

水性反射辐射复合隔热涂料的制备及性能研究

王芯玉¹ 王 刚² 刘名瑞² 王晓霖² 宾月珍^{1*}

(1.大连理工大学化工学院,大连 116024;

2.中国石油化工股份有限公司大连石油化工研究院,大连 116045)

摘 要 以钛白粉为反射层填料,碳纳米管(CNT)和纳米 SiO₂ 为辐射层填料,制备了双层复合隔热涂料。通过半球发射率、紫外-可见光-近红外反射图谱以及隔热温差表征复合隔热涂料的性能。研究表明,当 CNT 质量分数为 0.5%,纳米 SiO₂ 质量分数为 6%,辐射层厚度为 100 μm 时,可以在保证涂料基本性能的基础上,达到最好的辐射隔热效果,辐射层半球发射率可达 93%。复合隔热涂层的太阳光反射比为 87.11%,隔热温差为 26.7℃。

关键词 水性涂料,反射隔热,辐射隔热

Study on preparation and property of water-borne heat-insulated coating with radiative and solar-reflection property

Wang Xinyu¹ Wang Gang² Liu Mingrui² Wang Xiaolin² Bin Yuezhen¹

(1.School of Chemical Engineering,Dalian University of Technology,Dalian 116024;

2.Sinopec Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals,Dalian 116045)

Abstract A double-layer insulated coating was prepared.The first layer embedded with rutile titanium dioxide and second layer based on carbon nanotubes and nano silicon dioxide were responsible for reflective insulation and radiative cooling, respectively.The hemispherical emissivity, spectral reflectance curves, indoor temperature reduction effect were characterized.The results indicated that when the thickness of the radiative layer was 100 μm and the mass fraction of CNT and nano SiO₂ were 0.5% and 6%, the coating got the best cooling effect.The hemispherical emissivity of the radiative layer was 93%.The solar reflectance of double-layer coating was 87.11%, and the temperature reduction was 26.7℃.

Key words water-borne coating, solar-reflection coating, radiative cooling

近年来,太阳的高能辐射引发了越来越多的问题^[1-3]。为降低建筑物、储罐的表面温度,节约能源,开发隔热涂料势在必行^[4-6]。隔热涂料多采用阻隔和反射机理^[5,7-9],但是辐射隔热的作用也不可小觑。大气对波长 8~13 μm 范围的辐射不吸收也不折射,地球表面物体产生的这一波段的辐射能可以透过这个“大气窗口”直接发射到外部空间,因此,白天和夜晚都可通过辐射降温。

目前,国内对辐射型隔热涂料的研究较少,多以过渡金属氧化物组合烧结产物作为填料混入树脂制备涂料。彭红等^[10]研究了不同粒径、不同浓度的远

红外陶瓷粉对涂料辐射性能的影响。余龙^[11]将 Al₂O₃、MnO₂、TiO₂ 混合烧结,制备红外辐射填料。研究表明,辐射填料质量分数为 4%~5%时,辐射率最高可达 90%。

国外多以高辐射 SiO₂ 为主体成分,以电子沉积或直接喷涂填料浆液的形式制备涂层。Zhai 等^[12]将纳米 SiO₂ 粒子掺杂到镀银的聚甲基戊烯薄膜制备辐射隔热涂层,通过控制纳米 SiO₂ 粒子的结构和含量,可使涂层的红外发射率高达 93%。Raman 等^[13]通过电子束沉积制备了 SiO₂ 和二氧化铪(HfO₂)多层交替的辐射隔热涂层,形成了一个高发

基金项目:中国石化科技发展项目(317011-2)

作者简介:王芯玉(1994-),女,硕士研究生,研究方向为隔热涂料。

联系人:宾月珍(1966-),女,教授,主要从事聚集态结构、高性能纤维、电磁材料、功能涂层研究工作。

射、强反射的完整结构。在辐照度 $850\text{W}/\text{m}^2$ 的太阳光照射下,涂层反射率高达 97%,表面温度比环境温度降低 4.9°C 。Bao 等^[14]设计了 $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ 双层辐射-反射隔热涂层,双涂层反射率高达 90.7%,大气窗口的发射率为 90.11%。然而电子束沉积的成本及技术要求高,难以大规模制备,而直接喷涂填料浆液虽然可以保证填料的浓度,但无法保证涂层的强度。

本研究以碳纳米管(CNT)和纳米 SiO_2 为辐射层填料,以金红石型钛白粉为反射层填料制备了双层水性复合隔热涂料。结合 CNT 及纳米 SiO_2 的高发射率和钛白粉的高反射率,对填料的含量、涂层厚度等影响因素进行优化,考察了 CNT 和纳米 SiO_2 的辐射性能对传统反射隔热涂料的增益作用,并对复合隔热涂料的力学性能和防腐性能进行研究。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

钛白粉 R960,杜邦公司;CNTs-1020,深圳市纳米港有限公司;纳米 SiO_2 ,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;纯丙烯酸乳液、分散剂 orotan731A,陶氏化学;十二烷基硫酸钠、浓硫酸、氢氧化钠,天津大茂化学试剂有限公司;消泡剂、成膜助剂、增稠剂,市售;环氧富锌底漆,大连振邦涂料有限公司;150mm×70mm×3mm 喷砂钢板、150mm×70mm×1mm 铝板、120mm×50mm×0.3mm 马口铁板,广州标格达仪器有限公司。

恒温恒湿箱(LHS-50CL 型),上海一恒仪器公司;涂料喷枪(4000B 型),德国瓦尔特公司;氙灯老化试验箱(BGD-866 型),广州标格达仪器有限公司;紫外-可见-红外分光光度计(VIS, Lambda750s 型),美国 Perkin Elmer;辐射率仪(AE1 型),美国 D&S 公司;隔热温差测试装置,实验室自制。

1.2 隔热涂料的制备

1.2.1 钛白粉反射隔热涂料的制备

将分散剂、1/2 的消泡剂和水混合搅拌均匀,然后加入钛白粉,以 1500r/min 的转速高速搅拌 45min,得到钛白粉浆液。在纯丙烯酸乳液中加入剩余的消泡剂,搅拌均匀后加入钛白粉浆液、增稠剂、成膜助剂,在 800r/min 的转速下搅拌 30min,得到钛白粉反射隔热涂料,实验配方见表 1。

表 1 钛白粉反射隔热涂料实验配方

原料	用量/g	原料	用量/g
水	9~15	成膜助剂	1.05
纯丙烯酸乳液	30	增稠剂	0.23
消泡剂	0.15	分散剂	2.8~17
钛白粉	21		

1.2.2 CNT/ SiO_2 辐射隔热涂料的制备

将少量水、1/2 的消泡剂、润湿分散剂、CNT 在研钵粗磨后,在球磨机中高速研磨 30min,加水配制成质量浓度为 5g/L 的 CNT 水溶液,在 CNT 水溶液中加入纳米 SiO_2 超声分散 30min,得到 CNT/ SiO_2 分散液。后续制备步骤与反射隔热涂料的制备步骤相同,得到 CNT/ SiO_2 辐射隔热涂料,实验配方见表 2。

表 2 CNT/ SiO_2 辐射隔热涂料实验配方

原料	用量/g	原料	用量/g
水	6~18	成膜助剂	1.20~2.00
纯丙烯酸乳液	30	增稠剂	0.4~0.6
消泡剂	0.16~0.20	分散剂	0.6
CNT	0.03~0.09	纳米 SiO_2	0.9~2.25

1.3 复合隔热涂料的制备

以 CNT/ SiO_2 为辐射层填料,钛白粉为反射层填料,制备了复合隔热涂料,其中辐射层厚度为 $100\mu\text{m}$,反射层厚度为 $50\mu\text{m}$ 。

1.4 分析与测试

按照 GB/T 6379—2006《色漆和清漆 铅笔法测定漆膜硬度》测试涂层铅笔硬度;弯曲试验、耐冲击试验、附着力(拉开法)、耐酸碱性、耐人工加速老化等性能测试均参考 HG/T 4341—2012《金属表面用热反射隔热涂料》中相关标准进行。

采用自制隔热温差测试装置测试复合隔热涂料的升温曲线。隔热温差测试装置由红外灯、热电偶温度计、聚苯乙烯(PS)泡沫箱、空白样板、涂覆样板组成。PS 泡沫箱尺寸为 $420\text{mm} \times 330\text{mm} \times 330\text{mm}$,壁厚 50mm,正中间的隔板将箱体分为 2 个腔室。2 个腔室顶端缺口尺寸为 $140\text{mm} \times 60\text{mm}$,用于放置待测样板。红外灯功率为 250W,与样板间距为 30cm。

使用涂料喷枪将制备的隔热涂料分别喷涂在马口铁板、喷砂钢板和铝板表面,以环氧富锌底漆为防腐底层,以辐射隔热涂料为中间层,反射隔热涂料为

顶层,按照 JG/T 235—2014《建筑反射隔热涂料》进行测试。太阳光反射比计算方法见式(1):

$$\rho = \frac{\sum_{\lambda=300\text{nm}}^{2500\text{nm}} \rho_0(\lambda) \rho(\lambda) S_{\lambda} \Delta\lambda}{\sum_{\lambda=300\text{nm}}^{2500\text{nm}} S_{\lambda} \Delta\lambda} \quad (1)$$

式中: ρ 为试板的太阳光反射比; $\rho_0(\lambda)$ 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, nm; λ 为波长, nm。

2 结果与讨论

2.1 CNT 含量对 CNT/SiO₂ 辐射隔热涂料力学性能的影响

CNT 作为一种大比表面积的碳材料,具有很高的发射率。CNT 含量对 CNT/SiO₂ 辐射隔热涂料力学性能的影响见表 3。CNT 含量过高时,会在基体中团聚,影响涂料的力学性能和防腐性能;CNT 含量过低会影响涂料的隔热性能和力学性能。由表 3 可知: CNT 含量过低时,未紧密排列的 CNT 成为涂层的缺陷中心,使得辐射隔热涂料铅笔硬度明显降低;而 CNT 含量为 0.6% (wt, 质量分数,下同) 时,辐射隔热涂料铅笔硬度从 3H 降低为 2H,团聚的 CNT 无法在涂料中良好分散,因此其铅笔硬度从 3H 降低为 2H,宏观表现为在涂层表面出现肉眼可见的黑色团聚体。由此推测 CNT 含量达到 0.5% 时, CNT/SiO₂ 辐射隔热涂料中的 CNT 接近饱和。

表 3 CNT 含量对 CNT/SiO₂ 辐射隔热涂料力学性能的影响

项目	$w(\text{CNT})/\%$					
	0	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6
铅笔硬度(H)	2	1	3	3	3	2
弯曲强度/mm	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2
冲击强度/cm	50	50	50	50	50	50

2.2 CNT 含量对 CNT/SiO₂ 辐射隔热涂料半球发射率的影响

图 1 为 CNT 含量对 CNT/SiO₂ 辐射隔热涂料半球发射率的影响。由图可以看出,半球发射率随着 CNT 含量的增加而增加,当 CNT 含量为 0.6% 时,涂料半球发射率最高,达到 89%。综合力学性能和半球发射率,推测当 CNT 含量达到 0.5% 时,涂料中的 CNT 接近饱和。

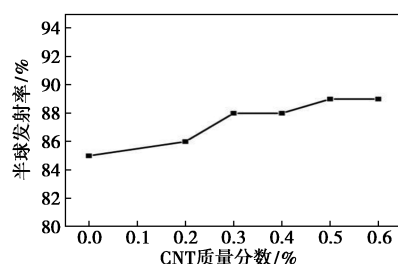


图 1 CNT 含量对 CNT/SiO₂ 辐射隔热涂料半球发射率的影响

2.3 CNT/SiO₂ 厚度对 CNT/SiO₂ 辐射隔热涂料半球发射率的影响

在 CNT 含量为 0.5% 条件下, CNT/SiO₂ 厚度对 CNT/SiO₂ 辐射隔热涂料半球发射率的影响见图 2。由图可知,随着 CNT/SiO₂ 厚度的增加,半球反射率呈现先增加后保持稳定的趋势。

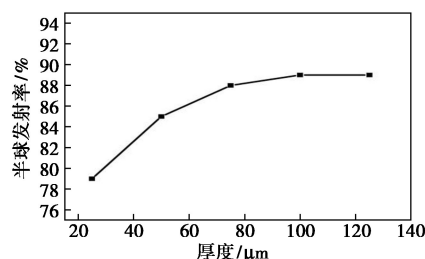


图 2 CNT/SiO₂ 厚度对 CNT/SiO₂ 辐射隔热涂料半球发射率的影响

2.4 纳米 SiO₂ 含量对 CNT/SiO₂ 辐射隔热涂料力学性能及半球发射率的影响

纳米 SiO₂ 作为窄带辐射体被广泛应用。在辐射隔热涂料中引入纳米 SiO₂ 可以提高涂料的辐射性能。在 CNT 含量为 0.5% 条件下,考察纳米 SiO₂ 含量对 CNT/SiO₂ 辐射隔热涂料力学性能及半球发射率的影响(见表 4)。由表可知:纳米 SiO₂ 含量为 7.5% (wt, 质量分数,下同) 时,涂料铅笔硬度明显降低,半球发射率为 89%;纳米 SiO₂ 含量为 6% 时,涂料半球发射率最高,为 93%;继续增加其含量,半球发射率下降。涂料半球发射率降低的原因

表 4 纳米 SiO₂ 含量对 CNT/SiO₂ 辐射隔热涂料力学性能和半球发射率的影响

项目	$w(\text{SiO}_2)/\%$				
	0	3	4.5	6	7.5
铅笔硬度(H)	3	3	3	3	1
弯曲强度/mm	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2	≤ 2
冲击强度/cm	50	50	50	50	50
半球发射率/%	89	91	91	93	89

可能是 CNT 团聚缩小了纳米 SiO_2 的比表面积,同时影响了 CNT 的作用,所以半球发射率明显降低。由此可知,CNT 和纳米 SiO_2 含量分别为 0.5% 和 6% 时,CNT/ SiO_2 辐射隔热涂料的半球发射率最高。

2.5 CNT 含量对复合隔热涂料反射比及隔热温差的影响

复合隔热涂料中,顶层(钛白粉反射层)反射了大部分的太阳光和近红外光,底层(CNT/ SiO_2 辐射层)主要向外辐射 3~20 μm 波段的能量,由于钛白粉反射层在此波段内反射率极低,因此 3~20 μm 波段的能量刚好可以透过反射层辐射到外界空间。

CNT 含量不同的复合隔热涂料 VIS 反射谱图及升温曲线图见图 3。CNT 含量对复合隔热涂料反射比及隔热温差的影响见表 5。结合图 3 和表 5 可知:随着 CNT 含量的增加,复合隔热涂料的太阳光反射比下降;CNT 含量为 0.5% 时,复合隔热涂料的太阳光反射比为 87.16%,这是 CNT 反射率极低引起的。与可见光波段相比,CNT/ SiO_2 辐射隔热涂料的加入对近红外波段反射率的影响更大。复合隔热涂料的隔热温差随 CNT 含量的增加而增

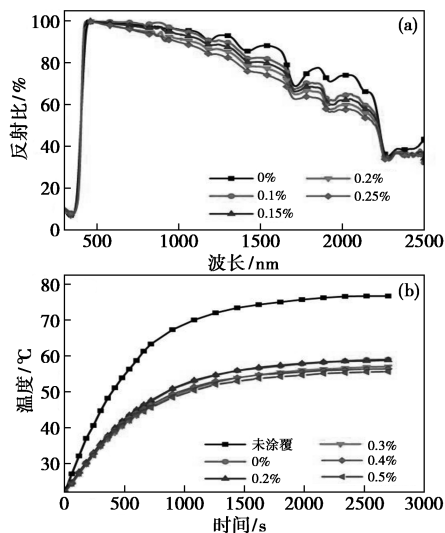


图 3 CNT 含量不同的复合隔热涂料 VIS 反射谱图(a)及升温曲线图(b)

表 5 CNT 含量对复合隔热涂料反射率及隔热温差的影响

项目	$w(\text{CNT})/\%$				
	0	0.2	0.3	0.4	0.5
太阳光反射比/%	91.02	90.72	89.43	87.91	87.16
近红外反射比/%	90.32	89.08	87.10	84.9	83.14
隔热温差/°C	17.7	17.5	19.7	20.3	20.9

加,隔热温差最大可达 20.9°C,与单层钛白粉反射层相比,复合隔热涂料的隔热温差增加了 3.2°C,证明 CNT 对复合隔热涂料的辐射隔热起增益作用。

2.6 纳米 SiO_2 含量对复合隔热涂料反射比及隔热温差的影响

纳米 SiO_2 含量不同的复合隔热涂料 VIS 反射谱图及升温曲线图见图 4。纳米 SiO_2 含量对复合隔热涂料反射比及隔热温差的影响见表 6。结合图 4 和表 6 可知:复合隔热涂料太阳光反射比基本不随纳米 SiO_2 含量的变化而变化,太阳光反射比保持在 87% 左右;随着纳米 SiO_2 含量的增加,复合隔热涂料隔热温差呈现先升高后下降的趋势;当纳米 SiO_2 含量为 6% 时,隔热温差最大,达到 26.7°C,相比于只添加 CNT 的复合隔热涂料,隔热温差增加了 5.8°C,说明与 CNT 相比,纳米 SiO_2 的辐射降温效果更显著。

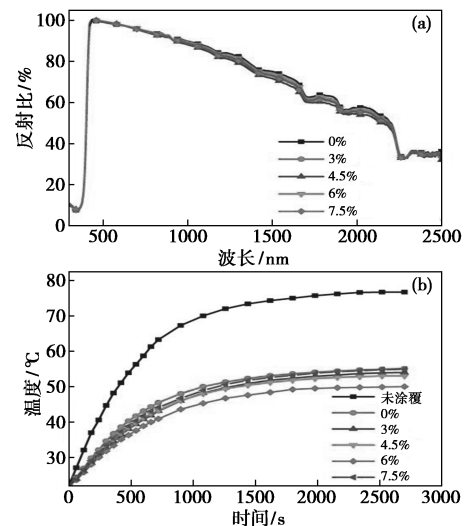


图 4 纳米 SiO_2 含量不同的复合隔热涂料 VIS 反射谱图(a)及升温曲线图(b)

表 6 纳米 SiO_2 含量对复合隔热涂料反射比及隔热温差的影响

项目	$w(\text{SiO}_2)/\%$				
	0	3	4.5	6	7.5
隔热温差/°C	20.9	22.7	23.7	26.7	21.8
太阳光反射比/%	87.16	86.98	86.36	87.11	86.63
近红外反射比/%	83.14	82.36	81.17	82.69	81.83

2.7 复合隔热涂料的综合性能

在 CNT 含量为 0.5%、纳米 SiO_2 含量为 6%、钛白粉含量为 30%(质量分数)条件下,对复合隔热涂料的力学性能和防腐性能进行测试,测试结果见

表 7。由表可知,复合隔热涂料整体性能优良。其中,根据 GB/T 5210—2006《色漆和清漆 拉开法附着力试验》测试的附着力表现为反射层内聚破坏。耐人工加速老化 800h 测试结果显示,复合隔热涂料表面无粉化、无剥落,且老化前后太阳光反射比无明显降低,证明复合隔热涂层具有较好的耐紫外线老化性能。

表 7 复合隔热涂料的性能

项目	涂料性能
干燥时间/h	
单层表干	<2
单层实干	<24
涂料外观	平整光滑
光泽度	26.9
铅笔硬度(H)	
反射层	2
辐射层	3
耐冲击性/cm	
反射层	50
辐射层	50
弯曲性能/mm	
反射层	2
辐射层	2
附着力/MPa(含底漆)	3.65
耐水性(48h)	不起泡、不开裂、无剥落
耐酸性(含底漆)(168h)	不起泡、不开裂、无剥落
耐碱性(含底漆)(168h)	不起泡、不开裂、无剥落
耐人工加速老化性(含底漆)(800h)	无粉化、无剥落,老化前后太阳光反射比下降低于 4%

3 结论

以 CNT 和纳米 SiO₂ 为辐射层填料,钛白粉为反射层填料,制备了双层复合隔热涂料。以钛白粉为反射层的复合隔热涂料在可见光和近红外波段具有高反射比,CNT 和纳米 SiO₂ 在 3~20μm 的红外波段具有高辐射率,综合二者的作用,可使复合隔热涂料具有降温效果。CNT/SiO₂ 辐射隔热涂料厚度为 100μm 时,辐射层半球发射率最大;CNT 含量为

0.5%,纳米 SiO₂ 含量为 6%时,可以在不影响复合隔热涂料力学性能和防腐性能的基础上,提高隔热性能,此时辐射层的半球发射率高达 93%。与单层钛白粉反射层相比,双层复合隔热涂层的反射比降低,但隔热温差提高了 9℃,高达 26.7℃;纳米 SiO₂ 的降温效果比 CNT 更明显。

参考文献

- [1] Revel G M, Martarelli M, Emiliani M, et al. Cool products for building envelope-Part I: development and lab scale testing [J]. Solar Energy, 2014, 105: 770-779.
- [2] 李运德, 师华, 杨振波, 等. 太阳热反射隔热涂料研究进展[J]. 涂料工业, 2010, 40(1): 70-74.
- [3] 童仲轩. 高效太阳热反射涂料降低油品蒸发损耗的研究[J]. 石油商技, 2004(5): 35-39.
- [4] 罗兰, 王澍, 王健, 等. 保温隔热建筑涂料的研究进展[J]. 化工新型材料, 2017, 45(11): 33-36.
- [5] 李建忠, 袁铁山. 钢制石油储罐热反射隔热涂料应用探讨[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2013, 30(1): 5-7.
- [6] 韩行勇, 吴零虹, 李孙俊, 等. 石油储罐外壁隔热防腐涂料的研制[J]. 现代涂料与涂装, 2004(4): 1-2.
- [7] 苏孟兴, 庄海燕, 陈翔, 等. 反射隔热涂料的研制和应用[J]. 涂料技术与文摘, 2015, 36(9): 47-51.
- [8] Zhang W, Song Z, Shi Y, et al. The effects of manufacturing processes and artificial accelerated weathering on the solar reflectance and cooling effect of cool roof coatings[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013, 118: 61-71.
- [9] 谢娟, 赵玥, 张建生, 等. TiO₂/空心玻璃微珠反光隔热涂层的制备与性能研究[J]. 化工新型材料, 2018, 46(11): 242-244.
- [10] 彭红, 杨旗, 陈明凤, 等. 辐射型外墙隔热涂料的研制[J]. 涂料工业, 2012, 42(6): 60-63.
- [11] 余龙, 何海华. 新型水性高反射高辐射隔热涂料的制备及性能研究[J]. 上海涂料, 2012, 50(7): 10-12.
- [12] Zhai Y, Ma Y, David S N, et al. Scalable-manufactured randomized glass-polymer hybrid metamaterial for daytime radiative cooling[J]. Science, 2017, 355(6329): 1062-1066.
- [13] Raman A P, Anoma M A, Zhu L, et al. Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight[J]. Nature, 2014, 515(7528): 540-544.
- [14] Bao H, Yan C, Wang B, et al. Double-layer nanoparticle-based coatings for efficient terrestrial radiative cooling[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2017, 168: 78-84.

收稿日期: 2019-01-11

修稿日期: 2020-01-22