

A New Design on Coating Formulation with High Reflectivity

Xianming Wang^{1*}, Haonan Liu^{1,2}, Hao Wang², Yong Wan^{2#}

¹China State Key Laboratory for Marine Coatings, Qingdao Shandong

²College of Physics Science, Qingdao University, Qingdao Shandong

Email: #wanyongqd@hotmail.com

Received: Dec. 19th, 2018; accepted: Jan. 8th, 2019; published: Jan. 15th, 2019

Abstract

According to the principle of photonic crystal, without changing the coating processing technology, just changing the composition of the coating, especially the filler, is sorted according to the refractive index, and then two kinds of coatings A and B with different refractive index are designed. The condition of increasing refractive index is realized by simulation. It is also proposed to improve the coating method, to control the coating thickness accurately, and to implement the ABAB phase mode, in order to realize the coating with high reflectivity in large area effectively, economically and simply.

Keywords

Coatings, Photonic Crystals, Fillers, Reflectivity, Coatings

一种较高反射率的涂料配方方法设计

王贤明^{1*}, 刘浩楠^{1,2}, 王浩², 万勇^{2#}

¹海洋涂料国家重点实验室, 山东 青岛

²青岛大学物理科学学院, 山东 青岛

Email: #wanyongqd@hotmail.com

收稿日期: 2018年12月19日; 录用日期: 2019年1月8日; 发布日期: 2019年1月15日

摘要

本文依据光子晶体原理, 在不改变涂料加工工艺基础上, 将现有涂料成分, 特别是填料, 按照折射率排

*第一作者。

#通讯作者。

序, 然后设计出折射率不同的A、B两种涂料, 通过模拟实现增加折射率增加的条件。并提出改进涂刷方式, 精确控制涂层厚度, 并实行ABAB相间等模式, 以有效、经济、简便地大面积实现高反射率的涂料涂层。

关键词

涂料, 光子晶体, 填料, 反射率, 涂层

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

乳胶漆、防锈漆等涂料在住房、交通、石油化工、海洋工程等国民经济的诸多领域广泛应用。涂料研究的发展有两个主要趋势: 1) 减少环境污染和对人身健康有害, 传统的涂料多为溶剂型的, 例如有醇酸、环氧酯、氯化橡胶、高氯化聚乙烯等, 其中均含有大量的有机溶剂, 使用时还常加入有机溶剂稀释, 这些溶剂在施工中挥发到大气中, 不仅造成大量资源浪费和环境污染, 而且产生火灾隐患, 并危害施工人员健康; 2) 增加涂料材料的防电磁波、隔热、预警和抗高温等特殊性能。如果涂层在一定频率范围内, 提高电磁设备的反射效率, 就能提高雷达或其他探测设备的效率和有效性; 同样, 如果涂层能屏蔽一定频率的电磁波, 就能起到工作设备不被雷达探测到的作用, 而达到对仪器探测隐身的目的, 目前这些特殊功能涂料的研究正在兴起。

对于上述第一条趋势, 水性涂料被公认为环境友好型的涂料, 所以众多研究是以水性涂料研究为基础的, 但是, 对于第二条趋势, 由于涉及特殊性能, 相关研究的途径很不一样, 很多研究都处于理论研究或尝试阶段。本研究认为, 在增加材料的防电磁波、隔热方面, 光子晶体有其独到的特点。

2. 光子晶体材料在涂料中的应用现状

光子晶体不是特殊的晶体, 而是近二十几年来出现的一种周期性变化的微纳结构, 它最基本的特点是具有光子禁带, 即某些特殊频率的电磁波不能在光子晶体结构里传播。而且由于日常热辐射主要是红外电磁波, 所以光子晶体可以应用于增加涂料材料的防电磁波或隔热等性能方面。

自 1987 年光子晶体概念提出以来, 光子晶体的理论研究、制作和应用等方面都得到了飞速的发展[1][2]。理论方面, 由禁带特性和局域特性研究, 已拓展到慢光、负折射和偏振等领域[3][4][5][6]; 制作方面, 光刻技术(photolithography)、电子束刻蚀技术(electron-beam lithography)等物理方法在二维光子晶体制作, 沉积法(deposition)、模板法(template)等化学自组装(self-assembly)方法在三维光子晶体制作, 都取得了很多重要的成果[7][8][9]; 应用方面, 光子晶体已由微波通信、太赫兹器件和大数据传输, 向光子芯片、生物传感、太阳能电池和隐身技术等多领域拓展[10][11][12]。

利用光子晶体可以实现对特定频率波段的光的抑制、调制等功能。2002 年, 美国 Sandia 和 Ames 实验室的成员 Fleming 等采用化学气相沉积法制备的金属钨宽禁带 $8\ \mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$ 的光谱反射率均大于 90%, woodpile 结构全反射的三维光子晶体[13]。2005 年, S. Enoch 等分别通过气相沉积法和激光刻蚀法将 Au、ZnSe 制成栅栏片层状, 采用厚度 2 mm 直径 15 mm 的抛光 ZnSe 作为基底, 通过简单的层层堆积方法制成金属/介质三维光子晶体, 通过测试发现该样品可在 $7\ \mu\text{m}\sim 12\ \mu\text{m}$ 红外波段表现出较好的热辐射控制性

[14]。相比之下,国内在这一领域研究较少,可分为以下两方面[15][16][17][18]:

1) 一维光子晶体涂层:有的研究建议采用 LiF 和 Si 形成不同的涂层,或者是 Si 和 SiO₂ 形成的涂层,实现隔绝红外电磁波传播(隐身)。但这些研究都是以模拟为主,很难通过实际涂料实现这样的涂层,虽然实际中可能可以制作出这样的结构,但是不仅其制作成本极高,由于材料结合力差、易脆和裂缝等原因,也很难在大面积展开;

2) 二维或三维光子晶体涂层:有些研究采用化学自组方法,采用单分散性好的 SiO₂、TiO₂ 微球,可以制作出防特殊频率电磁波的结构,但是采用化学自组方法制作的这些结构也存在易脆、易有裂纹等问题,更重要的是还存在成本高、不易大面积制备等等,这些不足都限制了相关光子晶体结构的实际应用。

目前,尚没有适应涂料自身特点,可以大面积实现、用于屏蔽或提高反射特殊频率范围内电磁波的光子晶体涂料。本研究就是根据光子晶体原理,不改变涂料加工工艺,只改变涂料配方和涂刷方式,就可以获得提高反射电磁波的方便实用的涂料配方和涂层形成方法。

本文的研究不仅能发挥水性涂料无毒、对环境无污染等优势,还使涂料结构高效率反射特殊频率范围内电磁波,并替代或减少其他材料的使用,所发明的涂料可以广泛应用于通讯设备、交通工具、建筑房屋和专用设备等等。

3. 光子晶体涂料设计

本研究根据涂料生产的自身特点,研究依据光子晶体原理,模拟实现增加折射率增加的条件;在不改变涂料加工工艺基础上,将现有涂料成分,特别是填料,按照折射率排序,然后设计出折射率不同的 A、B 两种涂料;改进涂刷方式,精确控制涂层厚度,并实行 ABAB 相间等模式,可以有效、经济、简便地大面积实现高反射率的涂料涂层。具体说明如下:

3.1. 理论建模和模拟

将现有涂料成分,特别是填料,按照折射率排序,然后设计出折射率不同的 A、B 两种涂料。每层涂料的有效折射率由公式(1)获得:

$$n_{eff} = \sqrt{\sum n_i^2 f_i} \quad (1)$$

其中, n_{eff} 是形成层材料的有效折射率, n_i 是层中第 i 种材料折射率, f_i 是层中第 i 种材料的占比;如果只考虑两层, A 种材料的厚度为 h_a , B 种材料的厚度为 h_b , 两种材料的空间厚度 d , 则有 $d = h_a + h_b$, 有效折射率可简写为公式(2)

$$n_{eff} = (n_a h_a + n_b h_b) / d \quad (2)$$

周期性结构反射峰公式不能简单的采用布拉格衍射定律,而应对其修正,见公式(3):

$$N\lambda = 2d(n_{eff}^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (3)$$

其中, N 是正整数, λ 电磁波在自由空间的波长, θ 是电磁波的入射角。

一维光子晶体结构的涂料涂层的禁带基频的中心频率 ω_0 , 由公式(4)得到:

$$\omega_0 = c\pi / (n_a h_a + n_b h_b) \quad (4)$$

A、B 两种材料交叉粉刷,其禁带可以重叠和增加,以两层为例,结构的相对禁带,可有公式(5)获得:

$$\Delta\omega/\omega_0 = 2(\omega_{a1}\omega_{a2} - \omega_{b1}\omega_{b2}) / (\omega_{a1}\omega_{a2} + \omega_{b1}\omega_{b2}) \quad (5)$$

这一粉刷的优势在于：虽然这一值小于两个禁带相对宽度的代数和，但是有两个或多个多层叠加，结构的相对禁带会很大，很容易超过 50%，而且在垂直入射时，TE 和 TM 模式的禁带是重合的。

在实际实施过程中，由于不要求每层厚度一样，容易实现，而且多层叠加，结构的相对禁带效果也较明显。对于较薄的涂层，A、B 两种材料交叉多次进行粉刷，也能保证涂料防锈保护等其它效果。图 1 为光子晶体涂料结构示意图，是 A、B 两种材料交叉形成的 ABAB 等厚或不等厚涂层。

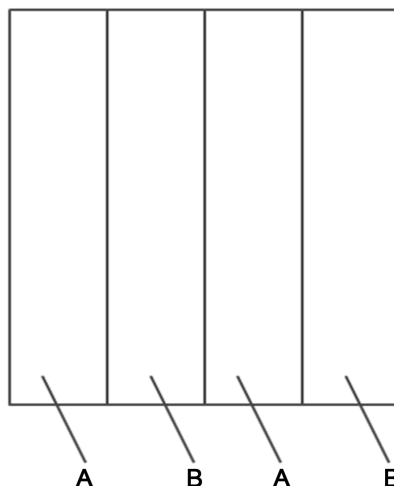


Figure 1. Structure diagram of photonic crystal coatings
图 1. 光子晶体涂料结构示意图

3.2. 改变涂料配方和制作工艺

涂料的配方主要包括：成膜物、颜料、填料、助剂、稀释剂等。首先，将现有涂料成分，特别是填料，按照折射率排序，然后根据原配方，设计出 A、B 两种涂料：a) A 涂料含有折射率高的材料比例高，如氧化铁，也可以用一些化学性质相近的折射率较高的材料代替原来配方中折射率较低的材料，比如用 TiO_2 代替 SiO_2 ，这样 A 涂料的有效折射率就比现有涂料的有效折射率高些；b) B 涂料含有折射低的材料比例高，如氟化环氧树脂，也可以用一些化学性质相近的折射率较低的材料代替原来配方中折射率较高的材料，比如用 SiO_2 代替 TiO_2 ，这样 B 涂料的有效折射率就比现有涂料的有效折射率低些。

A、B 两种涂料虽然分别制备，但加工工艺与原来相同。以乳胶漆为例：a) 将配方中去离子水和润湿分散剂、部分消泡剂、成膜助剂、PH 调整剂等助剂混合，搅拌均匀；b) 加入颜、填料搅拌均匀；c) 将上述物料经砂磨机研磨至细度合乎要求制成色浆；d) 把色浆加入到乳液中，搅拌均匀；e) 添加剩余消泡剂和增稠剂，搅拌均匀；f) 过滤、包装，得到成品。防锈漆或其他涂料也是大致类似的过程，表 1 为采用的乳胶漆配方细目。

这样，以原涂料为基础，形成相对折射率高的 A 涂料和相对折射率低的 B 涂料。这些涂料，一是保留了涂料的防锈、防腐等特点，二是折射率有了数值上的差别。图 2 为实验的禁带结构，是由相对折射率为 1.729 的 A 涂料和相对折射率为 1.612 的 B 涂料单层交叉粉刷形成的。图 2(a) 为 AB 厚度分别为 0.5a/0.2a 结构总的禁带图，图 2(b) 为图 2(a) 禁带结构中，第一级禁带的放大图；图 2(c) 为 AB 厚度分别为 0.5a/0.5a 结构总的禁带图，图 2(d) 为图 2(c) 禁带结构中，第一级禁带的放大图。可见，中心频率(归一化频率)为 0.212，绝对禁带宽度为 0.090，由此可得相对禁带宽度为 42.5%；图 2(c) 为 AB 厚度分别为 0.5a/0.5a 结构总的禁带图，图 2(d) 为图 2(c) 禁带结构中，第一级禁带的放大图，中心频率(归一化频率)为 0.210，绝对禁带宽度为 0.107，由此可得相对禁带宽度为 51.0%。

Table 1. List of latex paint formulations
表 1. 采用的乳胶漆配方细目

| 名称 | A 涂料重量(克) | B 涂料重量(克) | 备注 |
|---------|-----------|-----------|--------|
| 丙烯酸乳液 | 300 | 300 | 成膜物 |
| 醇酯-12 | 15 | 15 | 成膜剂 |
| 水 | 230 | 230 | |
| SN-5040 | 2.5 | 2.5 | 分散剂 |
| BYK-028 | 0.2 | 0.2 | 消泡剂 |
| Amp-95 | 0.3 | 0.3 | pH 调节剂 |
| 丙二醇 | 10 | 10 | 防冻剂 |
| MA-21 | 0.5 | 0.5 | 防霉剂 |
| 钛白粉 | 180 | 240 | 颜料 |
| 滑石粉 | 150 | 120 | 填料 |
| 沉淀硫酸钡 | 150 | 120 | 填料 |
| WT-115 | 1.5 | 1.5 | 增稠剂 |

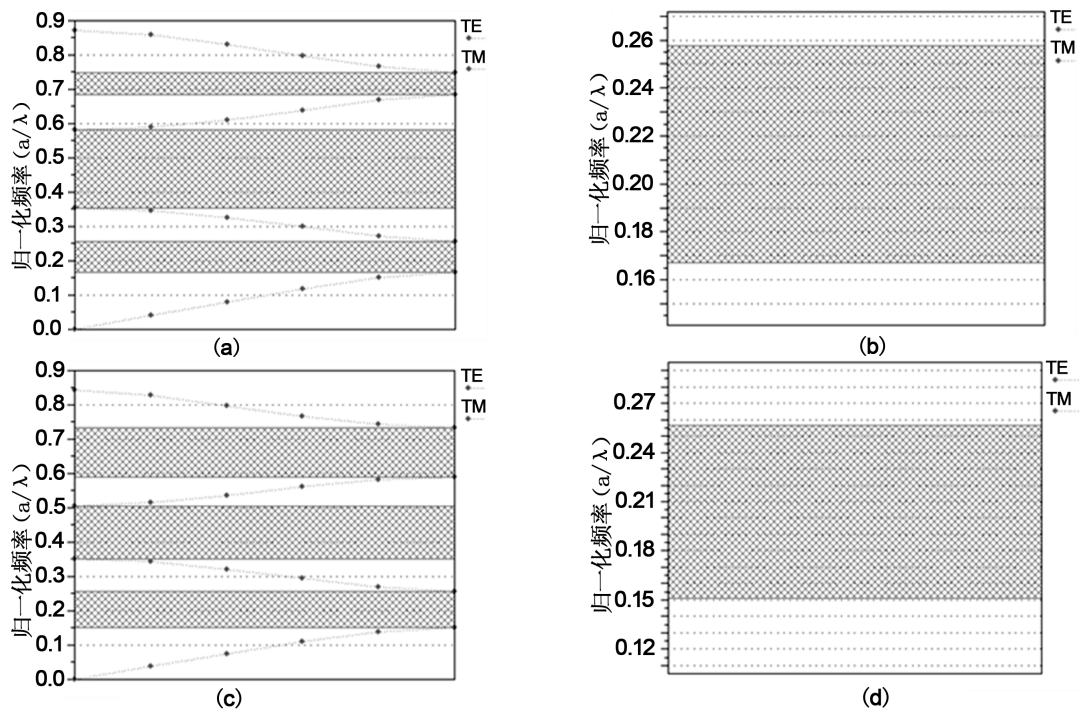


Figure 2. The band gap structure of experiment: Figure 2(a) is the total band gap diagram of 0.5a/0.2a structure with AB thickness, and Figure 2(b) is the amplification diagram of the first stage bandgap in (a) bandgap structure. Figure 2(c) is the total band gap diagram of the 0.5a/0.5a structure with AB thickness, and Figure 2(d) is the amplification diagram of the first stage bandgap in the (c) bandgap structure

图 2. 实验的禁带结构：图 2(a)为 AB 厚度分别为 0.5a/0.2a 结构总的禁带图，图 2(b)为图 2(a)禁带结构中，第一级禁带的放大图；图 2(c)为 AB 厚度分别为 0.5a/0.5a 结构总的禁带图，图 2(d) 为图 2(c)禁带结构中，第一级禁带的放大图

3.3. 涂层涂刷工艺

实际涂刷是 A、B 两种材料交叉进行的，从而形成 A、B 交叉的多层结构。涂刷是 A、B 两种材料，又可分为两种办法：

1) 屏蔽大波长电磁波的粉刷：这要求各层介质的光学厚度为晶格常数的 $(m + 1/2)$ 倍，即公式(5)，由于屏蔽电磁波的波长小，所以 m 可取值小些，通常取 0,1 即可。这一粉刷的优势在于：可以充分利用每层禁带的带宽，虽然这一值小于两个禁带相对宽度的代数和，也是一个较大值，一般情况下相对禁带会很容易超过 50%。而且如果有多层叠加，结构的相对禁带还会增大。而且由于在垂直入射时，TE 和 TM 模式的禁带是重合的，很适合大波长电磁波的屏蔽和保护。

2) 屏蔽小波长电磁波的粉刷：由于电磁波波长小，粉刷厚度难控制，所以采用 A、B 两种材料，由于屏蔽电磁波的波长小， m 取值可相对大些。由于 m 取值可相对大些，每层涂层可在几百到几千微米，实际实施过程中容易实现。而且交叉多次进行粉刷，多层叠加结构的相对禁带效果也较明显。图 3 是厚度不同时，结构相对禁带宽度的变化曲线，其中 A 层的厚度为 $a/2$ 不变，B 层厚度按照晶格常数 a 的倍数变化，可见在 $0.1 a \sim 0.5 a$ 的范围内，结构的相对禁带宽度随 B 层厚度增大而增加。

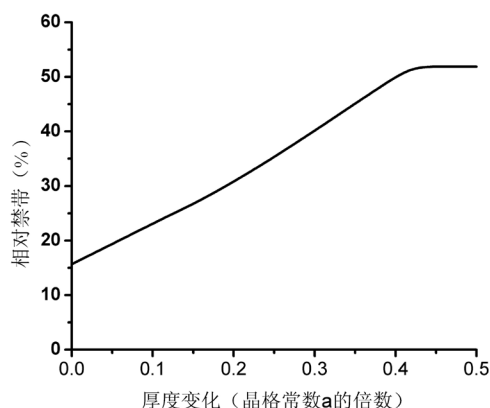


Figure 3. Curve of structure relative to gap width with different thickness of two layers

图 3. 两层厚度不同时结构相对禁带宽度的变化曲线

4. 总结与说明

本设计以原配方涂料涂层为背景，按照折射率排序，然后设计出折射率不同的 A、B 两种涂料。由于组分改变不大，无论采用刷涂、喷涂、浸涂等多种方法施工，形成的层层之间的结合力强；研究不改变涂料生产工艺，材料性能稳定，而且可与防腐、阻燃等其他防护结合，十分具有实用性；采用不同粉刷方式用于屏蔽或反射特殊频率范围内的电磁波。本研究不仅环保，而且可大面积采用，简单实用，通过掺杂不同材料，还可实现呈现不同色彩、发光等特殊目的。

基金项目

山东省自然科学基金(ZR2016AM27)和海洋涂料国家重点实验室开放课题资助项目。

参考文献

- [1] Yablonovitch, E. (1987) Inhibited Spontaneous Emission in Solid-State Physics and Electronics. *Physical Review Letters*, **58**, 2059-2062. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.2059>
- [2] John, S. (1987) Strong Localization of Photons in Certain Disordered Dielectric Superlattices. *Physical Review Letters*, **58**, 2486-2489. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.2486>

- [3] Povinelli, M.L., Steven, G.J. and Joannopoulos, J.D. (2005) Slow-Light, Band-Edge Waveguides for Tunable Time Delays. *Optics Express*, **13**, 7145-7159. <https://doi.org/10.1364/OPEX.13.007145>
- [4] 倪培根. 光子晶体制备技术和应用研究进展[J]. 物理学报, 2010, 59(1): 340-348.
- [5] Reardon, C.P., Rey, I.H., Welna, K., O'Faolain, L. and Krauss, T.F. (2012) Fabrication and Characterization of Photonic Crystal Slow Light Waveguides and Cavities. *Journal of Visualized Experiments*, **30**, 234-255. <https://doi.org/10.3791/50216>
- [6] Wan, Y., Cai, Z., Li, Q. and Zhao, X.S. (2011) Simulation and Fabrication of THz Waveguides with Silicon Wafer by Using Eye-shaped Pillars as Building Blocks. *Applied Physics A*, **1029**, 373-377. <https://doi.org/10.1007/s00339-010-6012-6>
- [7] Hiroshi, S., Yasushi, T., Takashi, A. and Susumu, N. (2014) Photonic Crystal Nanocavity with a Q-Factor of ~9 Million. *Optics Express*, **22**, 916-924. <https://doi.org/10.1364/OE.22.000916>
- [8] 温熙森, 等, 著. 光子/声子晶体理论与技术[J]. 北京: 科学技术出版社, 2006.
- [9] Notomi, M., Yamada, K., Shinya, A., *et al.* (2001) Extremely Large Group-Velocity Dispersion of Line-Defect Waveguides in Photonic Crystal Slabs. *Physical Review Letters*, **87**, 253902. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.253902>
- [10] Vlasov, Y.A., O'Boyle, M., Hamann, H.F., *et al.* (2005) Active Control of Slow Light on a Chip with Photonic Crystal Waveguides. *Nature*, **438**, 65-69. <https://doi.org/10.1038/nature04210>
- [11] Hugonin, J.P., Lalanne, P., White, T.P. and Krauss, T.F. (2007) Coupling into Slow-Mode Photonic Crystal Waveguides. *Optics Express*, **32**, 2638-2641.
- [12] Hatice, A. and Jelena Vučković, C. (2005) Experimental Demonstration of the Slow Group Velocity of Light in Two-Dimensional Coupled Photonic Crystal Microcavity Arrays. *Applied Physics Letters*, **86**, 11102:1-3.
- [13] Hu, H.B., Chen, Q.-W., Tang, J., Hu, X.-Y. and Zhou, X.-H. (2012) Photonic Anti-Counterfeiting Using Structural Colors Derived from Magnetic-Responsive Photonic Crystals with Double Photonic Bandgap Heterostructures. *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 11048-11053. <https://doi.org/10.1039/c2jm30169e>
- [14] Trzeciak, T.M., Wilts, B.D., Stavenga, D.G. and Vukusic, P. (2012) Variable Multilayer Reflection Together with Long-Pass Filtering Pigment Determines the Wing Coloration of Papilionid Butterflies of the Nireus Group. *Optics Express*, **8**, 8877-8890.
- [15] 张焜昆, 于名讯, 潘士兵, 黄成亮, 刘忠刚. 光子晶体红外隐身材料研究进展[J]. 激光与红外, 2010, 43(9): 967-972.
- [16] 李桂林. 钢管管道外壁防护涂料[J]. 现代涂料与涂装, 2013, 16(10): 26-30.
- [17] 李文胜, 罗时军, 黄海铭, 张琴, 付艳华. 一种基于光子晶体结构的坦克涂层设计[J]. 物理学报, 2012, 61(16): 164102-164107.
- [18] 李文胜, 张琴, 黄海铭, 付艳华. 基于光子晶体结构的双红外隐身涂层设计[J]. 红外与激光工程, 2012, 41(10): 2578-2582.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org