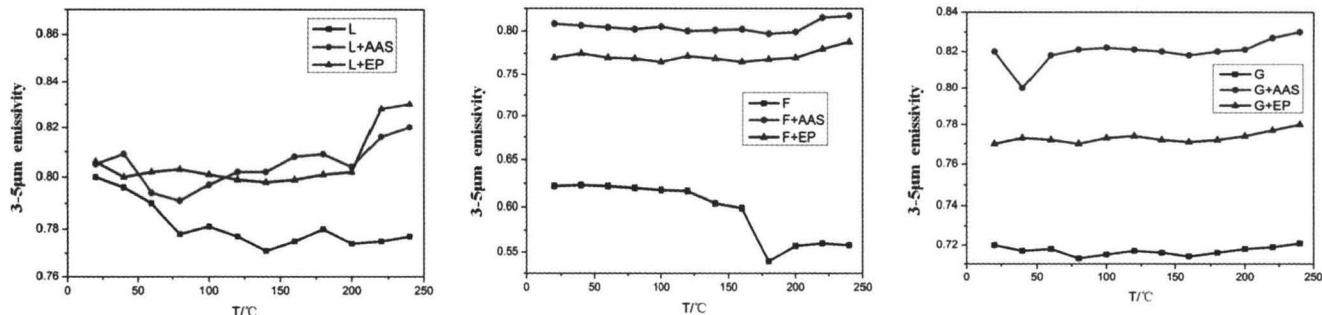


图7 水杨醛类席夫碱填料(L, F, G)以及与不同粘合剂(AAS, EP)形成涂层后的3~5 μm发射率

Fig.7 3~5 μm emissivity of salicylaldehyde Schiff base fillers (L, F, G) and coating with different binders (AAS, EP)

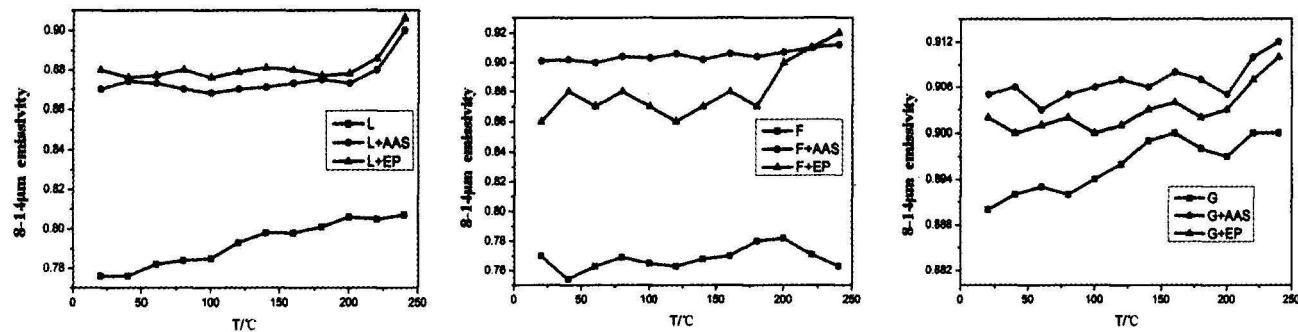


图8 水杨醛类席夫碱填料(L, F, G)以及与不同粘合剂(AAS, EP)形成涂层后的8~14 μm发射率

Fig. 8 8-14 μm emissivity of salicylaldehyde Schiff base fillers (L, F, G) and coating with different binders (AAS, EP)

表1 水杨醛类席夫碱填料(L, F, G)和涂层3~5 μm平均发射率和发射率变化量

Table 1 3-5 μm average emissivity and emissivity variations of salicylaldehyde Schiff base fillers (L, F, G) and coatings

Fillers (L, F, G) and coatings	3-5 μm average emissivity	Emissivity variations $\Delta\epsilon$
L	0.770	-
L+AAS	0.811	0.041
L+EP	0.802	0.032
F	0.624	-
F+AAS	0.811	0.187
F+EP	0.775	0.151
G	0.726	-
G+AAS	0.824	0.098
G+EP	0.772	0.046

Table 2 8-14 μm average emissivity and emissivity variations of salicylaldehyde Schiff base fillers (L, F, G) and coatings

Fillers (L, F, G) and coatings	8-14 μm average emissivity	Emissivity variations $\Delta\epsilon$
L	0.791	-
L+AAS	0.872	0.081
L+EP	0.876	0.085
F	0.772	-
F+AAS	0.900	0.128
F+EP	0.874	0.102
G	0.893	-
G+AAS	0.912	0.019
G+EP	0.901	0.008

2.5 水杨醛类席夫碱填料及涂层热致变色性能分析

根据2.1节对水杨醛类席夫碱填料L、F、G的TG-DSC图的分析可知,填料在300℃下较稳定,因此通过对填料以及涂层在20~240℃温区下加热来研究粘合剂对变色性能的影响。

填料L、F、G以及与两种粘合剂形成涂层后的热致变色性能如表3所示,结合图9,通过美国PANTONE国际色卡对比填料加热前后的颜色发现,形成涂层后与填料本身颜色相差不大,且涂层加热后也能保持热致变色性能,变色温度也在填料使用范围内(300℃以下)。因此无论是AAS还是EP作为粘合剂与水杨醛类席夫碱形成涂层,涂层都能保持良好的变色性能,满足作为可见光隐身涂层的使用要求。

3 结论

1) 本文合成了3种具有热致变色结构的水杨醛类席夫碱,并用AAS、EP两种粘合剂将其制备成涂层。

2) 研究填料以及涂层的3~5 μm和8~14 μm发射率发现,由于粘合剂在2个波段均有一定的红外透

过性,所以2种粘合剂与填料形成涂层的发射率均高于填料的发射率。且EP与填料形成的涂层更接近填料的发射率。

表3 水杨醛类席夫碱填料和涂层的热致变色

Table 3 Thermochromism of salicylaldehyde Schiff base fillers and coatings

Fillers	Colors at room temperature	Colors after heating	Temperature of color changing/°C
L	Light orange	Orange red	150
L+AAS	Light orange	Orange red	155
L+EP	Light orange	Orange red	158
F	Orange	Dark orange red	160
F+AAS	Orange	Dark orange red	165
F+EP	Orange	Dark orange red	160
G	Dark yellow	Light yellow	170
G+AAS	Dark yellow	Light yellow	175
G+EP	Dark yellow	Light yellow	168

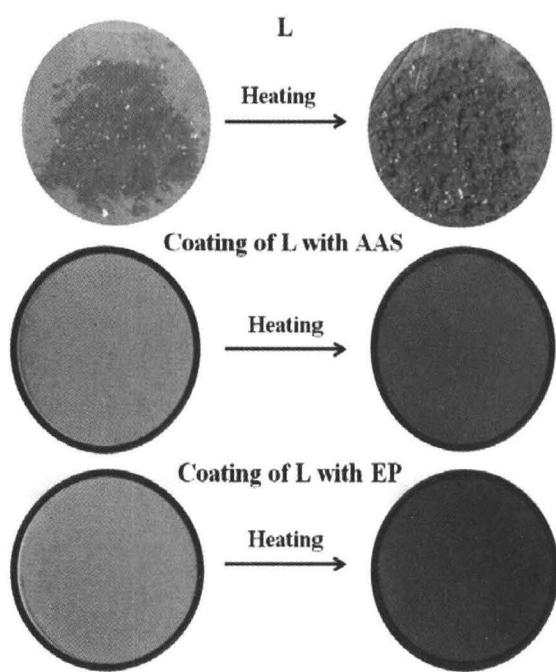


图9 水杨醛类席夫碱填料 L 和涂层的热致变色

Fig.9 Thermochromism of salicylaldehyde Schiff base filler L and its coatings

3) 2种粘合剂与填料形成涂层,仍保有热致变色性能,粘合剂的加入对热致变色几乎没有影响。

4) 综合发射率和热致变色两个因素,EP更适合作为粘合剂与水杨醛席夫碱类填料形成热致变色涂层。

参考文献:

- [1] 吴玉鹏,高虹.热致变色材料的分类及变色机理[J].节能,2012,31(1):17-20.
WU Yupeng, GAO Hong. Classification and discoloration mechanism of thermochromic materials[J]. *Energy Conservation*, 2012, 31(1): 17-20.
- [2] Zbačník M, Pičuljan K, Parlov-Vuković J, et al. Four Thermochromic o-Hydroxy Schiff Bases of α -Aminodiphenylmethane[J]. *Solution and Solid State Study. Crystals*, 2017, 7(1): 25.
- [3] 张凤,管萍,胡小玲.有机可逆热致变色材料的变色机理及应用进展[J].材料导报,2012,26(9): 76-80.
ZHANG Feng, GUAN Ping, HU Xiaoling. Discoloration mechanism and application of organic reversible thermochromic materials[J]. *Material Review*, 2012, 26(9): 76-80.
- [4] Jeong J, Kumar R S, Naveen M, et al. Synthesis, thermochromic, solvatochromic and axial ligation studies of Zn-porphyrin complex[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2018: 469.
- [5] 陈维春,李志,陈新龙.热致变色涂层技术研究进展[J].宇航材料工艺,2015,45(1): 1-4.
CHEN Weichun, LI Zhi, CHEN Xinlong. Research progress of thermochromic coating technology[J]. *Aerospace Materials & Technology*, 2015, 45(1): 1-4.
- [6] ZHU Y, XU G, GUO T, et al. Preparation, infrared emissivity and thermochromic properties of Co doped ZnO by solid state reaction[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2017, 720: 105-115.
- [7] 徐栋,陈宏书,王结良.变色材料的研究进展[J].兵器材料科学与工程,2011,34(3): 87-91.
XU Dong, CHEN Hongshu, WANG Jieliang. Research progress of discoloration materials[J]. *Ordnance Material Science and Engineering*, 2011, 34(3): 87-91.
- [8] 荆玉龙,张梅,唐淑娟.席夫碱的合成及其在织物用热红外伪装涂料中的应用研究[J].天津工业大学学报,2004,23(3): 36-38.
JING Yulong, ZHANG Mei, TANG Shujuan. Synthesis of Schiff base and its application in thermal infrared disguise coatings for fabrics[J]. *Journal of Tianjin Polytechnic University*, 2004, 23(3): 36-38.
- [9] 尤玲丽,徐国跃,孟雪,等.长链共轭聚席夫碱的合成与红外发射率性能研究[J].红外技术,2017,39(3): 254-258.
YOU Lingli, XU Guoyue, MENG Xue, et al. Synthesis and infrared emissivity performance of long chain conjugated polyschiff bases[J]. *Infrared Technology*, 2017, 39(3): 254-258.
- [10] LIU N, Guoyue X U, TAN S, et al. Low Temperature Curing and Thermal Shock Resistance of Heat-Resistant Low-Infrared-Emissivity Coatings[J]. *Journal of Nanjing University of Aeronautics & Astronautics*, 2017, 49(1): 7-9.
- [11] LI N, ZHONG M, XU Z, et al. Polyesterification synthesis of amorphous aluminum phosphate thermal radiation material with high infrared emissivity[J]. *Materials Letters*, 2017: 213.
- [12] 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. Infrared low emissivity of EPDM-based coatings in the 8-14μm band[J]. *Infrared Technology*, 2008, 30(3): 154-157.
- [13] YU H, XU G, SHEN X, et al. Low infrared emissivity of polyurethane/Cu composite coatings[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(12): 6077-6081.
- [14] 邵春明,徐国跃,申星梅,等.CR/PU共混粘合剂红外透明性对涂层发射率的影响[J].高分子材料科学与工程,2010,26(5): 47-49.
SHAO Chunming, XU Guoyue, SHEN Xingmei, et al. Effect of infrared transparency of CR/PU blend adhesive on emissivity of coatings[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2010, 26(5): 47-49.
- [15] ZHU S P, CHEN Y, SUN J, et al. Synthesis, Characterization, Thermochromism, and Photochromism of Aromatic Aldehyde Hydrazones Derivatives[J]. *Journal of Chemistry*, 2016(6): 1-8.
- [16] SHI Mengyu, XU Chen, YANG Zhihong, et al. Achieving good infrared-radar compatible stealth property on metamaterial-based absorber by controlling the floating rate of Al type infrared coating[J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2018, 764: 314-322.