

文章编号: 1672-8785(2022)10-0023-09

纤维基低发射率隔热材料制备研究

吴 仪¹ 杨文芳^{1,2*} 王婵铭¹ 张城铭¹ 李怡涵¹

(1. 天津工业大学纺织科学与工程学院, 天津 300387;

2. 天津工业大学先进纺织复合材料教育部重点实验室, 天津 300387)

摘 要: 兼具表面低红外发射率和隔热性能的功能纺织材料在工业及军事领域有着广泛用途。从利用低表面发射率和控制物体表面温度两方面, 研究制备具有低红外发射率且隔热性能良好的功能材料。选用聚丙烯酸酯(PA)作为成膜粘结物质, 研究了铝粉的粒径及用量对涂层红外发射率的影响; 以不同的空心微珠为隔热填充剂, 并对其用于涂层织物的隔热效果进行探究。最后, 将低发射率涂层与隔热涂层进行复合, 制备出兼具低发射率与隔热性能的材料。结果表明, 采用 400 目片状铝粉时的发射率比采用 600 目时更低, 20% 的 400 目片状铝粉的涂层胶所制备的涂层表面的红外发射率低至 0.237。由于空心微珠是较好的隔热填料, 以共混 15% 的玻璃微珠为隔热层, 以共混 20% 的 400 目片状铝粉为低红外发射率涂层, 所制备的纤维基复合涂层材料的发射率为 0.507, 热体试样与背景温差为 3.75℃, 具有较好的隔热性能和低红外发射率。

关键词: 热红外; 低发射率; 隔热; 涂层整理

中图分类号: TS195.5 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2022.10.004

Research on Preparation of Fiber-Based Low-Emissivity Thermal Insulation Materials

WU Yi¹, YANG Wen-fang^{1,2*}, WANG Chan-ming¹, ZHANG Cheng-ming¹, LI Yi-han¹

(1. School of Textile Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;

2. Key Laboratory of Advanced Textile Composite of Ministry of Education, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: Functional textile materials with low infrared emissivity and heat insulation are widely used in industrial and military fields. In this paper, the functional materials with low infrared emissivity and good heat insulation performance are prepared from the two aspects of low surface emissivity and controlling the surface temperature of objects. The effects of particle size and dosage of aluminum powder on infrared emissivity of coating are studied by using PA as film forming bonding material. Different hollow microbeads are used as thermal insulation filler, and the thermal insulation effect of coated fabric is studied. Finally, the low emissivity coating and heat insulation coating are combined to produce a material with low emissivity and heat insula-

收稿日期: 2022-07-07

作者简介: 吴仪(1996-), 女, 天津人, 硕士研究生, 主要研究方向为功能纺织品。

*通讯作者: E-mail: yangwf2@126.com

tion properties. The results show that the emissivity of 400 mesh sheet aluminum powder is lower than that of 600 mesh sheet aluminum powder. The infrared emissivity of the coating surface prepared by 20% 400 mesh sheet aluminum powder coating adhesive is as low as 0.237. Since hollow microbeads are good thermal insulation fillers, 15% glass microbeads are used as thermal insulation layer, and 20% 400 mesh flake aluminum powder is used as infrared low emissivity coating. The emissivity of the prepared fiber-based composite coating material is 0.507, and the temperature difference between the hot body sample and the background is 3.75°C. The material has good thermal insulation performance and low infrared emissivity.

Key words: thermal infrared; low emissivity; thermal insulation; coating finishing

0 引言

从理论上讲,温度在绝对零度以上的物体都会辐射红外能量,并可被红外探测设备检测到^[1]。低红外发射率材料、隔热材料以及兼具低红外发射率和隔热功能的纤维材料在工业及军事领域具有广泛应用前景。这种功能材料的研究受到了各国的广泛关注^[2-3],国内外学者也做了一系列的探索^[4-6]。对于控制物体表面发射率,一般采用不同红外发射率材料来实现;对于控制目标表面温度,主要是利用一些具有较大热容量、较低热传导率的功能材料来屏蔽目标表面的辐射量^[7-9]。

本文从降低表面发射率和控制目标表面温度两方面出发,选用涤棉混纺织物作为基材,以水性聚丙烯酸酯为成膜粘结物质,研究制备兼具低发射率与隔热性能的材料。

1 物体红外发射的基本原理

根据史蒂芬-玻尔兹曼定律,物体的红外辐射能量为^[10]

$$M = \epsilon \sigma T^4 \quad (1)$$

式中, M 为物体的总辐射强度; σ 为玻耳兹曼常数; ϵ 为物体的发射率; T 为物体的绝对温度。可见,物体的辐射强度取决于自身的温度和红外发射率。研究表明^[11],当 $\Delta T < 3 \sim 4$ K且 $\epsilon < 0.5$ 时,物体与背景的热成像效果没有显著差异。红外探测仪的工作原理可由目标与背景的热辐射差异 C 来衡量^[12]:

$$C = \frac{E_0 - E_B}{E_B} \quad (2)$$

式中, E_0 为目标的红外辐射强度; E_B 为背景的红外辐射强度。

对于人体而言,当人体的热辐射与周围环境热辐射的差值 C 小于红外探测器的最小分辨率时,人体将不会被识别。

2 实验部分

2.1 主要实验材料和仪器

表1和表2分别列出了主要实验材料和仪器的相关数据。

表1 主要实验材料

药品名称	纯度	生产厂家
涤棉织物	T65/C35	天纺集团
聚丙烯酸酯	工业纯	鲁道夫化工有限公司
增稠剂	工业纯	广东奕美化工科技有限公司
铝粉	工业纯	淮安宏业铝粉厂
K1、K20 空心微珠	工业纯	美国 3M 公司
国产空心微珠 100 目、400 目	工业纯	佛山蓝岭化工有限公司

表 2 主要实验仪器

设备名称	型号	生产厂家
涂层机	MATHISLTZ-8	瑞士 Werner Mathis 公司
电动搅拌器	JJ-1	金坛市江南仪器厂
红外发射率测试仪	TIR100-2	德国 INGLAS 公司
红外热成像仪(VarioCAM)	HD1024	德国业纳 JENOPTIK
热常数分析仪	TPS2500S	德国 Hot Disk 有限公司
台式扫描电子显微镜	PhenomXL	复纳科学仪器(上海)有限公司
差示扫描量热仪(DSC)	DSC204F1	德国耐驰公司
同步热分析质谱联用系统	STA 449F3	德国耐驰公司

表 3 涂层织物的红外发射率

试样编号	金属粉体/目数	金属粉体质量分数/%	发射率
1	400	2	0.483
2	400	10	0.336
3	400	20	0.237
4	600	2	0.533
5	600	10	0.407
6	600	20	0.330
空白布样	—	—	0.724

2.2 实验内容及方法

2.2.1 涂层浆料的制备

称取 20 g 聚丙烯酸酯放于烧杯中, 将表 1 中的填料按不同质量分数添加到粘合剂中, 用电动搅拌器搅拌 30 min 使其分散均匀, 制成涂层浆料。

2.2.2 涂层织物的制备

采用直接涂层法将上述涂层浆料通过涂层机均匀涂覆在织物表面, 在 80℃ 下烘干 3 min, 并在 150℃ 下焙烘 3 min。

2.3 测试与表征

2.3.1 红外发射率测试

采用德国 INGLAS 公司生产的 TIR100-2 红外发射率测试仪对原布及涂层织物进行测试。每个试样测五次, 取算数平均值。

2.3.2 热常数测试

采用德国 Hot Disk 有限公司生产的 TPS2500S 热常数分析仪对涂层织物进行热常数测试, 分析其比热容和导热系数。

2.3.3 红外热像图

采用德国 Infratec 公司生产的 VarioCAM HD1024 红外热像仪拍摄具有伪装涂层织物的

热红外图像, 将待测的试样包覆于热体上。测试期间控制热体温度为 $34 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 环境温度为 $24 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。观察样品在升温时的红外图像, 并拍摄 5 min 后稳定的红外热像图。

2.3.4 差示扫描量热

采用差示扫描量热仪对涂层织物进行热稳定性分析。在标准大气环境下, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。扫描温度范围是 $20 \sim 430^\circ\text{C}$, 氮气流速为 $50 \text{ mL}/\text{min}$ 。

2.3.5 同步热分析质谱联用系统

利用 STA 449F3 型同步热分析质谱联用系统对样品的热稳定性能进行表征。以氮气作为气体环境, 升温速率为 $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 扫描温度范围为 $40 \sim 600^\circ\text{C}$ 。

3 结果与讨论

3.1 金属粉粒径及用量对红外发射率的影响

研究表明, 铝粉的形貌和粒径对红外发射率有影响。其中, 片状铝粉要比球状铝粉具有更低的红外发射率^[13]。本文选用规格为 400 目和 600 目的片状铝粉来制备涂层胶, 并分别测试其涂层织物的红外发射率(结果见表 3)。

由表 3 可知,空白布样(不经涂层整理的原始基布)的红外发射率为 0.724,经过涂层整理后的试样表面发射率明显降低且均在 0.55 以下。当金属粉体用量相同时,400 目铝粉比 600 目的发射率更低。这是由于 400 目粉体铺展性更好,涂层后形成连续的金属膜铺展在涂层表面,使涂层表面的红外反射率增加,从而抑制其表面发射率。当金属粉目数相同时,发射率随着金属粉体含量的增加而逐渐下降。这是因为金属粉含量过低造成金属层覆盖不完全,无法形成紧密连续的金属薄膜,导致表面发射率偏高。当 400 目铝粉用量为 20% 时,发射率低至 0.237,涂层的成膜性较好。继续增加金属粉含量会出现涂布不均匀、脱落等现象。因此,最终选用 400 目片状铝粉,并将其含量控制在 20%。

3.2 不同空心微珠对隔热性能的影响

空心微珠具有质量轻、热传导系数低的特点,是隔热的良好材料。本研究选取国产空心微珠 100 目(G100)、400 目(G140)和 3M 公司 K1、K20 共 4 种不同的空心玻璃微珠对涤棉织物进行涂层,并考察其隔热性能。实验结果如图 1 所示。

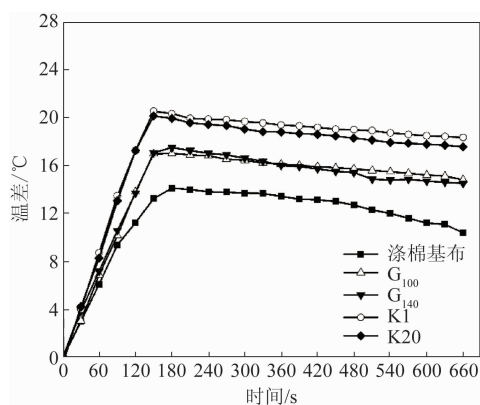


图 1 不同空心微珠对涂层材料隔热性能的影响

图 1 中的横坐标为测试时间,纵坐标为用测试织物隔开空间的内外温差。采用自制隔热测试箱进行测试:将待测试样固定好,两个温度传感器(精度为 0.01℃)分别置于织物上方和下方,距离试样上方 30 cm 处使用灯源模拟日光进行照射,外温从常温开始不断升高至

58℃保持稳定。当内外温度相同时开始记录:试样内温记为 T_1 ,外温记为 T_2 ,每 30 s 一次。计算织物内外温差 $\Delta T = T_2 - T_1$ 。 ΔT 越大,表示织物的隔热性能越好。

由图 1 可知,涂层织物的内外温差明显高于原布,隔热效果显著。这是因为涂层中布满功能粒子,其优异的低导热系数及中空结构赋予涂层织物良好的隔热性能。其中,以 K1 和 K20 微珠作为填料的涂层织物在 630 s 时的内外温差高达 18.4℃,隔热性能最好;以 G₁₄₀ 和 G₁₀₀ 微珠作为填料的涂层织物在 630 s 时的内外温差在 14℃ 左右,隔热性能次之。这说明 K1、K20 空心微珠制得的隔热涂层织物具有更加优异的隔热性能。

3.2.1 涂层织物的微观形貌

由图 2(a)和图 2(b)可以看出,取同等用量的空心微珠,K1 的微珠数目要比 K20 多。这是因为 K1 与 K20 粒径均为 65 μm (相当于 220 目),但是 K1 的密度为 0.125 g/cm³,要小于 K20 的密度 0.2 g/cm³,即 K1 微珠的壁更薄。对照图 1 的曲线可知,K1 曲线略高于 K20,说明 K1 的隔热效果较好。涂层胶中 K1 的体积分数高于 K20,也就是说同质量的涂层胶容纳的微珠数目更多,对热的屏蔽效果更好。图 2(c)和图 2(d)是 K1 微珠做填料涂层材料时不同放大倍数的截面图像。可以看出,空心微珠在涂层内分布紧密。这种特殊的空心结构在阻隔热量方面发挥了良好的作用。

3.2.2 涂层织物的比热容及导热系数分析

材料的比热容越大,在相同质量下温升需要吸收的热能就越多。因此,对于隔热材料来说,比热容越大越好。导热系数反映的是材料热导性能。导热系数越小,越不容易传导热量,越有利于隔热。为了研究所制备的隔热织物的吸热或散热能力,对几种不同填料制备的隔热材料进行了热常数分析测试(结果见表 4)。

从比热容数据看,15% 的 K1 涂层织物的比热容高达 4722.5 J/(kg·K),比 G₁₀₀、G₁₄₀ 隔热效果好。从导热系数分析,K1 和 K20 的



图 2 隔热层的扫描电镜图

表 4 隔热涂层织物的性能参数

编号	空心微珠	质量分数/%	比热容/ $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	导热系数/ $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
1	G ₁₀₀	15	3481.1	0.1993
2	G ₁₄₀	15	3130.8	0.2454
3	K1	15	4722.5	0.0996
4	K20	15	4714.6	0.1246

表 5 不同质量分数涂层织物的比热容

编号	空心微珠	质量分数/%	比热容/ $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
1	K1	10	4451.1
2	K20	10	4446.2
3	K1	15	4722.5
4	K20	15	4714.6
5	K1	20	4668.2
6	K20	20	4653.9

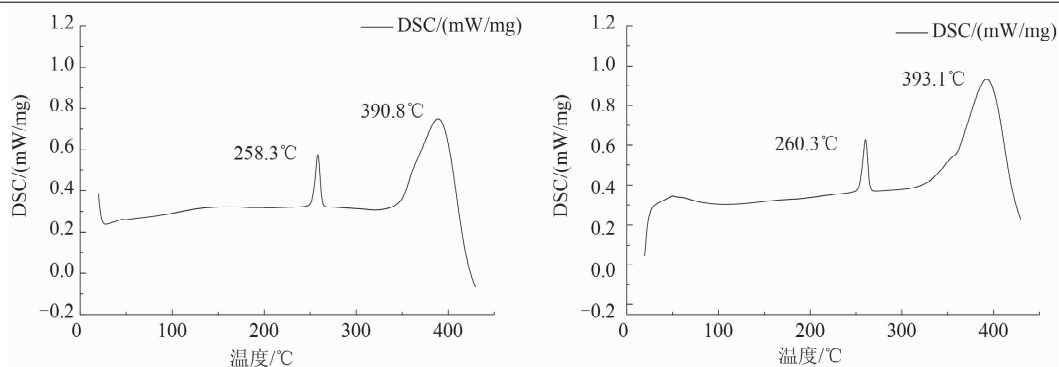


图 3 隔热涂层的 DSC 图

表 6 隔热涂层的热性能参数

测试试样	$T_i/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_f/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J/g})$
K1 涂层	252.6	258.3	262.9	10.49
K20 涂层	254.1	260.3	264.9	11.28

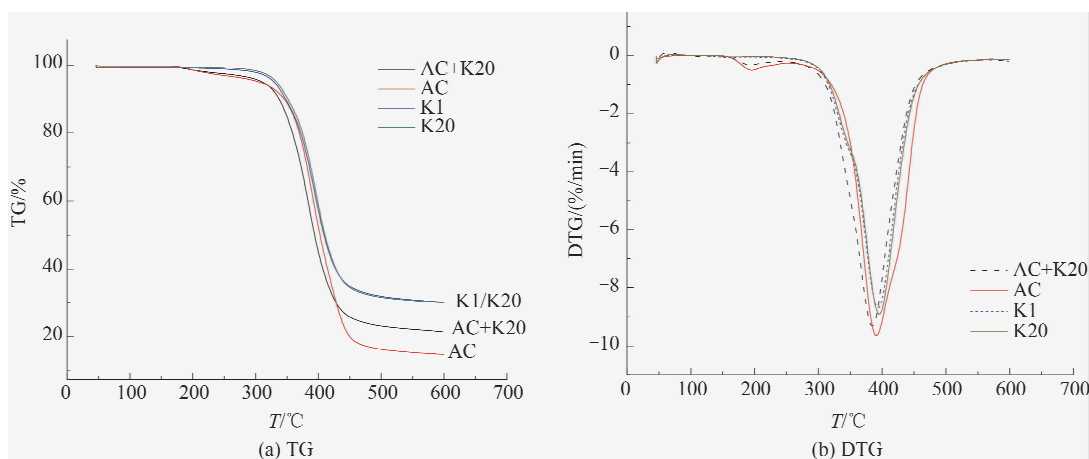


图 4 热重分析曲线

导热系数比 G_{100} 、 G_{140} 更低, 且 15% 的 K1 微珠涂层的导热系数仅为 $0.0996 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。比热容和导热系数的测试结果进一步解释了图 1 中不同微珠填料涂层织物的隔热性能优劣。

表 5 列出了不同质量分数涂层织物的比热容数据。可以看出, 在相同质量分数下, K1 涂层的比热容比 K20 略高, 但相差不大。对于同种微珠, 随着微珠质量分数的增加, 比热容呈先增加后下降的趋势。该结果一方面说明玻璃微珠的比热容比高分子涂层粘合剂更高, 另一方面说明随着功能粒子的增加, 比热容是增加的。进一步增加微珠后, 涂层胶粘度大大增加, 导致涂覆不均匀, 成膜效果差, 隔热效果稍有下降。当质量分数为 15% 时, K1 涂层的比热

容高达 $4722.5 \text{ J}/(\text{kg}\cdot\text{K})$ 。因此, 本文将空心微珠的质量分数控制在 15%。

3.2.3 涂层材料的热性能分析

表 6 列出了隔热涂层的热性能参数。其中, T_i 为开始熔融温度, T_p 为熔融峰, T_f 为熔融结束温度, ΔH 为焓变。图 3 为隔热涂层的 DSC 图。可以看出, K1 和 K20 的 DSC 图像形状几乎一致, 由此认为两种型号同粒径的玻璃微珠涂层的热性能没有太大的差别。从表 6 可以看出, 两种涂层均在 254°C 左右开始熔融, 在 $262\sim 268^\circ\text{C}$ 结束熔融, 表明在 250°C 以下制备得到的隔热涂层的热稳定性能较好。

图 4 所示为热重分析曲线。可以看出, 测试样品在 221°C 左右出现失重现象且失重速率缓

慢; 在 347.9~422.3℃ 范围内样品质量急剧下降, 此后样品继续失重但速率逐渐减慢, 500℃ 以后样品质量基本稳定; K1 和 K20 涂层织物的质量损失几乎一致, 残留量保持在 30% 左右; 单独的发泡涂层织物残留量最低, 仅为 14.85%。由 DTG 曲线可知, 四种织物在 386~394.1℃ 范围内失重速率最大。其中, AC 发泡涂层织物在温度为 389.1℃ 时的失重速率为

9.65%/min, 稳定性最差。

综上可得, 由 K1、K20 微珠制得的涂层织物的热稳定性能比含有 AC 发泡涂层的织物更好, 更适合作为隔热涂层。

3.2.4 红外热像图分析

红外热成像可直观反映材料的热阻隔性能, 并与环境温度形成直观的对比, 因此对制备的材料进行了红外成像分析。

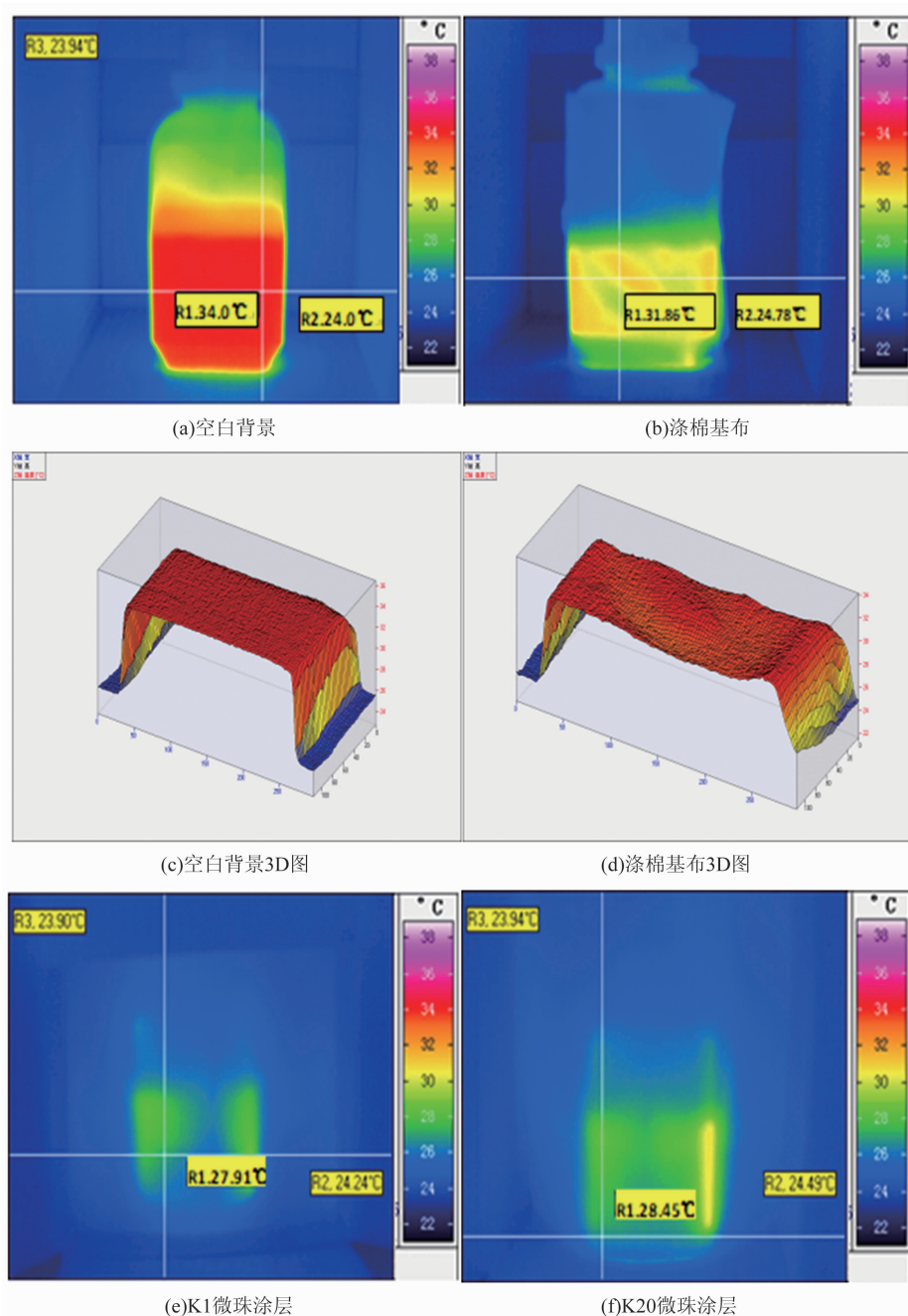


图 5 隔热涂层的红外热像图

表 7 复合涂层织物的配方及红外发射率

编号	粘合剂	内层填充剂	表层填充剂	发射率
1#	PA	K1(15%)	400 目片状铝粉(20%)	0.507
2#	PA	K20(15%)	400 目片状铝粉(20%)	0.504

图 5 为隔热涂层的红外热像图。其中, 对比标尺的不同颜色代表不同温度; 由蓝到红表示温度逐渐升高, 通过对比色相和温差可判断材料的热阻隔性能。图 5(a)是 34℃热体没有覆盖织物时由红外热像仪直接获得的图像, 表现为明显的亮红色。被测热体温度为 34.0℃, 背景温度为 24.0℃, 相差 10℃。图 5(b)是将涤棉基布覆盖于热体 5 min 后采集的热红外图像。颜色变成亮黄色, 对应温度为 31.86℃, 背景为 24.78℃, 相差 7.08℃, 说明基布阻隔了一定的热量。图 5(c)与图 5(d)分别是图 5(a)与图 5(b)的 3D 热像图, 可以更直观地呈现所测物体的温度变换。与图 5(c)相比, 图 5(d)整体颜色变暗, 并呈渐变模式。这进一步说明涤棉织物起到了一定的隔热作用。

图 5(e)和图 5(f)分别为 K1、K20 涂层织物覆盖热体的红外热像图。可以看出, 热体颜色明显接近背景颜色。其中, K1 涂层织物表面温度为 27.91℃ (比热体源温度降低了 6.09℃), 背景温度为 24.24℃, 温差达到 3.67℃; K20 涂层表面温度为 28.45℃ (比热体温度降低了 5.55℃), 背景温度为 24.49℃, 温差达到 3.96℃。研究结果表明^[11], 当 $\Delta T < 3 \sim 4$ K 时, 可获得满意的热成像效果, 从而实现热红外隐身。这也再次说明以 K1、K20 为隔热涂层的织物隔热效果更好。

3.3 低发射率隔热材料的制备

3.3.1 复合涂层织物对发射率的影响

根据上述研究结果, 设计低发射率隔热复合材料的组合层及制备工艺, 并进行材料制备与测试。图 6 为复合涂层织物的结构示意图。表 7 列出了复合涂层织物的配方及红外发射率数据。可以看出, 两种复合涂层织物的发射率明显下降且均在 0.5 左右。



图 6 复合涂层织物的结构示意图

根据表 7 中 1# 工艺配方所制备的复合涂层织物覆盖在热体上的红外热像图显示: 目标颜色与背景颜色融合度高。测得的目标表面温度为 28.24℃ (比热源温度下降了 5.76℃), 背景温度为 24.49℃, 温差为 3.75℃, 隔热效果很好。相关研究指出^[11], 当目标与背景温差小于 4℃ 时, 可获得满意的热成像效果。因此, 当以质量分数为 15% 的微珠作为隔热涂层, 并以 20% 的 400 目片状铝粉作为低发射率涂层时, 可获得较好的隔热性能以及低红外发射率。

4 结论

以水性聚丙烯酸酯为成膜粘结物质, 采用直接涂层法对涤棉基布进行处理。通过选择填充剂, 制备出兼具低表面发射率与隔热性能的材料。具体结论如下:

(1) 金属铝粉可以有效降低涂层的红外发射率。其中, 400 目优于 600 目, 且随着金属粉体百分含量的增加, 红外发射率降低。但用量过高的话, 成膜效果差, 以 20% 的 400 目铝粉最佳。

(2) K1、K20 微珠均具有很好的隔热性且相差不大。当空心微珠的质量分数为 15% 时, 涂层织物的比热容为 4722.5 J/(kg·K), 导热系数低至 0.0996 W/(m·K), 隔热性能最好。

(3) 以 15% 的空心微珠为隔热涂层, 并以 20% 的 400 目片状铝粉为低发射率涂层, 测得热体试样与背景温差仅为 3.75℃, 发射率为 0.507。因此, 该复合涂层材料兼具低表面发射率和隔热性能。

本文并未对涂层的厚度进行分析, 而且隔热性能测试时间较短。接下来将研究涂层厚度对涂层织物性能的影响。

参考文献

- [1] 湛玉莲, 李春海, 郭少云, 等. 红外隐身材料研究进展 [J]. *红外技术*, 2021, **43**(4): 312–323.
- [2] 黄文质, 刘海韬. 高温红外低发射率涂层研究现状 [J]. *材料导报*, 2018, **32**(S1): 385–389.
- [3] Zhang Z C, Leng J S, Chu H T, et al. Silver particles modified carbon nanotube paper/glass fiber reinforced polymer composite material for high temperature infrared stealth camouflage [J]. *Carbon*, 2016, **98**: 557–566.
- [4] 鄢冬茂. 微胶囊相变材料用于热红外伪装的应用方式和领域 [J]. *现代涂料与涂装*, 2017, **20**(10): 31–34.
- [5] Qin Y S. Laser Absorption and infrared stealth properties of Al/ATO composites [J]. *Ceramics International*, 2019, **45**(11): 4312–4315.
- [6] 谈珍, 李博文. 低发射率红外隐身涂层的制备 [J]. *现代涂料与涂装*, 2016, **19**(11): 13–16.
- [7] Fan Q, Zhang L G, Xing H L, et al. Microwave absorption and infrared stealth performance of reduced graphene oxide-wrapped Al flake [J]. *J Mater Sci: Mater Electron*, 2020, **31**: 3005–3016.
- [8] 吕晓猛, 刘祥萱. 空心微珠基红外低发射率材料研究 [J]. *红外技术*, 2008, **30**(3): 143–145.
- [9] 徐凇, 姜勇刚, 冯军宗, 等. 纤维增强 Al_2O_3 - SiO_2 气凝胶隔热复合材料的制备和耐温隔热性能 [J]. *南京工业大学学报(自然科学版)*, 2020, **42**(4): 461–466.
- [10] 付伟. 红外隐身原理及其应用技术 [J]. *红外与激光工程*, 2002, **31**(1): 88–93.
- [11] 徐共荣. 红外低发射率涂料的研制及其在涤/棉混纺织物热红外伪装的应用 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2013.
- [12] 陈翻, 袁江涛, 杨立. 地面目标红外特性及其隐身技术研究 [J]. *工程热物理学报*, 2007, **28**(5): 844–846.
- [13] He Y. Preparation and properties of EPDM-based composite coatings with low infrared emissivity [J]. *Journal of Energy Engineering*, 2016, **142**(4): 04016011.