

几种绿色颜料对太阳光反射隔热涂层性能的影响

杨光, 邓安仲

(中国人民解放军陆军勤务学院, 重庆 401331)

摘要: **目的** 探究同色异谱颜料对太阳光反射隔热涂层性能的影响, 为颜料的筛选提供理论支撑。**方法** 分别将相同掺量的三种绿色颜料与苯丙乳液混合制备太阳光反射隔热涂层, 探究颜料本身晶体结构和光学性能对涂层性能的影响。采用 X 射线衍射仪、紫外/可见/近红外分光光度计、红外发射率测量仪、精密色差仪和涂层力学性能测量仪对颜料和涂层的性能进行表征。**结果** 晶粒尺寸较大的铁绿颜料相比于晶粒尺寸较小的铬绿颜料具有更优异的近红外反射性能, 近红外反射比高 0.110。三种绿色颜料对涂层红外发射率及力学综合性能的影响均较小, 三种涂层的红外发射率均在 0.90 以上, 综合力学性能均较好。近红外反射性能、近红外能量反射性能和隔热性能由高到低依次为铬绿、铁绿和钴绿涂层。**结论** 筛选太阳光反射隔热涂层用颜料时, 不应仅采用颜料的近红外反射比为衡量参数, 而应权衡对应涂层的综合性能, 从而对颜料筛选做出科学的判断。

关键词: 冷颜料; 反射率; 红外发射率; 晶体结构; 晶粒尺寸; 折射率

中图分类号: TU56+1.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)09-0054-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.09.009

Influence of Green Pigments on Properties of Solar Reflective Insulation Coatings

YANG Guang, DENG An-zhong

(Army Logistics University of PLA, Chongqing 401331, China)

ABSTRACT: Investigating effect of metameric pigments on properties of solar reflective insulation coatings so as to give reference value to pigments screening. Solar reflective insulation coatings were prepared by introducing three types of green pigments with styrene-acrylic emulsion respectively. Influence of crystal structure and optical properties of pigments on properties of coatings was investigated. XRD diffraction, ultraviolet/visible/near infrared spectrophotometer, infrared radiance gauge and precision chromatic meter were used to characterize properties of pigments and coatings. Iron oxide green pigment, which had bigger grain size, presenting better near infrared reflective properties, which was 0.110 higher than chrome green pigments. Influence of three types of green pigments on infrared emissivity and comprehensive mechanical properties of coatings was inconspicuous. Infrared emissivity of three coatings was above 0.90 and comprehensive mechanical properties were satisfactory. Near infrared reflective properties, near infrared energy reflective properties and insulation properties from high to low was chrome green, iron oxide green and cobalt green coating respectively. Comprehensive properties of coatings should be considered instead of near infrared reflectance of pigments when picking up pigments for solar reflective insulation coatings so as to make

收稿日期: 2017-03-25; 修订日期: 2017-04-25

Received: 2017-03-25; Revised: 2017-04-25

作者简介: 杨光 (1990—), 男, 硕士研究生, 主要从事建筑节能材料方面的研究。

Biography: YANG Guang (1990—), Male, Master graduate student, Research focus: building energy saving materials.

通讯作者: 邓安仲 (1974—), 男, 博士, 教授, 主要从事功能材料方面的研究。

Corresponding author: DENG An-zhong (1974—), Male, Ph.D., Professor, Research focus: functional materials.

ing correct judgment.

KEY WORDS: cool pigments; reflectance; infrared emissivity; crystal structure; grain size; refractive index

太阳拥有着巨大的能量,每分钟有约 1.06×10^{19} J 的能量传递给地球^[1],其中 95% 的能量集中在可致热的可见光和近红外波段^[2]。强烈的热辐射带来建筑、油罐等设施设备外表温度过高等弊端。太阳光反射隔热涂层是一种可反射部分可见光和近红外线的功能型涂层^[3-5],该类涂层可以起到一定的隔热降温作用,可应用于建筑节能领域和军事红外隐身等领域^[6-7],具有广阔的发展前景。

太阳光反射隔热涂层主要由成膜基料和颜料组成。其中,成膜基料将颜料和被涂覆基材粘接起来,赋予涂层以基本力学性能。颜料是决定太阳光反射隔热涂层隔热性能的关键,要求其具有高近红外反射率、高红外发射率及低导热系数等性能^[7]。金红石型二氧化钛虽然近红外反射率较高,但白色涂层不符合现代应用背景的需求,并且涂层由于白色而存在耐沾污性差等缺点^[8]。有机彩色颜料虽然色彩鲜艳,却存在耐候性、耐化学性及近红外反射率不佳等缺陷,应用于太阳光反射隔热涂层中不能满足目前的需求。

近年来将不同彩色无机颜料应用于太阳光反射隔热涂层方面的研究报道较多,但基本集中于颜料配比优化与复配^[9-10],鲜有关于系统比对同色异谱彩色无机颜料对太阳光反射隔热涂层性能影响方面的报道。为此,本文选取了颜色相近的三种绿色无机颜料,探究颜料本身的晶体结构和光学性能对太阳光反射隔热涂层性能的影响,为太阳光反射隔热涂层的颜料筛选奠定一定的理论基础。

1 实验与表征

1.1 实验材料

苯丙乳液 503,固含量 45%,广东德润德化工有限公司;铁绿 S5605,平均粒径约为 25.0 μm ,上海一品化工有限公司;铬绿 LY0415,平均粒径约为 2.0 μm ,河南绿阳磨料有限公司;钴绿 B5003,平均粒径约为 2.5 μm ,湖南巨发科技有限公司;增稠剂 SN-162,日本诺普科基团;消泡剂 L-1311,美国亚什兰有限公司;分散剂 BYK-163,德国毕克化学品有限公司;成膜助剂 Texanol,美国伊士曼有限公司。所有材料均为工业品。去离子水为实验室自制。

1.2 制备方法

色浆的制备:为改善三种绿色颜料在涂料中的分散性以及减小颜料颗粒团聚,分别将 20 g 的三种绿

色颜料与 20 g 的去离子水混合,搅拌均匀后加入 0.4 g 分散剂,置于三辊研磨机中研磨 15 min 后过滤,得到三种色浆备用。

涂料的制备:向 3 个盛有不同 20 g 绿色颜料色浆的烧杯中分别注入 100 g 苯丙乳液,加入适量成膜助剂,机械搅拌分散 5 min 后加入适量消泡剂和 1.8 g 增稠剂,低速分散 15 min,过滤制得三种涂料,为便于喷涂,控制三种涂料黏度约为 30 mm^2/s 。

涂层的制备:分别将适量的上述三种涂料注入喷涂装置中,控制适当的喷涂压力(0.3 MPa),保持喷枪与基材垂直相距 300 mm,在铝板(规格 100 mm×80 mm×1 mm)表面均匀喷涂涂料,将涂料刷涂在石棉水泥板(规格 150 mm×70 mm×5 mm)上,标准养护条件(温度 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$,相对湿度 $(50 \pm 5)\%$)养护 168 h 至完全干燥,铝板涂层干膜厚度约为 40 μm ,石棉水泥板涂层以完全遮盖住水泥板为准。

1.3 仪器与表征

采用日本岛津的 XRD-6100 型 X 射线衍射仪分析颜料的晶体结构,扫描范围为 $20^\circ \sim 80^\circ$,扫描速度为 4 $(^\circ)/\text{min}$,步长 0.02 $(^\circ)/\text{s}$ 。采用澳大利亚安捷伦的 Cary-5000 型紫外/可见/近红外分光光度计测量颜料和涂层的近红外(780~2500 nm)反射比曲线,用 BaSO_4 进行基线校准,反射比计算公式如下:

$$\rho_{\text{NIR}} = \frac{\sum_{\lambda=780\text{nm}}^{2500\text{nm}} \rho_0(\lambda) \rho(\lambda) S_\lambda \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=780\text{nm}}^{2500\text{nm}} S_\lambda \Delta\lambda} \quad (1)$$

式中: ρ_{NIR} 为样品的近红外反射比; $\rho_0(\lambda)$ 为标准白板的光谱反射比; $\rho(\lambda)$ 为试板的光谱反射比; S_λ 为太阳辐射相对光谱分布; $\Delta\lambda$ 为波长间隔。采用北方驰宏光电的 HWF-2 型红外发射率测量仪测量涂层在 8~14 μm 波段的红外发射率,测量前先设定黑体温度为 227 $^\circ\text{C}$,待黑体温度稳定后,插上 8~14 μm 滤波片,使用 3 块标准样板校准后测量。

2 结果与讨论

2.1 颜料性能分析

2.1.1 晶体结构

对三种颜料分别进行 XRD 测试, XRD 衍射谱图如图 1 所示。由图 1 可知,钴绿颜料的谱图中基本无杂峰,可见钴绿颜料的杂质缺陷较少,具有较好的结

晶度,而铁绿颜料和铬绿颜料的XRD衍射谱图中存在一定的杂峰,杂质缺陷相对较多。通过对三种颜料的XRD谱图进行全谱拟合,使用谢乐公式分析计算,得到三种颜料的晶粒尺寸,结果列于表1。由表1可知,铁绿、铬绿和钴绿颜料的晶粒尺寸分别为73.9、45.0、90.1 nm。

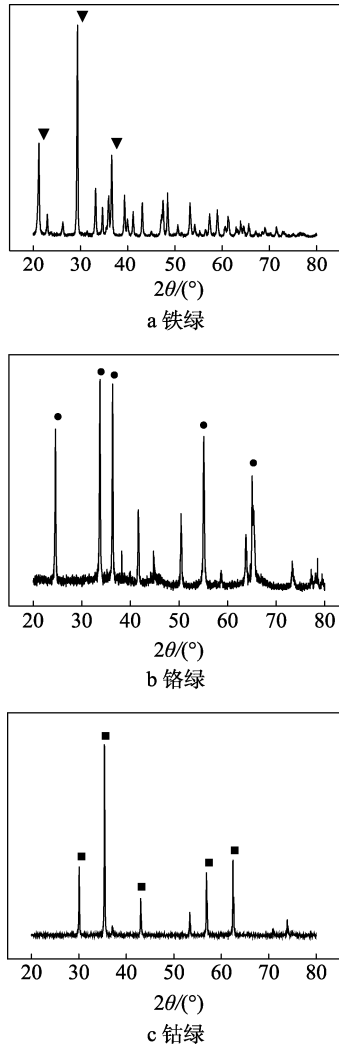


图1 颜料的XRD谱图

Fig.1 XRD patterns of Iron oxide green (a), Chrome green (b) and Cobalt green (c)

表1 颜料的晶体性能
Tab.1 Crystal properties of pigments

颜料	铁绿	铬绿	钴绿
晶型	针铁矿型	刚玉型	尖晶石型
主晶相	Fe_2O_3	Cr_2O_3	LiCoTiO_4
晶粒尺寸/nm	73.9	45.0	90.1

2.1.2 近红外反射比

测量了三种颜料的近红外反射比,结果如图2和表2所示。钴绿颜料在1200~1600 nm附近存在很强的吸收谷,这是 Co^{2+} 的特征吸收带所致,这也导致了钴绿颜料的近红外反射比相对最低。铁绿颜料的近红

外反射比较铬绿颜料高,原因是:从晶粒尺寸来看,颜料的晶粒尺寸是影响其近红外反射比的一个要素,根据颜料粒子对光的散射理论^[11],晶粒尺寸较大时,相同体积条件下的颜料粒子数目较少,近红外光在颜料粒子间的多重散射也会变少,进而导致吸收变少,即近红外反射比较高,机理模型如图3所示。

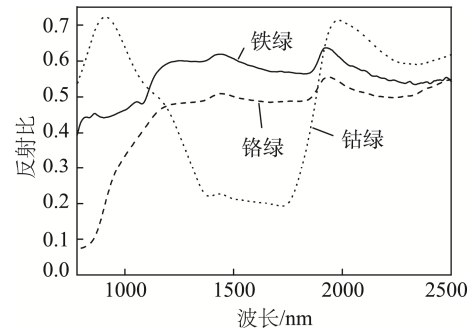


图2 颜料的近红外反射比谱图
Fig.2 NIR reflectance curves of pigments

表2 颜料的近红外反射比
Tab.2 NIR reflectance of pigments

颜料	铁绿	铬绿	钴绿
近红外反射比	0.56	0.45	0.48

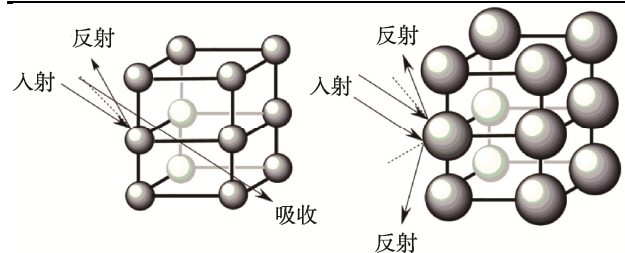


图3 晶粒尺寸增加近红外反射比机理
Fig.3 Mechanism illustration for grain size effect of pigment on near infrared reflectance

2.2 颜料对太阳光反射隔热涂层性能的影响

2.2.1 近红外反射性能

测量了三种绿色涂层的近红外反射比,结果如图4和表3所示。从图4可知,三种涂层的反射比曲线和对应颜料的反射比曲线的变化规律类似,钴绿涂层在1200~1600 nm附近存在很强的吸收谷,这是钴绿颜料中 Co^{2+} 的特征吸收带所致^[12]。从表3可知,铁绿涂层的近红外反射比较铁绿颜料低,这是因为涂层中的苯丙乳液具有一定的近红外吸收性。值得注意的是,钴绿颜料的近红外反射比较铬绿高,但钴绿涂层近红外反射比却低于铬绿涂层。这是因为根据折射率理论^[13],颜料的折光指数与成膜物质相差较大时,对应涂层的近红外反射比相对较高,由于钴绿的折光指数和苯丙乳液的差小于铬绿和苯丙乳液之间的差,因此铬绿涂层近红外反射比高于钴绿涂层。由此可知,在筛选反射隔热涂层用颜料时,仅参考颜料的近红外

反射比是远远不够的。综上，相比于钴绿和铁绿，铬绿颜料可作为反射隔热涂层用优选颜料。

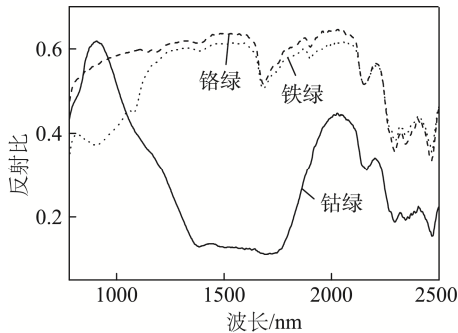


图 4 三种涂层的近红外反射比谱图
Fig.4 NIR reflectance curves of coatings with three types of pigments

表 3 三种涂层的近红外反射比
Tab.3 NIR reflectance of coatings with three types of pigments

涂层	钴绿	铬绿	铁绿
近红外反射比	0.2930	0.5663	0.5240

2.2.2 辐射散热性能

根据韦恩位移定律^[14-15]有：

$$\lambda_m \times T = b \tag{2}$$

式中： λ_m 为一定温度下绝对黑体的最大辐射值对应的波长； T 为对应的黑体温度； b 为常数。由此可知，当涂层表面温度介于 0~50 ℃ 之间时，最大辐射值对应的波长就介于 8.97~10.6 μm 之间，因此以 8~14 μm 波段作为涂层辐射制冷的大气窗口，涂层在此波段的红外发射率可近似代表其辐射散热性能。测量了三种绿色涂层在 8~14 μm 波段的红外发射率，结果如表 4 所示，可知三种绿色涂层的红外发射率差别不大，对应涂层的辐射散热性能差别不大且均较好。由此可知，三种绿色颜料对涂层的辐射散热性能影响不大。

表 4 三种涂层和颜料的红外发射率
Tab.4 Infrared emissivity of coatings with three types of pigments and coatings

类别	涂层	颜料
铁绿	0.92	0.90
铬绿	0.92	0.90
钴绿	0.91	0.89

2.2.3 近红外能量反射性能

图 5 为三种涂层反射近红外辐射能量的分布曲线。图 5 中横坐标为近红外光的波长，纵坐标为涂层近红外反射比与波长对应太阳辐射能量的乘积，近红外辐射能量分布可查阅 JG/T 235—2014《建筑反射隔热涂料》得到。从图 5 可知，随着波长的增加，三种

涂层反射近红外辐射能量的能力均逐渐降低，钴绿涂层由于 Co^{2+} 的强烈红外吸收带致速率下降最快。分别对三种涂层反射近红外能量值取算术平均值，近红外平均反射能从高到低依次为铬绿 0.327 W/(m²·nm)、铁绿 0.271 W/(m²·nm)、钴绿 0.225 W/(m²·nm)。这是因为，涂层的近红外反射比越高，反射的近红外辐射能量就越大。

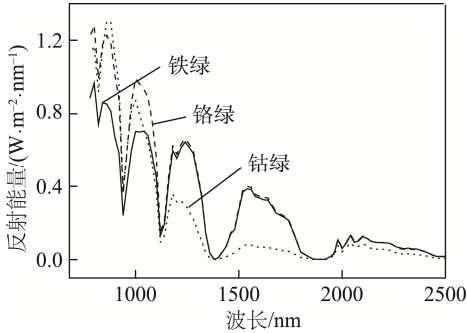


图 5 三种涂层的近红外能量反射曲线
Fig.5 Near infrared reflective energy curves of coatings

2.2.4 隔热性能

按照 1.2 节制备方法，将三种涂料均匀刷涂在石棉水泥板上，进行红外灯照射实验，记录温度-时间变化曲线，结果如图 6 所示。可知四块试板均在约 15 min 达到温度平衡，此温度称为平衡温度，但四块试板的平衡温度差异较大。空白石棉水泥板由于表面无涂层，致使其吸收较多的红外光，从而导致平衡温度最高。而其他三块试板，由于表面涂层具有一定的近红外反射性能、辐射散热性能和近红外能量反射性能，致使其平衡温度降低，铬绿涂层的平衡温度最低，与涂层红外反射性能及近红外能量反射性能分析一致。四块试板温升及光谱散热模型如图 7 所示。结合模型分析三种颜料涂层试板平衡温度存在的差异，空白板表面无涂层，致使其吸收较多热量，从而导致其平衡温度最高。而对于铬绿和铁绿涂层试板，由于铬绿涂层的近红外反射比和近红外平均反射能均高于铁绿涂层，因此铬绿涂层试板的平衡温度较铁绿涂层试板的低。钴绿涂层试板由于钴绿颜料中 Co^{2+} 的强烈红外吸收带，致使其平衡温度最高。

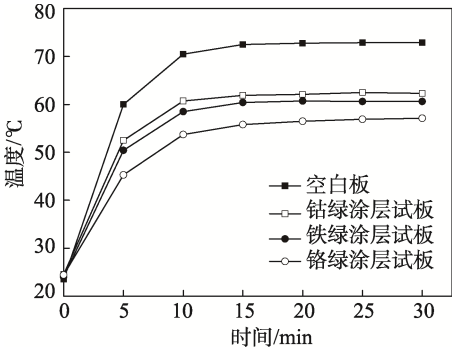


图 6 涂层试板温升曲线
Fig.6 Temperature curves of coating panels

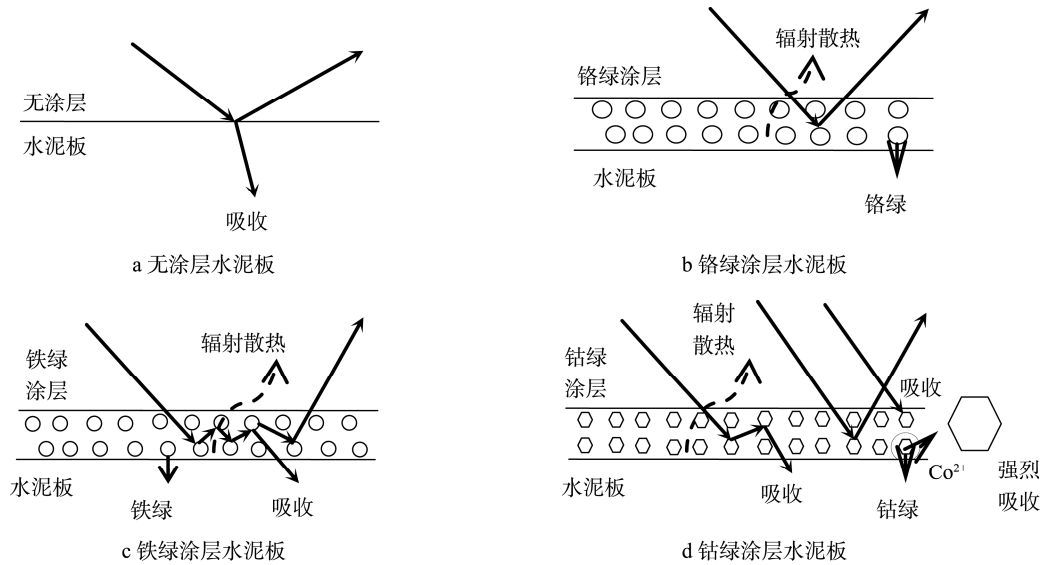


图 7 涂层试板致热及散热模型

Fig.7 Temperature rising/decreasing model of coating panels: a) floor slab, b) chrome green coatings on floor slab, c) iron oxide green coatings on floor slab, d) cobalt green coatings on floor slab

2.2.5 综合性能

对三种绿色涂层进行综合性能测试，结果如表 5 所示。三种绿色涂层的综合性能均较好且彼此间的差别较小，但是经济性差别较大。对于价格昂贵的钴绿颜料，考虑到其近红外反射性能和经济性均不佳，不

能作为太阳光反射隔热涂料的优选颜料。铬绿颜料价格略高，但对应涂层的近红外反射性能较好；铁绿颜料价格最低，但近红外反射性能不如铬绿。实际使用时，可根据实际需要酌情使用铬绿颜料和铁绿颜料相互部分代替，从而达到较为满意的涂层综合性能。

表 5 三种涂层的红外发射率

Tab.5 Infrared emissivity of coatings with three types of pigments

涂层	附着力/级	铅笔硬度	抗冲击性/mm	柔韧性/mm	耐水性 (96 h)	耐人工气候 老化性 (168 h)	每千克颜料 价格/元
铁绿	1	3H	62	2	无异常	不脱落、不粉化	10.4
铬绿	1	3H	63	2	无异常	不脱落、不粉化	25.7
钴绿	1	3H	62	2	无异常	不脱落、不粉化	240

3 结论

1) 铬绿、钴绿和铁绿三种绿色颜料具有不同的晶体结构、晶粒尺寸和近红外反射比。晶粒尺寸较大的铁绿与晶粒尺寸较小的铬绿相比，具有更优异的近红外反射性能，进一步证实了颜料的晶体结构是影响其近红外反射比的重要原因之一。

2) 近红外反射比和近红外能量反射性能由高到低依次为铬绿、铁绿和钴绿涂层。

3) 三种涂层在 8~14 μm 波段的红外反射率基本一致，即三种颜料对涂层辐射散热性能影响较小。

4) 在筛选太阳光反射隔热涂层用颜料时，不能只考虑颜料的近红外反射比，应综合权衡涂层的各种性能。

参考文献:

[1] BRETZ S E, AKBARI H, ROSENFELD A. Practical

Issues for Using Solar-Reflective Materials to Mitigate Urban Heat Islands[J]. Atmospheric Environment, 1998, 32: 95-101.

[2] LEVINSON R, BERDAHL P, AKBARI H. Solar Spectral Optical Properties of Pigments—Part I: Model for Deriving Scattering and Absorption Coefficients from Transmittance and Reflectance Measurements [J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2005, 89(4): 319-349.

[3] 丁文皓, 朱洪立, 连军涛, 等. 彩色太阳热反射涂料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2014, 42(2): 24-25, 41.

DING Wen-hao, ZHU Hong-li, LIAN Jun-tao. Research on Progress of the Colour Solar Reflective Coatings[J]. New Chemical Materials, 2014, 42(2): 24-25, 41.

[4] 杨光, 邓安仲, 陈科, 等. 黑色建筑节能涂料的制备及性能研究[J]. 涂料工业, 2017, 47(1): 22-26.

YANG Guang, DENG An-zhong, CHEN Ke, et al.

- Synthesis and Properties of Black Energy-saving Architectural Coatings[J]. Paint & Coating Industry, 2017, 47(1): 22-26.
- [5] 沈航. 反射隔热多彩涂层的制备及性能探讨[J]. 涂料工业, 2016, 46(2): 6-12.
SHEN Hang. Preparation and Property of Waterborne Multicolor Decorative Thermal Reflective Coatings[J]. Paint & Coating Industry, 2016, 46(2): 6-12.
- [6] 曾国勋, 杨建坤, 李风, 等. 镍钛黄包覆空心玻璃微珠复合颜料的制备及其热反射性能[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(18): 968-972.
ZENG Guo-xun, YANG Jian-kun, LI Feng, et al. Preparation and Heat Reflective Property of Nickel-titanium Yellow Clad Hollow Glass Microsphere Composite Pigment[J]. Electroplating & Finishing, 2016, 35(18): 968-972.
- [7] 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 Sheng-tian, CHENG Sheng-yue, LIU Zhao-hui, et al. Application of Cold Pigments in Infrared Stealth Coatings[J]. Surface Technology, 2016, 45(2): 139-143.
- [8] 刘登良. 涂料工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
LIU Deng-liang. Paint Technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010.
- [9] UEMOTO K L, SATO M N, JOHN V M. Estimating Thermal Performance of Cool Colored Paints[J]. Energy and Buildings, 2010, 42: 17-22.
- [10] 吕秋瑞. 彩色热反射涂料的制备与节能评价[D]. 北京: 北京工业大学, 2015.
LYU Qiu-ru. Preparation and Energy-saving Evaluation of Color Heat Reflective Coating[D]. Beijing: Beijing University of Industry, 2015.
- [11] 马永, 李风, 曾国勋, 等. 灰色颜料的配制及其太阳热反射性能的影响因素分析[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(22): 1265-1269.
MA Yong, LI Feng, ZENG Guo-xun, et al. Preparation of Grey Pigments and Analysis on Factors Affecting Their Solar Heat Reflection Performance[J]. Electroplating & Finishing, 2015, 34(22): 1265-1269.
- [12] 陈亮. 掺杂 Cr_2O_3 颜料的制备及光谱性能研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2015: 24.
CHEN Liang. The Prepared of Doped Chromium Oxide Pigments and the Research on Its Spectral Properties[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2015: 24.
- [13] 张建奇, 方小平. 红外物理[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2004.
ZHANG Jian-qi, FANG Xiao-ping. Infrared Physics [M]. Xi'an: Xi'an Electronic Technology University Press, 2004.
- [14] 罗志勇. 红外涂层发射率的理论研究[J]. 红外技术, 2000, 22(5): 23-27.
LUO Zhi-yong. A Review on Semi-active Laser-guided Missiles[J]. Infrared Technology, 2000, 22(5): 23-27.
- [15] 尹达人. 再论热辐射体光谱“蓝移”及“红移”[J]. 红外技术, 2007, 29(1): 1-3.
YIN Da-ren. A Re-discussion on Spectra Blue Shift and Red Shift of Thermal Radiator[J]. Infrared Technology, 2007, 29(1): 1-3.