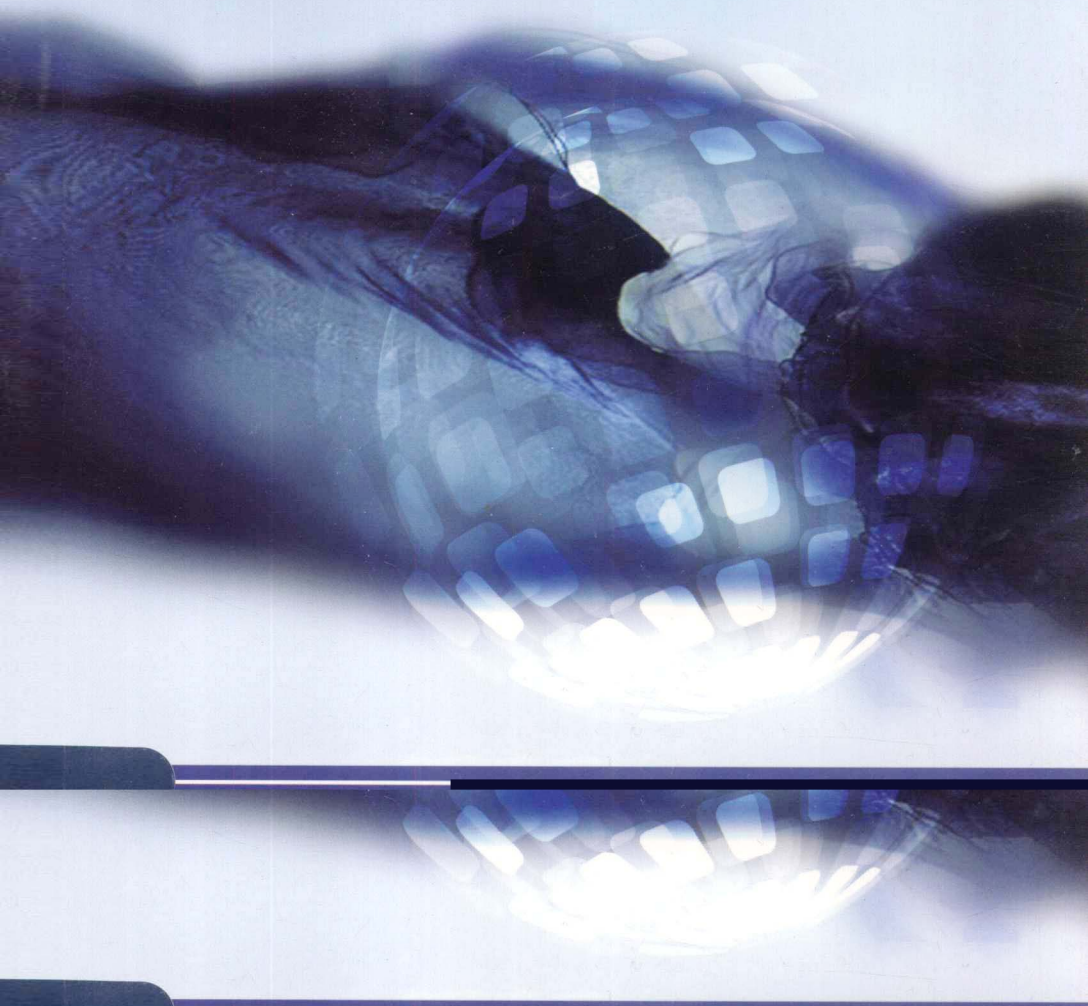


孙晶 范薇 宋亚娇 著



温/压敏漆制备及表征

孙晶 范薇 宋亚娇 著

国防工业出版社

·北京·

内 容 简 介

本书是作者多年来科研成果的结晶,主要介绍了温/压敏漆的测温原理及组成,并与传统的测温及测压方法进行了比较。详细介绍了不同组成的温/压敏漆的制备及相关性能的特征,主要包括以联吡啶钉为探针分子的温敏漆的制备及表征、稀土掺杂 $\text{Eu}(\text{TTA})_3/\text{PMMA}$ 温敏漆的制备及表征、以联吡啶钉为探针分子压敏漆的制备及表征、稀土掺杂压敏漆的制备及表征和双掺杂稀土压敏漆的制备及表征。

本书可供在化学和材料科学领域中从事光电功能材料制备及表征、空气动力学研究的科研工作者及高校教师 and 研究生使用与参考。

图书在版编目(CIP)数据

温/压敏漆制备及表征/孙晶,范薇,宋亚娇著. —北京:国防工业出版社,2013. 11

ISBN 978-7-118-09071-0

I. ①温... II. ①孙...②范...③宋... III. ①漆料—研究
IV. ①TQ637

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 246037 号

※
国防工业出版社出版发行
(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)
国防工业出版社印刷厂印刷
新华书店经售



※
开本 880×1230 1/32 印张 4¼ 字数 189 千字

2013 年 11 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 48.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店: (010)88540777

发行邮购: (010)88540776

发行传真: (010)88540755

发行业务: (010)88540717

前 言

科学技术和现代化工业的发展,对测温 and 测压技术提出了新的要求——迅速、准确、简单、方便。赛车、飞行器等各种高速运动物体,高速转动的轴承和发动机叶片等表面温度及压力分布的定量测定,对于了解其热产生及传导特性和其动力学行为是非常必要的。各种运动(转动)机械模型表面温度及压力分布的测定以及最高温度和压力的估计是设计各种新型运动机械时选材的基础,是进行表面设计的依据。传统表面温度及压力场测量常采用离散的温度及压力传感器和热像仪等方式进行,这两种方案都受限于本身的测量方式,在实施的过程中存在着很多不足。对于利用离散的传感器测量温度及压力分布,只能利用有限的离散点进行面的推演,误差较大,同时由于是接触式传感器,一方面会对测试目标的表面结构造成破坏,另一方面无法测量高速运动(转动)的目标。热像仪是一种非接触式温度测量的首选仪器,但是如果目标形状和结构比较复杂,其目标发射率无法确定,热像仪的测试精度会大打折扣。近年来发展的一项温度及压力测试新技术——温/压敏漆测试技术是解决上述问题的首选方案。

本书详细介绍了不同组成的温/压敏漆的制备及表征,主要包括不同探针分子的制备及其结构、形貌和相关性能的表征,展现了探针分子规则的六边形结构,并对温/压敏漆的温度及压力敏感性

进行了测试分析。由于研究组条件和能力有限,还有很多问题有待于进一步研究,同时在编写过程中也难免有不当之处,诚请读者批评指正。

本科研成果也包括了我的几届研究生的劳动成果,由于本书作者人数所限,所以在作者中不能全部列出,在这里对以下研究生的付出和努力表示感谢:闫玲玲、包秀珍、朱鹏、董艳丽、杨瑞、翟晓杰。

感谢长春理工大学学科建设处给予出版经费的资助。

2013年5月
于长春

目 录

第 1 章 温/压敏漆简介	1
1.1 温敏漆简介	1
1.1.1 常用的测温技术	3
1.1.2 温敏漆的组成及特性	11
1.1.3 影响温敏漆性能的主要因素	13
1.1.4 温敏漆的国内外研究现状	14
1.2 压敏漆简介	16
1.2.1 压敏漆的组成及种类	18
1.2.2 压敏漆的国内外研究现状	21
第 2 章 温/压敏漆测试原理	27
2.1 温敏漆测温原理	27
2.2 压敏漆测压原理	31
第 3 章 几种典型温敏漆的制备及表征	38
3.1 以联吡啶钉为探针分子温敏漆的制备及表征	38
3.1.1 联吡啶钉探针分子的制备及性能分析	39
3.1.2 聚甲基丙烯酸甲酯基温敏漆的制备及性能分析	43
3.1.3 虫胶基温敏漆的制备及性能分析	50
3.1.4 小结	52
3.2 稀土掺杂 $\text{Eu}(\text{TTA})_3/\text{PMMA}$ 温敏漆的制备及表征	54
3.2.1 铜掺杂 $\text{Eu}(\text{TTA})_3/\text{PMMA}$ 温敏漆的制备及表征	54
3.2.2 钇掺杂 $\text{Eu}(\text{TTA})_3/\text{PMMA}$ 温敏漆的制备及表征	64

3.2.3	钆掺杂 $\text{Eu}(\text{TTA})_3/\text{PMMA}$ 温敏漆的制备及表征·····	72
3.3	不同稀土掺杂 $\text{Eu}(\text{TTA})_3/\text{PMMA}$ 温敏漆 温度猝灭性能比较 ·····	79
第4章	几种典型压敏漆的制备及表征 ·····	81
4.1	以联吡啶钉为探针分子压敏漆的制备及表征 ·····	81
4.1.1	联吡啶钉探针分子的制备及性能分析 ·····	81
4.1.2	溶胶—凝胶法制备压敏漆基质 SiO_2 溶胶 ·····	83
4.1.3	压敏漆的制备与性能分析 ·····	93
4.2	稀土掺杂压敏漆的制备及性能分析 ·····	95
4.2.1	稀土掺杂压敏漆的制备 ·····	95
4.2.2	稀土掺杂压敏漆的性能分析 ·····	96
4.3	双掺杂稀土压敏漆的制备及表征·····	103
4.3.1	稀土掺杂探针分子的制备及表征 ·····	103
4.3.2	稀土掺杂硅胶基质的制备 ·····	108
4.3.3	双掺杂稀土压敏漆的制备及性能分析 ·····	109
	参考文献·····	118

第 1 章 温/压敏漆简介

1.1 温敏漆简介

科学技术和现代化工业的发展,对测温技术提出了新的要求——迅速、准确、简单、方便。赛车、飞行器等各种高速运动物体、高速转动的轴承和发动机叶片等表面温度场分布的定量测定,对于了解其热产生及传导特性和其动力学行为是非常必要的。各种运动(转动)机械模型表面温度场分布的测定和最高温度的估计是设计各种新型运动机械时选材的基础,是进行表面设计的依据。传统表面温度场测量常采用离散的温度传感器和热像仪等方式进行,这两种方案都受限于本身的测量方式,在实施的过程中存在着很多不足。对于利用离散的温度传感器测量温度场分布,只能利用有限的离散点进行面的推演,误差较大,同时由于是接触式传感器,一方面会对测试目标的表面结构造成破坏;另一方面无法测量高速运动(转动)的目标。热像仪是一种非接触式温度测量首选仪器,但是如果目标形状和结构比较复杂,其目标发射率无法确定,热像仪的测试精度则会大打折扣。

近年来发展的一项温度场测试新技术,即温敏漆技术^[1],是解决上述问题的首选方案。与传统的温度场测试相比,其优点在于:

(1) 不仅可用于静止目标表面的温度场特性测试,而且特别适用运动物体表面温度的测量;

(2) 适用于结构复杂部件的温度测量,可以进行发动机叶片组和转动的轴承等高速运动(转动)部件的表面温度场测量;

(3) 测量方便、直观,可以对待测表面的温度场特性进行实时动态测量(响应时间可达纳秒量级);

(4) 测量精度高,可对温度的变化过程连续测量;

(5) 可用于低温固体表面温度测量,使测温范围拓宽,测温精度达 $0.2\sim 0.8^{\circ}\text{C}$;

(6) 温敏漆不损坏测试模型,测量时由离散的点测量变为连续的面测量(传统测量模型表面温度分布的方法是在模型表面开孔后,使用植入式热电偶和热电阻,这种方法需要有效的模型、大量的安装布置时间,并且只有有限的空间分辨率)、空间分辨率高。

温敏漆由荧光探针分子和聚合物黏合剂组成,作为一种感应涂料,温敏漆对温度具有较强的选择性感应能力。将发光探针分子嵌入高分子聚合物基质中,通过一定波长的光照射,温敏漆发出对温度具有依赖性的荧光。温敏漆是一种通过利用测试模型表面发射出的荧光强度的变化来测量被测物体表面温度及各个点温度分布的新型的特种涂料^[2]。将温敏漆喷涂在被测温度的模型的表面,然后使用特定的波长光源来照射被测试模型,之后采用长波的滤波器(CCD 相机)收集从被测模型表面发射出来的荧光强度的图像。温敏漆所发射出来的荧光强度将会随着被测模型表面温度的不同而有所不同。所以对模型的荧光强度进行检测,就可以得出被测模型表面不同部位的温度,从而可以观察到整个被测物体表面的温度分布状态。

与传统的测温技术相比较,对于测量复杂的气体力学的模型表面的温度,目前,温敏漆是最好的测温技术^[3]。它具有“非接触式”“全方位测量”等特点,特别是对于飞行器周围复杂流动的气体力学现象的深入研究,温敏漆是非常有力的工具。在超高声速的风洞试验中,温敏漆测温系统不仅可以清楚地观察到热流动转移的形式,而且能够提供热转移定量计算的数据。温敏漆不仅可以测量大面积场的温度,而且仅用温敏漆就能测出被测物体任何一个小区间的温度分布状态;温敏漆也不会破坏被测物体表面,不会影响气流的状态,使用简单、方便,测量结果直观。因此,温敏漆对于测量物体表面的热转移、表面温度的分布将有广阔的应用前景。

温敏漆测温技术是一门涉及多学科的综合应用性技术。温敏漆是一种新型的测温涂料,已成为一个活跃的交叉科学的研究领域^[5]。由于其测温灵敏度高、测量误差小、温敏漆的制造以及使用简单方便等,已在国外的国防科研部门、工业部门获得了广泛的应用。在我国,温敏

漆的研究还刚开始。而提高温敏漆的测温灵敏性,降低温敏漆的制作成本,拓展温敏漆新用途,发展环境友好型温敏漆,是未来温敏漆的研究方向^[6]。

1.1.1 常用的测温技术

温度测量及控制是确定物质状态的重要参数之一,在科学实验、国防、军工和工农业生产中都有非常重要的作用。例如,在国防军工的科研生产领域,航天火箭及航空发动机的温度测量,尤其是在新工艺、新材料等的研究过程中,要求实现更为准确的测量精确度;在工业领域,热处理加热工艺过程中的工件温度测量和控制;即使在传统产业领域,如冶金、热处理、钢铁、轻工、化工等行业,随着对产品质量性能要求的提高和工艺自动化程度提高,也越来越要求精确、准确、快速地测温和控温^[7]。此外,伴随目前经济发展中能源危机的出现,为实现环保、节能的目标,对温度监测的要求,在工业生产过程中也越来越重要。总之,科研生产、工农业、国防军事等领域的需求,大力助推了温度测量技术的发展。

目前,测量温度的方法有接触法和非接触法两种。

接触法测温中热电偶和热电阻温度计的应用最为广泛。常见的热电偶测温属于接触式测温的范畴,其应用范围最广^[8]。热电偶测温法的优点:测量数据是物体的真实温度,设备和操作简单,测量精度高、测试价格低廉。但是该技术属于单点测量方法,传感器体积及测点数目的限制,使得测量的空间分辨率有限,每次试验也只能获得有限点的数据,测量动态特性差,不适宜用于全场温度的测量。而布置过多数量的热电偶会对热场产生干扰,故会对被测物体的温度分布产生影响,试验装置复杂、工作量大。此外,还有使用热敏电阻和双头热线等测量方法^[9]。利用接触法测温时,被测对象与温度敏感元件接触,经过换热后两者的温度相等。这种测量方法的优点是直观、可靠,测量仪器简单,但是,在接触的过程中,温度敏感元件可能会破坏被测对象的温度场分布,造成测量温度的误差。有的测温元件也存在不能与被测对象充分接触的问题,不能够实现充分热平衡,以致温度敏感元件和被测对象的温度不一致从而产生误差。在接触过程中,有些介质具有腐蚀性,

尤其高温时介质对温度敏感元件的影响更加明显,在这种情况下,温度敏感元件的可靠性及工作寿命不能保证。

目前使用的非接触测温法主要为辐射测温法,以往的很长时间,它的可靠性及抗干扰性曾经较低,并且测量范围也只是较高的温度范围内。但经过 20 多年的发展,由于电子技术领域的突飞猛进,计算机技术的发展及半导体材料科学技术的进步,又由于辐射温度计本身的响应的速度快、不接触被测对象及无测量上限等的优点,因此该方法不会干扰被测温度场,测温范围宽,此后辐射测温技术进入到了长足的发展和进步时期^[10]。测温仪器的性能指标及制造水平都有了显著的提升,包括辐射测温、标定技术及应用技术三个方面的研究也成果丰硕。非接触测温法的原理是利用物体发出的辐射能、亮度及颜色等特性进行测温,测量过程中使用的温度敏感元件与被测对象不会接触。最早使用的辐射测温仪是亮度法测温仪表,以光学高温计为代表。光学高温计的应用及不断进步,使接触测温不能使用的情况(如高温温标传递以及工农业生产中的一些测温问题),在一定程度上得到解决。然而,光学高温计是利用人眼判读的亮度平衡法,使得温度的自动化测量、记录与控制不能利用光学高温计实现,因而其在生产现场的广泛使用受到限制。在这以后,人们陆续发明光电检测类型的元件代替人眼,发展了光电高温计、全辐射测温仪、红外测温仪等辐射测温仪器^[11]。上述辐射测温仪器不存在光学高温计的各种缺点,然而又由于发射率无法消除,测得的温度不是待测物的真实温度,而是待测物的辐射温度或亮度温度。因此,利用辐射测温方法测量物体真实温度,受到被测对象发射率影响是测得真实温度的最大障碍。

常用的测温技术有以下几种。

1. 温度计测温

由于温度计的热胀冷缩原理,当人们使用温度计时,要受到很多因素的影响,特别是受大气压的影响较大,所以测量的结果误差较大。随着温度计技术的发展,科学家缩小了温度计上玻璃泡的体积,并将测温使用的物质改为水银,这个改变为以后温度计的成形奠定了基础^[12]。在这之后,荷兰人华伦海特在 1714 年改进了温度计,制造了精确度更高的华氏温度计。华氏温度与摄氏温度的关系为 $1^{\circ}\text{F} = 9/5^{\circ}\text{C} + 32$,或

$1^{\circ}\text{C}=5/9(^{\circ}\text{F}-32)$ 。图 1.1 为华氏温度计。

列缪尔(法国)认为水银由于其膨胀吸收的幅度太小,不宜用做测温物质。所以他将酒精作为测量物质,发明了列氏温度计。图 1.2 为列氏温度计。

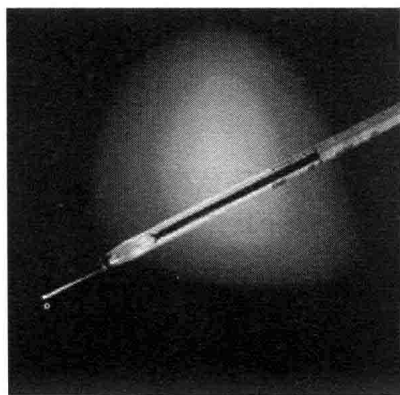


图 1.1 华氏温度计

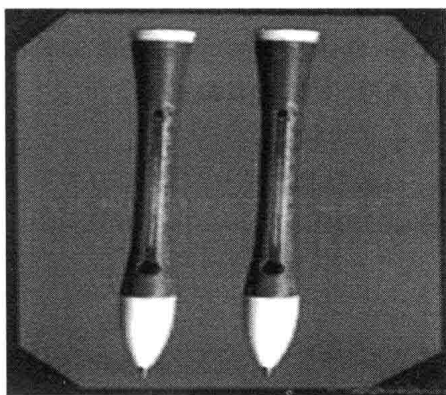


图 1.2 列氏温度计

现在欧洲的很多发达国家都在使用华氏温度计,只有德国在使用列氏温度,而我国等大多数国家则多采用摄氏温度计。温度计的种类有很多,但在使用温度计时需要注意:①校验温度计;②控制温度在温度计的测量范围值内;③使用时,温度计的液泡应充分接触被测物;④由于温度计都有热惯性,所以,要在温度计的数值达到稳定后才能够读数;⑤水银温度计经常发生水银柱断裂的情况,所以在使用过程中要注意安全。

2. 热电偶测温

热电偶(图 1.3)是最常使用的测温元件,它是用来测量模型表面温度分布的常规方法,一般使用植入式^[14]。热电偶作为测量温度的元件,对其有很多要求:①热电偶信号的性质;②测温的范围;③热电偶所使用的材料;④在工作时的现场判断。

3. 热致变色示温涂料测温

示温涂料是一种利用颜色的变化来测量物体表面的温度及温度分布的特种涂料^[15]。示温材料在国外的研究已有六七十年的历史,在我国也有了近 40 年的历史,其研究和应用的主要国家有德国、英国、美国

国、日本、俄罗斯和中国等。其在发展初期主要是以不可逆的示温材料为主,如在炼油装置中可用做超温报警的涂料、航空工业中可以用做指示材料表面温度的分布以及广泛应用的热敏纸的成色剂等。示温涂料的普遍变色温度都较高。20 世纪 80 年代以后,国外示温涂料的发展方向趋向于低温及可逆两个方面,并趋向于向日常的应用方面发展,如印刷、纺织服装以及娱乐等^[16]。目前,国外已经有各种可逆示温涂料的商品出售,但价格较高。可逆示温材料方面的研究我国起步较晚,技术水平也较低。

示温涂料测试温度是以被测物体颜色的变化为依据的。图 1.4~图 1.7 为示温涂料在生活中的应用。图 1.4 为一块广告板,即在一块

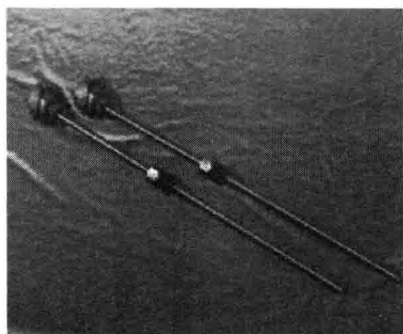


图 1.3 热电偶

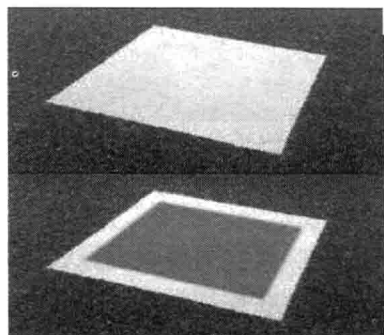


图 1.4 示温涂料在广告板上的应用

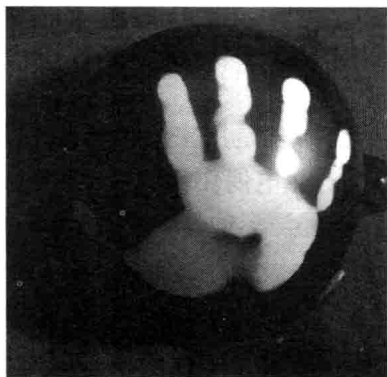


图 1.5 示温涂料应用在鼠标上

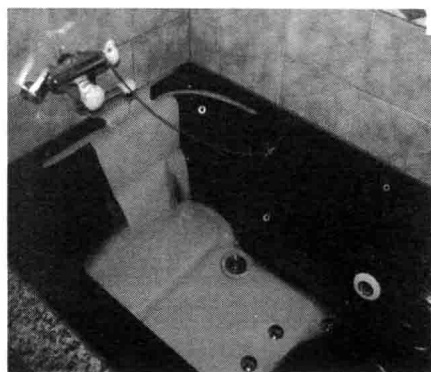


图 1.6 示温涂料应用于生活器材

广告板上涂抹上示温涂料,当到达一定温度时,涂抹涂料处就会变色。图 1.5 为一个无线鼠标,当使用后,由于温度的改变,鼠标触摸处的颜色发生变化。图 1.6 为在一个浴缸上涂抹示温涂料,当热水涌入黑色浴缸时,由于示温涂料的作用,能看到奇异的变化,这就是示温涂料的魅力。图 1.7 为示温涂料用在壁纸上的效果,当达到一定温度时,壁纸上的红色花会逐渐增多,为生活增添色彩。

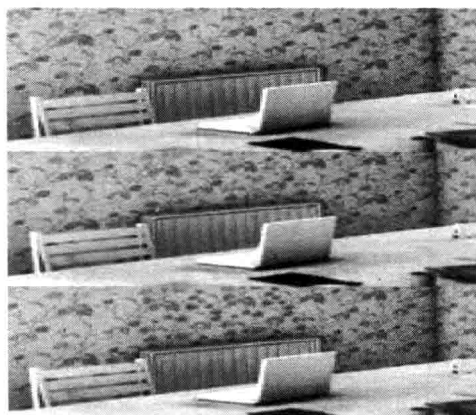


图 1.7 壁纸应用示温涂料图片

4. 液晶技术

液晶热图技术是利用液晶材料随温度变化能迅速改变其颜色的特性来测量模型表面的温度变化^[17]。液晶是具有液晶两相共存特性的一种有机化合物,其中,液晶内的分子结构分为胆甾型、近晶型、外向型三类。由于胆甾型液晶的分子内部分层排列,并且相邻的两层分子在排列方向上扭转了某一角度,由此推之,多层分子排列的方向逐层扭转呈现螺旋状的变化。螺距一定时,在白光照射下,液晶就可以反射出一定波长的光^[17,18]。Brag 定律可用来确定反射光的波长。液晶中的螺距会随温度和剪切力的改变而变化。当分子层间距由于温度变化而改变时,液晶的反射光波频率也跟随变化,这样就会呈现出一系列连续的色彩变化。其中的每一种颜色都与不同的温度相关,根据测量时液晶所呈现的颜色变化,就可以精确测得物体的温度。液晶涂料与黏合剂混合在一起,喷涂在待测模型上,液晶随温度升高,其颜色按照红、橙、

黄、绿、青、蓝、紫、黑的规律变化。

5. 红外热像仪

红外热图技术是依据任何物体只要温度处于热力学零度以上时,都在连续不断地向外辐射热的原理发明的。物体与环境之间温度的不同或温度相同而发射率的不同,因此物体与环境辐射的红外能量会有较大的差异,利用这种差异产生的热对比度来进行红外热成像^[19]。由于人眼对红外线不敏感,把红外线转变为可见光也成为热像仪具有的功能之一。将红外图像在红外热像仪中转换成可见光图像分为两个步骤:第一步,利用具备红外辐射敏感的红外探测器,把红外辐射信号变为电信号,红外辐射的强弱可以通过电信号的大小反映出来;第二步,在电视荧光屏上,通过电视显像系统,将反映目标红外辐射的电子视频信号完整显示,从而实现从电到光的转换,经过一系列转换最后得到目标图像。模型表面温度从图像的信号分布来推知。红外热图技术具有以下特点:

- (1) 结果形象直观。
- (2) 测温精度高。
- (3) 数据处理的周期短。

(4) 应用领域广泛,可应用于流场显示、分离流判定及气动热测量等。

(5) 应用于多类风洞中,包括从连续流风洞到稀薄气流风洞,从低速风洞、高速风洞到高超声速风洞。

但是,由于环境热辐射、大气热辐射及红外热像仪的内部热辐射,在用红外热像仪测量物体的温度时,必须从接收到的热辐射能量中扣除环境、大气和红外热像仪内部的热辐射,这使得测量系统变得很复杂。

6. 温敏漆测温

传统的测温技术只能测定单点的温度,对于大面积表面温度测量,尤其是复杂的气体力学模型表面的温度测量,温敏漆是目前唯一的一种“非接触式、全方位”的测温技术^[20]。尤其在对于飞行工具周围复杂流动的物理现象的实验气体力学的深入研究,温敏漆是非常有力的工具。图 1.8 是将温敏漆涂抹在赛车表面,当赛车高速行驶时,在计算机屏幕上可以显示出不同部位的温度分布。图 1.9 为美国某军事基地的

飞机模型,在飞机模型上涂抹温敏漆即可通过 CCD 看到飞机运行时各个部分的温度分布。图 1.10 为一个在镜头下看到的高速运转大的锯齿圆锥形模型的热传输变化图。当模型以 $Re=270.0, Ma$ 数 9.6 的速度运转时,仅 8ms 过程中,模型的颜色从紫罗兰到红色发生变化,透过镜头,可以通过颜色的变化看出温度的变化情况。图 1.11 为一个喷气式飞机模型在 $H/D=19.05$ 时表面温度分布情况。

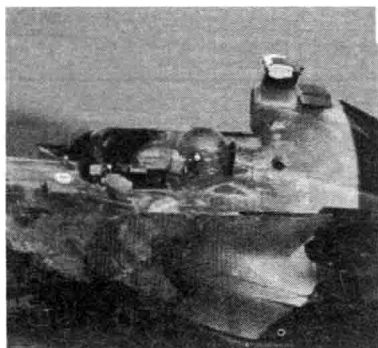


图 1.8 涂抹温敏漆的赛车



图 1.9 涂抹温敏漆的飞机

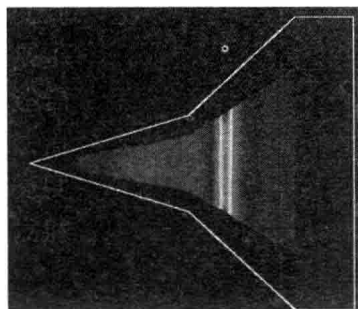


图 1.10 锥形模型温度分布

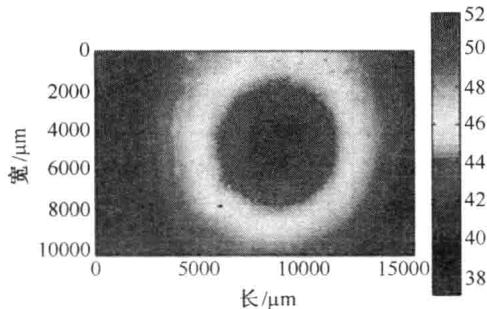


图 1.11 喷气式飞机表面温度分布

表 1.1 为几种测温技术的比较。从表 1.1 中可以看出,温度计的优点是成本低、操作简单。缺点是受很多因素影响,尤其受大气压影响较大,所以误差较大。热电偶的优点是测量数据是物体的真实温度,设备和操作简单,测量精度高、测试价格低廉等。缺点是测量的空间分辨率有限,对被测物体的温度分布产生影响,试验装置复杂,工作量大,测量动态特性差,不适宜用于全场温度的测量。热变色示温涂料成本低,

可视化,但是只能提供某一瞬时时刻的温度,测温范围窄、精度低。温敏液晶技术表面温度分布灵敏度和分辨率高,但受光照角度、测试角度、光照的均匀性影响较大,可用范围一般为 $20\sim 100^{\circ}\text{C}$ 。红外热像测温范围宽,能实时测量模型表面温度分布($-20\sim 2000^{\circ}\text{C}$),测温精度较高,但制约因素多,易受环境、大气等外界因素影响,系统复杂。温敏漆测温成本低,能实时测量模型表面温度分布,测温精度高、误差小,但易受激发光照射不均匀的影响,需要校正。

表 1.1 几种测温技术的比较

方法	原 理	优 点	缺 点
温度计	热胀冷缩原理	成本低,操作简单	受很多因素影响,尤其受大气压影响较大,所以误差较大
热电偶	—	测量数据是物体的真实温度,设备和操作简单,具有测量的精度高、测试价格低廉等优点	测量的空间分辨率有限,对被测物体的温度分布产生影响,试验装置复杂,工作量大,测量动态特性差,不适宜用于全场温度的测量
热变色示温涂料	达到某一温度时,涂料发生颜色变化	成本低,可视化	只能提供某一瞬时时刻的温度,测温范围窄,测温精度低
温敏液晶技术	液晶颜色的变化与温度正相关	表面温度分布灵敏度和分辨率高	受光照角度、测试角度、光照的均匀性影响较大,可用范围一般为 $20\sim 100^{\circ}\text{C}$
红外热像	利用物体与环境之间温度的不同或者温度相同而发射率不同所产生的热对比度进行成像	测温范围宽,能实时测量模型表面温度分布, $-20\sim 2000^{\circ}\text{C}$,测温精度较高	制约因素多,易受环境、大气等外界因素影响,系统复杂
温敏漆	当温敏漆吸收激发光后,会发出另一种波长更长的光,且发光强度伴随温度升高而下降,并呈线性关系在一定温度范围内	成本低,能实时测量模型表面温度分布,测温精度高,误差小	易受激发光照射不均匀的影响,需要校正