



多功能智能型反射隔热涂料的制备与性能表征

徐德华^{1,2}, 靳虎^{1,3}, 徐雪青^{1,3}, 邱晓忠⁴, 何新华⁴, 符小艺⁴

(¹中国科学院广州能源研究所, 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东省新能源和可再生能源重点实验室, 广东 广州 510640; ²中国科学技术大学纳米科学技术学院, 江苏 苏州 215123; ³中国科学院大学, 北京 100049; ⁴华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640)

摘要: 通过 Pickering 聚合法, 制备了以固态石蜡为芯材、高太阳反射比 TiO₂ 与聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 为壳层的新型双层包覆智能控温相变微胶囊 (PCM@TiO₂); 采用饱和氢氧化钙溶液前处理空心玻璃微珠 (HGM), 以非均相沉淀法成功合成了纳米二氧化钛颗粒包覆空心玻璃微珠 (HGM@TiO₂)。通过扫描电子显微镜 (SEM)、X-ray 衍射仪 (XRD)、能量色散光谱仪 (EDS)、低温差示扫描量热 (DSC) 和紫外-可见-近红外分光光度计 (UV-Vis-NIR) 对样品形貌、结构、成分进行分析, 并将新型隔热填料 PCM@TiO₂、HGM@TiO₂ 以及纳米 TiO₂ 添加到硅乳乳液中制成反射隔热水性涂料, 测试其涂层的隔热温差。结果表明: 固定隔热填料的总质量为 10g, 当 PCM@TiO₂ 用量为 4g 时, 太阳反射比为 85.61%, 隔热温差为 12.7℃; 当 HGM@TiO₂ 用量为 6g 时, 太阳反射比为 80.27%, 隔热温差为 14.1℃。

关键词: 相变微胶囊; 二氧化钛包覆; 空心玻璃微珠; 太阳反射比; 隔热温差

中图分类号: TQ630

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613(2017)09-3388-07

DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2017-0187

Preparation and characterization of smart building paints with multiple functions

XU Dehua^{1,2}, JIN Hu^{1,3}, XU Xueqing^{1,3}, QIU Xiaozhong⁴, HE Xinhua⁴, FU Xiaoyi⁴

(¹Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences; Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences; Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, Guangdong, China; ²Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, Jiangsu, China; ³University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; ⁴School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong, China)

Abstract: A novel double-coated phase change microcapsule (PCM@TiO₂) with solid paraffin as core and TiO₂/poly(methyl methacrylate) (PMMA) as shell was prepared by pickering polymerization. TiO₂-coated hollow glass microspheres (HGM@TiO₂) was successfully prepared by heterogeneous precipitation method after hollow glass microspheres (HGM) pretreated with saturated Ca(OH)₂ solution. The structure and property of the materials were analyzed using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), low-temperature differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD), and UV-Vis-NIR spectroscopy. To prepare water-based reflective insulating paints, PCM@TiO₂ or HGM@TiO₂ was added to silicone-acrylic emulsion, and thermal insulation temperature difference was measured. The results showed that with the fixed amount of insulating filler of 10g, the solar reflectance

收稿日期: 2017-02-08; 修改稿日期: 2017-04-26。

基金项目: 广东省重大科技专项项目 (2013A011401010)。

第一作者: 徐德华 (1992—), 男, 硕士研究生。联系人: 徐雪青,

研究员, 主要从事太阳能光热、光电纳米复合材料的研究。E-mail: xuxq@ms.giec.ac.cn。

was 85.61% and temperature difference was 12.7°C when the amount of PCM@TiO₂ was 4g, and the solar reflectance was 80.27% and temperature difference was 14.1°C when the dosage of HGM@TiO₂ was 6g.

Key words: phase change microcapsules; titanium dioxide coated; hollow glass microspheres; solar reflectance; thermal insulation temperature difference

目前我国建筑能源消耗占全国能源消费总量17%~21%,节能建筑比例和建筑能效水平大幅提升。尽管如此,建筑外墙保温隔热涂料的推广与应用还远远不够,未来仍具有巨大的市场空间^[1]。对于夏热冬冷地区,传统的隔热涂料通常是通过添加具有太阳热反射以及阻隔热传导特性的功能性隔热颜填料来实现^[2-5]。

实现涂料的反射隔热性能最理想的颜料是二氧化钛,它具有很高的太阳反射比^[6],因而以二氧化钛为颜填料的涂层表面平衡温度最低。阻隔传热主要是通过低热导率的功能性填料实现,如空心玻璃微珠(HGM),为中空结构、热导率低,使得其填充于涂料中具有优良的隔热效果。当前,通过制备复合粉体将二氧化钛与功能性填料二者优异的性能结合在一起,开发新型的涂料已成为一种趋势。例如将TiO₂淀积于空心玻璃微珠表面^[7-8],通过这种功能化的复合,增加空心玻璃微珠的密度,提高其在涂料体系中的悬浮性和均匀性,同时具备热反射、热阻隔性能。另外,近年来市场上已有隔热保温涂料添加相变微胶囊(PCM)^[9],运用相变微胶囊发生固液相变时,将环境的热量转化为自身的潜热或将潜热释放到环境中,从而赋予了涂料新的性质^[10-11]。若采用二氧化钛粉体与有机材料复合作为壁材,相变石蜡为芯材,可以结合智能相变控温与热反射功能为一体,达到控温与节能的目的。

本文以聚甲基丙烯酸甲酯、纳米TiO₂颗粒为有机-无机复合壳层、固态石蜡为芯材,采用Pickering乳液聚合制备双层包覆的相变微胶囊(简称为PCM@TiO₂);采用饱和氢氧化钙溶液前处理空心玻璃微珠,以非均相沉淀法制备了纳米二氧化钛颗粒包覆空心玻璃微珠(简称为HGM@TiO₂)复合粉体;然后将这两种新型隔热填料与传统的纳米TiO₂按不同的比例分别添加到水性硅丙乳液中,制成反射隔热涂料,显示出优异的反射隔热性能,同时对其隔热性能进行了系统的对比分析。

1 实验

1.1 原料与试剂

原料:空心玻璃微珠,K-20,3M公司;商品

TiO₂,R706,美国杜邦;水性硅丙乳液,德国汉高;消泡剂,NXZ,日本圣诺普科;分散剂,SN5027,日本圣诺普科;增稠剂,SN621N,日本圣诺普科。

主要试剂:无水乙醇,AR,广州富宇;氢氧化钙,AR,天津大茂;尿素,AR,阿拉丁;硫酸钛,CP,国药;甲酯丙烯酸甲酯,CP,国药;偶氮二异丁腈,CP,国药;乙烯基三甲基硅烷,CP,国药。

1.2 PCM@TiO₂的制备

在250mL锥形瓶中,取3g用乙烯基三甲基硅烷改性的商品TiO₂与100mL去离子水形成水相,由10g石蜡、5g甲基丙烯酸甲酯和0.1g偶氮二异丁腈配成油相,采用高速均质机在3000r/min条件下向水相中滴加油相,乳化10min,得到Pickering乳液。将其转入回流反应装置中,在300r/min的机械搅拌下,通氮气15min除氧,并在70°C下油浴反应6h,反应完毕,转入烧杯中自然冷却至室温。合成乳液采用无水乙醇和10%的氯化钠溶液破乳,抽滤得白色固体,用石油醚、去离子水各洗3次,真空干燥12h得到PCM@TiO₂。

1.3 HGM@TiO₂的制备

1.3.1 HGM前处理

用蒸馏水和无水乙醇分别清洗HGM两遍,除去表面的杂质和灰尘,在80°C下干燥2h;然后称取2g空心玻璃微珠加入到100mL的饱和氢氧化钙溶液中,在90°C下搅拌处理4h,抽滤待用。

1.3.2 HGM表面纳米TiO₂的沉积

配制100mL的0.1mol/L硫酸钛和0.5mol/L尿素的混合水溶液,并将2g前处理好的空心玻璃微珠加入其中分散,80°C油浴反应2h,然后抽滤,将得到的沉淀在120°C干燥2h,然后在马弗炉中600°C煅烧2h,制得HGM@TiO₂。

1.4 隔热水性涂料的制备

在涂料的配制过程中,固定隔热填料的总质量为10g,改变PCM@TiO₂或HGM@TiO₂与商品纳米TiO₂的用量比例,先将纳米TiO₂加入混有1g分散剂的100mL去离子水中,在1000r/min条件下高速分散2h,后将转速降至300r/min加入PCM@TiO₂或HGM@TiO₂分散2h,离心去水、洗涤得表面改性的功能性填料,将之加入到100g水性硅丙乳液

中, 在 300r/min 条件下机械搅拌 4h, 用增稠剂调节涂料的斯托默黏度值至 85KU。

1.5 材料的测试表征

采用日本 Hitachi 公司的 S-70 型扫描电镜 (SEM)、EDS 和荷兰 Rigaku 公司的 X'pert pro MPD X-ray 衍射仪 (XRD) 进行形貌、结构和成分的表征; 使用德国 Linseis 低温 DSC 测试相变特性, 升温速率为 10℃/min, 气氛为 N₂; 采用美国 PerkinElmer 公司的 Lambda750 紫外-可见-近红外分光光度计 (UV-Vis-NIR) 测量涂层在 300~2500nm 波段的积分反射光谱, 以硫酸钡为反射比为 100% 的空白对照样品。

1.6 隔热水性涂料的性能测试

用板刷将搅拌后的涂料均匀地刷在 160mm×160mm×6mm 的硅钙板上, 放置在阴凉通风处晾 1 天, 再刷第 2 层漆膜, 在温度 23℃±2℃、相对湿度 50%±5% 条件下养护 7 天后测试。

采用美国 PerkinElmer 公司的 Lambda750 紫外-可见-近红外分光光度计 (UV-Vis-NIR) 测量涂层在 300~2500nm 波段的积分反射光谱。用自制的温差测试装置 (参考标准^[12]) 测试涂料的隔热温差 (如图 1), 以硅钙板为空白对照样品。

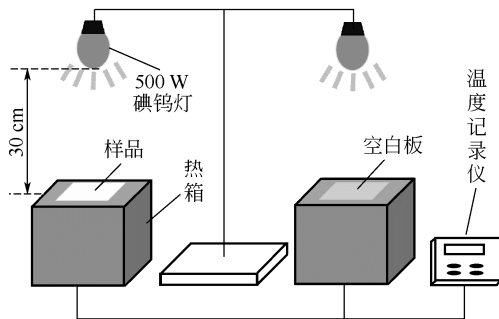
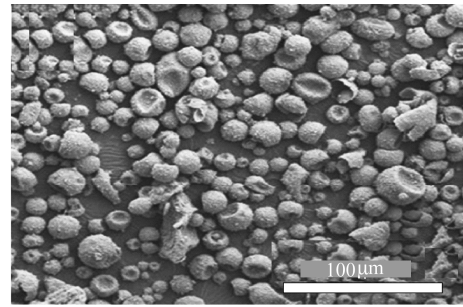


图 1 自制隔热温差测试装置示意图

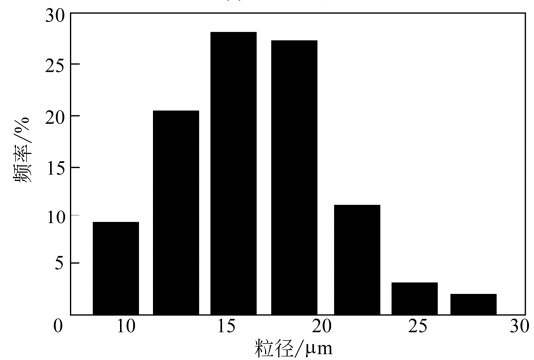
2 结果与讨论

2.1 PCM@TiO₂ 和 HGM@TiO₂ 粉体微结构

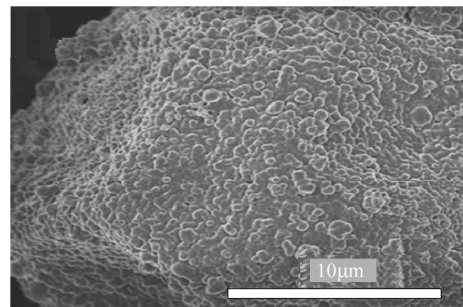
采用 Pickering 乳液聚合制备双层包覆的 PCM@TiO₂, 图 2(a) 给出了 PCM@TiO₂ 的 SEM 照片, 可以观察到所制备的 PCM@TiO₂ 呈圆球状, 表面致密、粗糙且有凹坑, 根据图 2(b) 粒径分布统计分析得出 PCM@TiO₂ 的粒径为 15μm±5μm。图 2(c) 是单个 PCM@TiO₂ 的放大倍数的 SEM 图, 图中可以看出有纳米级的颗粒均匀地分散在微胶囊的表面。图 2(d) 是单个 PCM@TiO₂ 微球的表面 EDS 谱



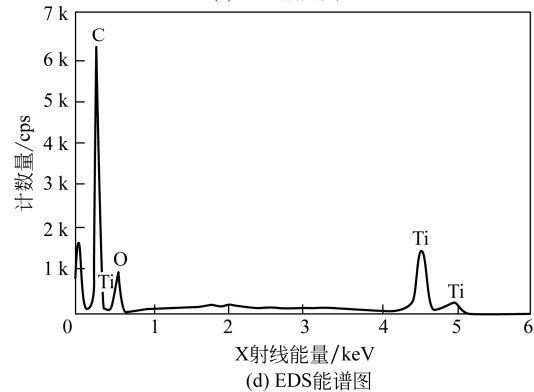
(a) SEM照片



(b) 粒径分布统计图



(c) SEM放大图



(d) EDS能谱图

图2 PCM@TiO₂的形貌及性能

图, 从中可以看出微胶囊的表面含有 C、O、Ti 等元素, 结合图 2(c) 可以得出, 均匀分布在微胶囊表面的是纳米级 TiO₂ 颗粒, 粒径大小为 300nm±75nm。

以非均相沉淀法制备了 HGM@TiO₂, 图 3(a) 给出了 HGM 包覆 TiO₂ 后的 SEM 照片, 可以看出 HGM 表面沉积一层物质膜, 在物质膜的表面分布有类球型的颗粒, 根据图 3(b) 粒径统计分析得出颗

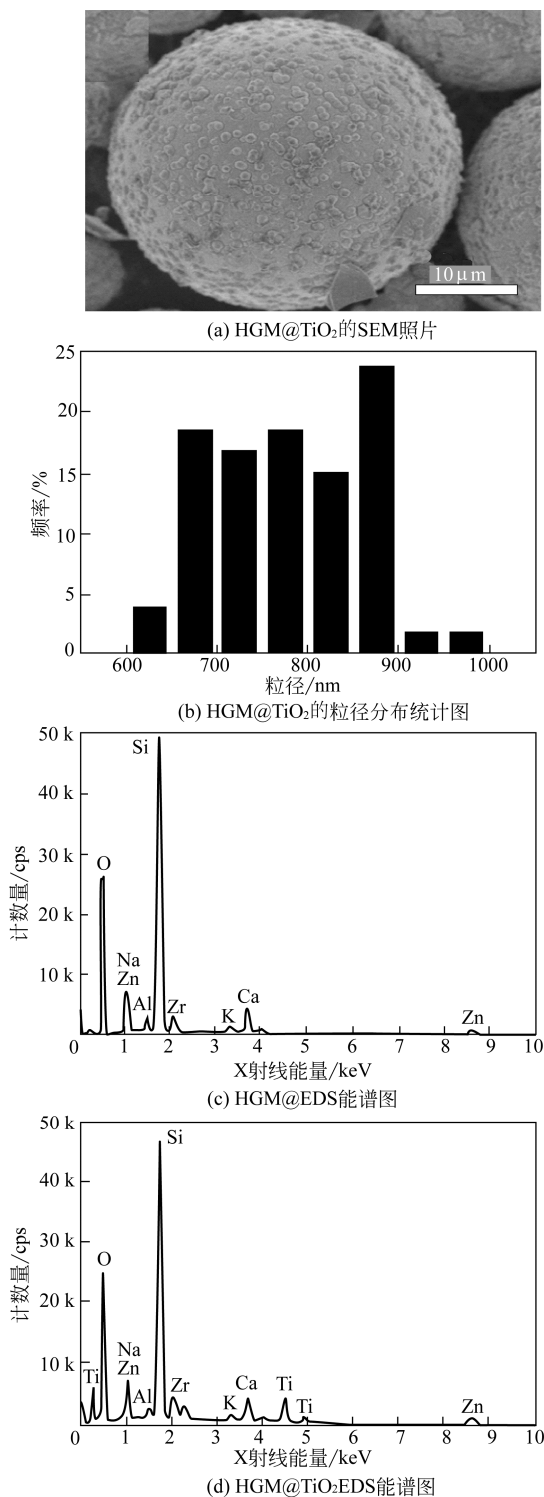


图3 HGM@TiO₂的形貌及性能

粒的尺寸为 850nm±200nm。图 3(c)和图 3(d)分别是包覆前后的 HGM 的 EDS 能谱图,对比可以发现包覆之后的 HGM@TiO₂ 样品除了含有 Si、O、Al、Ca、C、Zn、Na 和 Zn 元素之外还含有 Ti 元素,结合 SEM 可以得出包覆之后玻璃微珠表面沉积一层 TiO₂ 膜,并在膜的表面分布着 850nm 左右的类球型 TiO₂ 颗粒。

2.2 PCM@TiO₂ 的相变特性分析

对石蜡和 PCM@TiO₂ 进行 DSC 分析,其测试结果见图 4。由图 4 可知,石蜡的熔化温度为 31.9℃,熔融焓值为 176.4J/g,凝固温度为 22.0℃,凝固焓值为 172.1J/g。PCM@TiO₂ 融化温度为 27.5℃,熔融焓值为 71.1J/g,凝固温度 18.2℃,凝固焓值为 70.9J/g。由此可见,相变微胶囊相转变温度在人体舒适范围内,且相变焓值为 71.1J/g,其与传统建筑材料融合,制成具有热反射兼具相变特性的建筑涂料,将能量以相变潜热的方式进行释放或贮存,达到有效增加建筑物的控温性能,降低室内温度波动,提高舒适度。

2.3 HGM@TiO₂ 的 X 射线衍射 (XRD) 分析

图 5 是 HGM@TiO₂ 在 600℃ 煅烧条件下的 XRD 图,煅烧的目的是使无定形的二氧化钛转化为折光指数高的锐钛矿型或金红石型,以提高其反射率。这些衍射峰和锐钛矿型二氧化钛完全吻合 (PDF No.21-1272),说明在 600℃ 条件下 TiO₂ 在空心玻璃微珠表面生成结晶良好的单相锐钛矿结构,而且没有其他杂相存在。

2.4 粉体和涂层的光学性能

涂层的太阳光谱反射比 ρ_s 可利用式(1)进行计算。

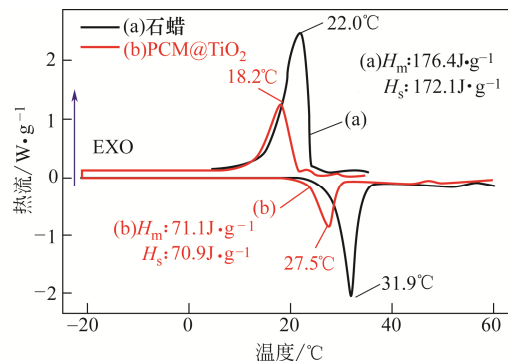


图4 石蜡与 PCM@TiO₂ 微球的 DSC 曲线

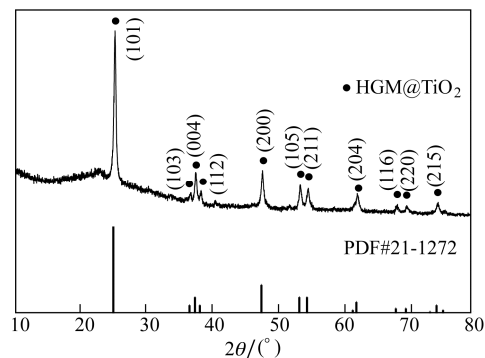


图5 600℃ 烧结的 HGM@TiO₂ 的 XRD 图

$$\rho_s = \frac{\int_{300}^{2500} \rho(\lambda) E_s(\lambda) d\lambda}{\int_{300}^{2500} E_s(\lambda) d\lambda} \quad (1)$$

式中, $E_s(\lambda)$ 是太阳光谱在波长 λ 处的辐射能量; $\rho(\lambda)$ 为涂膜在波长 λ 处的积分反射比。

图 6(a) 给出了 PCM@TiO₂ 粉体和商业 TiO₂ 粉体的紫外-可见-近红外的反射光谱。结合式(1)可以计算出 PCM@TiO₂ 粉体的太阳反射比为 90.63%, 相比于太阳反射比为 94.18% 的商业 TiO₂ 粉体, 其太阳反射比的下降并不是很大, 由此可得出图 6(c) 观察到的 PCM@TiO₂ 表面包覆的纳米 TiO₂ 有很好的太阳光反射性能。

将 PCM@TiO₂ 与 TiO₂ 制成涂料并涂布于硅钙板上, 图 6(b) 是不同用量的 PCM@TiO₂ 涂层的紫外-可见-近红外反射光谱。由图 6(b) 可知, 保持填料的总用量不变 (10g), 当相变储能胶囊用量分别为 0、2g、3g 和 4g 时, 其涂层的太阳反射比分别为 90.96%、87.92%、87.64% 和 85.61%。说明随着相变储能胶囊用量的增加, 涂层的太阳光反射比随之下降, 其中用量由 2g 增加至 3g 时, 涂层的太阳反射比没有明显的变化。

图 6(c) 给出了煅烧温度为 600℃ 的 HGM@TiO₂ 微球和未包覆 HGM 的紫外-可见-近红外反射光谱。由图可知, HGM 表面包覆了一层尺寸在 850nm±200nm 类球型锐钛矿型的二氧化钛后, 其太阳反射比由 57.26% 提高至 78.41%。此结果也进一步说明了用非均相沉淀法对用饱和氢氧化钙前处理的空心玻璃微珠表面进行 TiO₂ 包覆, 能够有效提高空心玻璃微珠的反射比。

将 HGM@TiO₂ 与 TiO₂ 制成涂料并涂布于硅钙板上, 图 6(d) 是不同用量的 HGM@TiO₂ 涂层的紫外-可见-近红外反射光谱。由图 6(d) 可知, 保持填料的总用量不变, 当 HGM@TiO₂ 用量分别为 0、4g、6g 和 8g 时, 其涂层在太阳辐射波段的反射比分别为 90.96%、85.59%、80.27% 和 79.33%。说明随着 HGM@TiO₂ 用量的增加, 涂层的太阳反射比随之下降, 其中用量由 6g 增至 8g 时, 涂层的太阳反射比变化没有显著变化, 并接近 HGM@TiO₂ 在太阳光辐射波段 78.41% 的反射比。

2.5 隔热温差性能

不同配方涂料的隔热性能见表 1。通过自制热箱测试, 图 7(a) 是不同质量 PCM@TiO₂ 涂层的温度变化曲线。通过与空白硅钙板相比, 相变储能胶囊用量为 0、2g、3g 和 4g 时的隔热温差分别为 9.7℃、

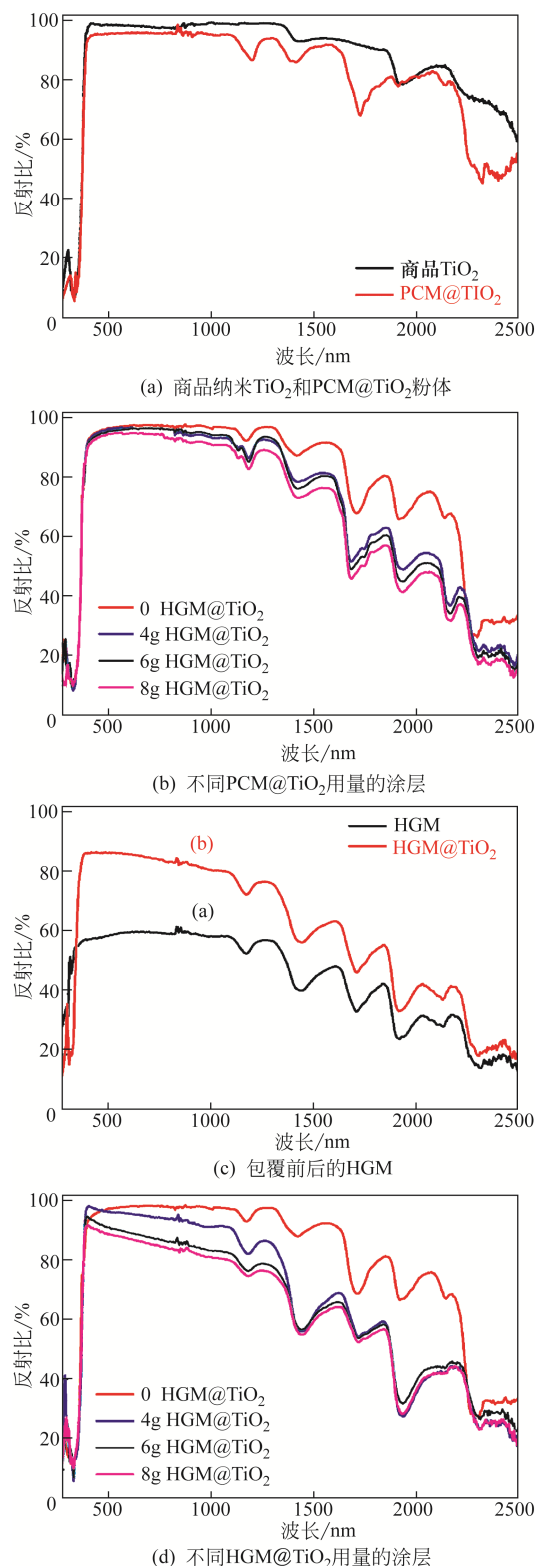


图 6 紫外-可见光-近红外反射光谱

10.3℃、12.0℃和 12.7℃。由此表明, 随着温度的升高, 相变储能材料由固态变为液态, 吸收了大量的热量, 从而起到很好的控温作用。从图 7(b) 可以直观地看出, 随着相变微胶囊用量的提高, 隔热温

表1 不同配方涂料的隔热性能

编号	PCM@TiO ₂ /g	HGM@TiO ₂ /g	TiO ₂ /g	反射比/%	温差/°C
1 [#]	0	0	10	90.96	9.7
2 [#]	2	0	8	87.92	10.3
3 [#]	3	0	7	87.64	12.0
4 [#]	4	0	6	85.61	12.7
5 [#]	0	4	6	85.59	13.3
6 [#]	0	6	4	80.27	14.1
7 [#]	0	8	2	79.33	10.6

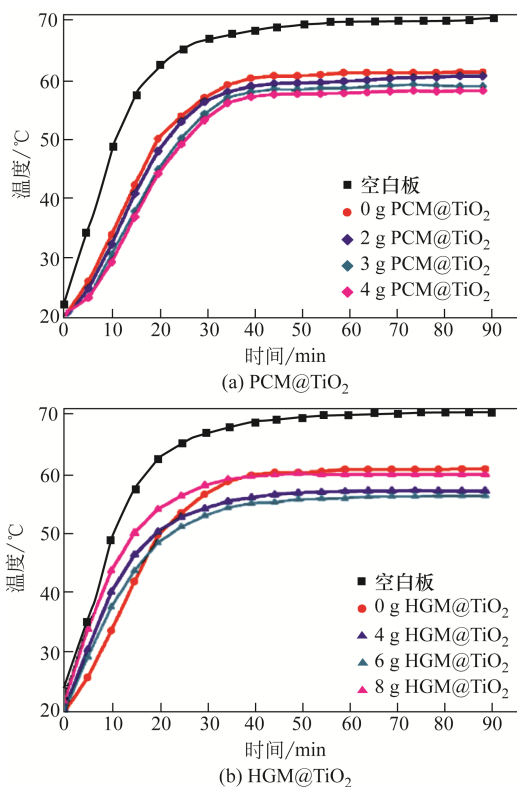


图7 不同涂层热箱的温度变化曲线

差增大。当用量由3g增加到4g时,涂层隔热温差趋于稳定。

图7(b)是不同质量HGM@TiO₂涂层的温度变化曲线。通过与空白硅钙板相比,HGM@TiO₂用量为0、4g、6g和8g时的隔热温差分别为9.7°C、13.3°C、14.1°C和10.6°C。由此表明,随着HGM@TiO₂用量的增加,隔热温差先增大后减小。HGM是密闭的空心结构,具有低的热导率,在HGM表面再覆盖上一层TiO₂薄膜,使HGM@TiO₂相比于TiO₂具有更好的阻隔传热能力,但是反射能力有所减弱,而相比于HGM有显著的提高,由于复合涂层的隔热温差性能由反射隔热与阻隔传热共同作用,因此在保持总填料的质量不变的情况下,增加HGM@TiO₂的用量,隔热温差出现先增大后

降低的趋势;且当用量由6g增至8g时,隔热温差明显降低,可能由于涂料中的HGM@TiO₂含量过高,导致填料分散性变差,涂层表面凹凸不平,受涂层理化性能的影响,其隔热性能也明显下降。

3 结论

以固态石蜡为芯材,以PMMA与商品的纳米TiO₂为壳层,采用Pickering乳液聚合法制备了有机-无机双壳层的PCM@TiO₂微球;采用饱和氢氧化钙溶液前处理玻璃微珠,以非均相沉淀法制备了HGM@TiO₂微球。将它们与商品纳米TiO₂混合制备成水性隔热反射涂料。通过SEM、EDS、DSC、UV等手段对材料的结构与性能进行了表征,自制隔热性能测试装置对涂层进行隔热温差性能测试。得到如下结论。

(1) 以Pickering法制备粒径为15μm±5μm的PCM@TiO₂微球,相转变温度为27.5°C,熔融焓值为71.1J/g,太阳反射率为90.63%。

(2) 以非均相沉淀法在HGM表面包覆850nm±200nm左右的类球型锐钛矿TiO₂颗粒。包覆TiO₂前后的HGM对比看出,其对太阳光辐射波段的反射比从57.26%提高至78.41%。

(3) 对太阳光反射性能和隔热温差测试发现,随着PCM@TiO₂用量的增加,太阳反射比降低,隔热温差增大,涂层具有一定控温性能;随着HGM@TiO₂用量的增加,隔热温差先增大后减小,用量为8g时,隔热温差下降明显,对比发现,HGM@TiO₂的最佳用量为6g。

参考文献

- [1] 何梓年. 民用建筑太阳能热利用国家工程建设标准研究[J]. 住宅产业, 2013, 10(1): 66-69.
HE Z N. Study on national engineering construction standard for solar energy utilization in civil buildings[J]. Housing Industry, 2013, 10(1): 66-69.
- [2] 徐峰, 蒋宇平. 建筑反射隔热涂料隔热保温性能研究[J]. 上海涂料, 2011, 49(6): 42-46.
XU F, JIANG Z P. The research for heat insulation property of architectural reflective thermal insulating coatings[J]. Shanghai Coatings, 2011, 49(6): 42-46.
- [3] 陆洪彬, 陈建华, 冯春霞, 等. 新型太阳热反射隔热涂料的研制[J]. 太阳能学报, 2008, 29(12): 1522-1527.
LU H B, CHEN J H, FENG C X, et al. Development of new type solar heat reflecting insulating coating[J]. Acta Energetica Sinica, 2008, 29(12): 1522-1527.
- [4] GUO W, QIAO X, HUANG Y, et al. Study on energy saving effect of heat-reflective insulation coating on envelopes in the hot summer and cold winter zone[J]. Energy & Buildings, 2012, 50(7): 196-203.

- [5] SABER H H. Investigation of thermal performance of reflective insulations for different applications[J]. *Building & Environment*, 2012, 52: 32-44.
- [6] REYES-CORONADO D , RODRIGUEZ-GATTORNO G , ESPINOSA-PESQUEIRA M E, et al. Phase-pure TiO₂ nanoparticles: anatase, brookite and rutile[J]. *Nanotechnology*, 2008, 19 (14): 145605-145614.
- [7] 陆洪彬, 冯春霞, 李文丹, 等. TiO₂ 修饰空心玻璃微珠隔热涂料的制备及其性能表征[J]. *化工新型材料*, 2010, 38 (8): 81-83.
LU H B, FENG C X, LI W D, et al. Preparation and characterization of heat-insulated coatings containing TiO₂ modified hollow glass beads[J]. *New Chemical Materials*, 2010, 38 (8) : 81-83.
- [8] YUAN J, AN Z G, LI B, et al. Facile aqueous synthesis and thermal insulating properties of low-density glass/TiO₂ core/shell composite hollow spheres[J]. *Particuology*, 2012, 10 (4): 475-479.
- [9] 杨春晓, 谢德龙, 司徒粤, 等. 相变储能微/纳米胶囊的制备及其在建筑中的应用研究进展[J]. *化工进展*, 2012, 31 (9): 1998-2005.
YANG C X, XIE D L, SITU Y, et al. Preparation of micro/nano encapsulated phase change materials (PCM) and application to building[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31 (9): 1998-2005.
- [10] ZHAO C Y, ZHANG G H. Review on microencapsulated phase change materials (MEPCMs): fabrication, characterization and applications[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15 (8): 3813-3832.
- [11] 王艳, 林金斌, 詹俊英. 相变微胶囊的制备及其在隔热保温涂料中的应用[J]. *中国涂料*, 2016, 31 (2): 20-24.
WANG Y, LIN J B, ZHAN J Y. Preparation of phase-changing microcapsules and their application in thermal insulation coatings[J]. *China Coatings*, 2016, 31 (2) : 20-24.
- [12] 中华人民共和国住房和城乡建设部. 建筑反射隔热涂料: JG/T 235—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
People's Republic of China Ministry of Housing and Urban-Rural Development. Building reflective insulation coating: JG/T 235—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008.