

纳米隔热保温涂料的制备与性能研究

王露*, 陈王觅, 衣守志
(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要:以钛酸丁酯、无水乙醇为原料, 冰醋酸为螯合剂, 通过溶胶-凝胶法对中空玻璃微珠表面进行包裹, 并对其表面包裹现象进行 SEM、XRD 分析; 以纳米 TiO₂ 修饰的中空玻璃微珠为主要隔热保温填料, 并加入纳米颜填料, 以苯丙乳液为成膜剂, 加入少量分散剂、流平剂、成膜助剂、消泡剂等表面活性剂, 制备出性能优异的纳米隔热保温涂料, 并对其产品配方组成及基本性能进行研究。结果表明, 通过自制隔热保温系统测试出最大温差可达 10℃, 其导热系数降低至 0.169 8 W/(m·K), 反射比达 0.823 1, 涂层附着力、耐酸性与耐碱性均已达到国家标准。

关键词:隔热保温; 中空玻璃微珠; 纳米二氧化钛; 溶胶-凝胶法; 苯丙乳液

中图分类号: TQ630

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)04-0165-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.04.038

Preparation and characterization of nano thermal insulation coatings

WANG Lu*, CHEN Wang-mi, YI Shou-zhi

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The surface of the hollow glass microspheres is encapsulated through sol-gel method with butyl titanate and anhydrous ethanol as raw materials and glacial acetic acid as chelating agent. The surface coating phenomenon is analyzed by SEM and XRD. The nano insulation coatings with excellent performance are prepared by using the hollow glass microspheres modified by nano TiO₂ as main insulation materials, adding other nano pigment and fillers, using styrene-acrylic emulsion as film-forming agent, and adding a small amount of dispersant, leveling agent, film forming agent, defoamer and other surfactants. The formulation composition and basic performance of the prepared coatings are studied in detail. The results show that the maximum temperature difference can reach 10℃ through testing by self-made heat insulation system, the thermal conductivity can reduce to 0.169 8 W/(m·K), the reflectivity is 0.823 1, and the coating adhesion and resistances to acid and alkali all can meet China's national standard when the film thickness is 200 μm.

Key words: heat insulation; hollow glass microspheres; nano TiO₂; sol-gel method; styrene-acrylic emulsion

纳米隔热保温涂料是我国近年来发展的新型功能涂料, 其特点主要表现在薄层施工即可达到隔热保温效果^[1], 这对于减少冷却负荷和能源消耗具有重要意义^[2-4]。

近年来, 国内外学者对隔热保温涂料颇有研究, 根据其隔热机理主要分为阻隔型、辐射型、反射性 3 种^[5]。目前市场上多为单一隔热屏障, 在此提出对高反射型的二氧化钛与阻隔型的中空玻璃微珠进行复合隔热。二氧化钛是目前颜填料中折射率最高的无机氧化物^[6-7], 根据其晶形不同主要分为金红石型($R = 2.8$)和锐钛型($R = 2.5$)。中空玻璃微珠(HGM)的主要成分为硅酸盐(SiO₂), 其中空结构使得导热系数小^[8-10], 具有优异的保温性能。因此, 将二氧化钛包裹于玻璃微珠表面^[11-12], 制得导热系数小且近红外反射率高的复合隔热保温填料。但 HGM/TiO₂ 修饰过程中容易形成不均匀薄膜^[13], 且

造成二氧化钛浪费, 隔热效果减弱。

笔者以钛酸丁酯为醇盐, 无水乙醇为溶剂, 乙酸为螯合剂, 采用溶胶-凝胶法制备 TiO₂ 包裹中空玻璃微珠, 通过 SEM、XRD 分析, 成功制备出包裹均匀、效果显著的隔热填料; 将表面修饰的中空玻璃微珠应用于涂料中, 取得显著隔热保温效果。

1 实验部分

1.1 实验试剂与仪器

主要试剂: 苯丙乳液、中空玻璃微珠(3M)、纳米 TiO₂、纳米 ZnO、分散剂、消泡剂、pH 调节剂、防水剂、流平剂、成膜助剂等。

主要仪器: DD300F-D30 型低温导热系数测定仪; SU1510 型扫描电子显微镜; XRD-6100 型 X 射线衍射仪; UV-3600Plus 型紫外-可见光-近红外分光光度计; SDHG-101-2A 型电热恒温鼓风干燥箱;

收稿日期: 2017-09-16

作者简介: 王露(1992-), 女, 硕士研究生, 研究方向为隔热保温涂料的性能研究, 通讯联系人, 1506203581@qq.com。

FA2104N 型精密电子天平;DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器。

1.2 实验过程

以苯丙乳液为主要成膜物,以 TiO_2 包裹中空玻璃微珠为主要隔热保温填料,加入纳米颜填料,并加入少量流平剂、分散剂、消泡剂等表面活性剂。隔热保温涂料的制备如表 1 所示。

表 1 隔热保温涂料的基础配方

原料	质量分数/%	原料	质量分数/%
乳液	30~50	消泡剂	0.5~1
TiO_2 修饰中空玻璃微珠	5~10	防水剂	2~4
其他纳米填料	3~5	成膜助剂	1~2
分散剂	1~3	pH 调节剂	0.1~0.2
防腐杀菌剂	0.2~0.5	水	余量
流平剂	1~2		

1.2.1 中空玻璃微珠的修饰

(1) 称取一定量的无水乙醇与钛酸丁酯放置三口烧瓶中,并加入乙酸螯合剂,室温条件下高速搅拌,使其均匀混合,即得溶液 A。

(2) 将无水乙醇与水均匀混合后倒入恒压分液漏斗中,得到溶液 B。

(3) 在搅拌条件下,将溶液 B 匀速滴加到溶液 A 中,并控制滴定时间。

(4) 在室温条件下,将上述混合溶液静置陈化,得到浅黄色透明溶胶,加入定量中空玻璃微珠,在低速搅拌条件下使其混合均匀。

(5) 将上述溶液静置、分离、干燥、高温煅烧即得 TiO_2 包裹的中空玻璃微珠粉体。

1.2.2 隔热保温涂料的制备

(1) 称取一定量的水,依次加入防腐杀菌剂、分散剂、部分消泡剂、防水剂、pH 调节剂等助剂,在一定转速条件下,使其混合均匀。

(2) 称取一定量修饰的中空玻璃微珠、纳米 ZnO 、 TiO_2 作为保温填料于容器中备用。

(3) 以苯丙乳液为成膜物,与纳米保温填料进行充分混合,同时加入硅烷偶联剂、消泡剂进行高速分散;且在低速条件下加入 TiO_2 修饰的玻璃微珠。

(4) 在上述溶液中加入成膜助剂与流平剂,搅拌均匀后即得所需涂料。

(5) 用线棒涂布器将上述涂料均匀涂在玻璃表面。

(6) 将带有涂层的玻璃常温下养护 2~3 d,即得所需制品,并对其进行性能检测。

1.3 性能测试与表征

1.3.1 包裹产物的 SEM 测试

采用 SU1510 型扫描电子显微镜对玻璃微珠表面包裹情况进行分析,设置煅烧温度分别为 200、400、600、800 $^{\circ}\text{C}$,煅烧时间为 2 h,高温煅烧不仅可使偏钛酸进一步失水生成 TiO_2 ,而且可将不规则 TiO_2 转变为折光指数高的锐钛矿晶形。观察不同煅烧温度条件下中空玻璃微珠表面包裹形貌。

1.3.2 包裹产物 XRD 测试

将包裹产物于 600 $^{\circ}\text{C}$ 高温条件下煅烧后,用 XRD-6100 型 X 射线衍射仪测定其 XRD 图谱。先测试未经处理的中空玻璃微珠,再对 TiO_2 包裹中空玻璃微珠的产物进行测试,观察其是否有金红石型二氧化钛附着。测量条件:工作电压为 36 kV,工作电流为 20 mA,步长为 0.02 $^{\circ}$,波长为 1.540 6 nm,扫描范围为 10~80 $^{\circ}$ 。

1.3.3 涂层隔热温差的测定

参照 JG/T 235—2008《建筑反射隔热涂料》,并参考国内外隔热测定方法,自制隔热演示装置,如图 1 所示。

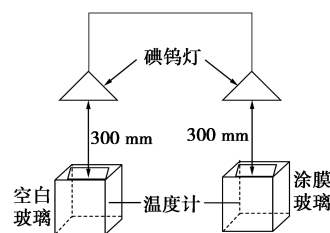


图 1 自制隔热测试装置

(1) 选取 2 个相同尺寸聚苯乙烯泡沫盒 300 mm×300 mm×200 mm,厚度为 20 mm,在 EPS 板正上方 300 mm 放置 500 W 碘钨灯作为光源。

(2) 将空白玻璃与涂层玻璃(参照 GB/T 9271—2008《色漆和清漆标准测试》)制样放置于聚苯乙烯泡沫板上。

(3) 在 500 W 碘钨灯热源照射下,起始温度为 25 $^{\circ}\text{C}$,每隔 5 min 记录室内温度,测试时间为 1 h。

1.3.4 涂层导热系数的测定

利用 DD300F-D30 型低温导热系数测定仪对涂层导热系数进行测定,设定热板温度为 35 $^{\circ}\text{C}$,冷板温度为 15 $^{\circ}\text{C}$,首先测定空白样板玻璃的导热系数,随后,用线性涂布器将所制隔热保温涂料均匀涂抹在 300 mm×300 mm×5 mm 的空白样板表面,将涂层样板放入导热系数测定仪中进行测量。

1.3.5 涂层反射光反射比测定

太阳光反射比是指在太阳光谱(250~2 500 nm)

范围内,反射的能量与入射的能量之比值,指涂料对太阳光的反射能力。该部分采用 UV-3600Plus 型紫外-可见光-近红外分光光度计对涂膜进行分析,采用 50 mm×50 mm×3 mm 的玻璃板,漆膜厚度为 200 μm。

2 结果与讨论

2.1 包裹产物 SEM 分析

不同煅烧温度下扫描电子显微图像如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,当煅烧温度为 200℃,中空玻璃微珠表面仍比较光滑,未出现包裹现象;由图 2(b)可以看出,当煅烧温度为 400℃,中空玻璃微珠表面有少量 TiO₂ 包裹,其包裹表面不均匀,修饰效果不佳;由图 2(c)可以看出,当煅烧温度为 600℃,中空玻璃微珠表面几乎全部包裹,且包裹表面相对均匀;由图 2(d)可以看出,煅烧温度为 800℃,中空玻璃微珠表面出现破碎现象。综上可知,煅烧温度控制在 600℃ 左右, TiO₂ 可较好地包裹于玻璃微珠表面,由于玻璃微珠为中空结构,其表面温度过高,会出现破碎现象。

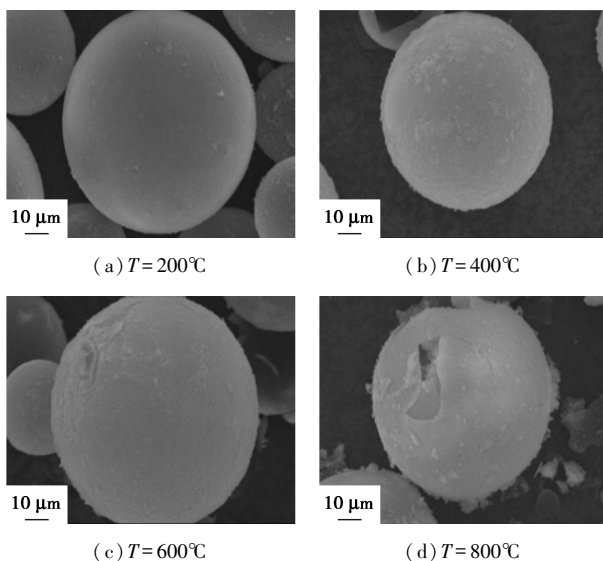
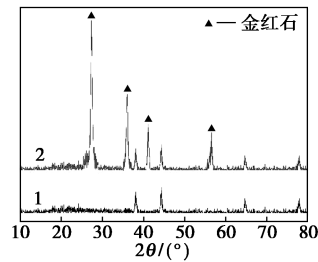


图 2 不同煅烧温度下包裹样品 SEM 图

2.2 包裹产物 XRD 分析

中空玻璃微珠包裹前后 XRD 图如图 3 所示。由图 3 可以看出,空白玻璃微珠表面无明显衍射峰存在,其主要原因是该物质是非晶态结构。用溶胶-凝胶法所得包裹产物 XRD 图谱,由二氧化钛的 ASTM 标准对比卡片可知,在 $2\theta = 27.480^\circ$ 时出现金红石性 TiO₂ 特征峰,即所用的颜填料为金红石型钛白粉。除了中空玻璃微珠本身显示特征峰外,包裹产物中显示出锐钛矿型衍射峰,由此说明 TiO₂ 成功

包裹于中空玻璃微珠表面。

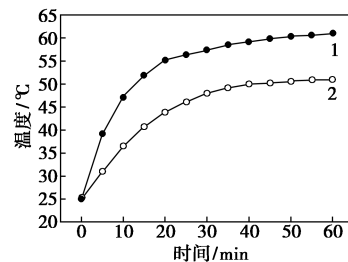


1—中空玻璃微珠包裹前;2—中空玻璃微珠包裹后

图 3 中空玻璃微珠包裹前后 XRD 图

2.3 涂层隔热性能的分析

以 TiO₂ 包裹中空玻璃微珠为隔热填料,配置成所需涂料,采用自制隔热温差测试仪进行测试,结果如图 4 所示。



1—空白玻璃;2—涂膜玻璃

图 4 室内温度随时间的变化曲线

由图 4 可以看出,在相同时间内空白玻璃内部的温度最高达到 61℃,而涂膜玻璃内部温度为 51℃,隔热温差为 10℃,隔热效果明显。究其原因,主要是纳米 TiO₂ 是高反射隔热物质,中空玻璃微珠为质轻空心材质,因此该隔热保温涂料是集反射型与阻隔型于一体。

2.4 涂层保温性能分析

利用导热系数测定仪测定玻璃涂膜前后导热系数变化,测得空白玻璃导热系数为 0.326 75 W/(m·K),而涂膜后的玻璃导热系数为 0.169 86 W/(m·K),由于导热系数越低其保温效果越好,试验中选用中空玻璃微珠,其自身导热系数较小,适合用于涂料配制。

2.5 涂层半球发射率分析

利用紫外-可见光-近红外分光光度计对所制涂层进行光谱分析,结果如图 5 所示。由图 5 可以看出,所制涂层在 250~5 000 nm 范围内经计算所得太阳反射比为 0.823 1,符合 GB/T 25261—2010《建筑用反射隔热涂料》国家标准中涂层太阳光反射比 (≥ 0.80) 要求。

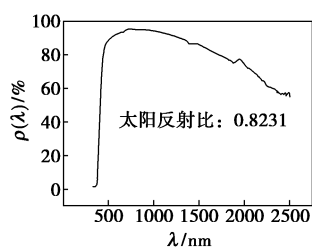


图 5 涂层的太阳反射比

2.6 隔热保温涂层综合指标

隔热保温涂层的主要物理性质如表 2 所示。

表 2 隔热保温涂层的主要物理性

项目	性能	测试标准
容器中状态	搅拌后呈均匀状态	目测
涂层外观	涂层平整	目测
干燥时间	≤1 h	GB/T 1728—1979
附着力/级	≤2	GB/T 9286—1998
耐酸性	漆膜完好,无裂纹	GB/T 1733—93
耐碱性	漆膜完好,无裂纹	GB/T 9265—2009

3 结论

(1) 采用溶胶-凝胶法对中空玻璃微珠表面进行 TiO₂ 修饰,在 600℃ 条件下高温煅烧 2 h,通过 SEM、XRD 分析玻璃微珠表面包裹均匀。

(2) 以 TiO₂ 包裹的中空玻璃微珠为主要隔热保温填料,并加入纳米隔热填料,苯丙乳液为成膜剂,加入少量表面活性剂。当膜厚为 200 μm 时,隔热温差最高达到 10℃,太阳反射比达 0.823 1,且涂膜的综合性能均已符合指标。

参考文献

[1] Fang Z, Li N, Li B, *et al.* The effect of building envelope insulation

on cooling energy consumption in summer[J]. *Energy & Buildings*, 2014, 77(7): 197-205.

[2] Karamanis A D, Kyritsi E, Krimpalis S. Well-ordered nanoporous materials for low-temperature water phase changes and solar evaporative cooling[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2015, 139: 34-43.

[3] Skandalos N, Karamamanis D. PV glazing technologies[J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2015, 49: 306-322.

[4] Kalani K W D, Dahanayake C, Chow C L. Studying the potential of energy saving through vertical greenery systems: Using energyplus simulation program[J]. *Energy & Buildings*, 2016, 138: 47-59.

[5] 张玲. 建筑隔热保温外墙涂料的制备与性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.

[6] 孙慧. 建筑外墙质感隔热涂料的研制及能耗模拟[D]. 重庆: 重庆大学, 2015.

[7] Gao Q, Wu X, Fan Y. Solar spectral optical properties of rutile TiO₂, coated mica-titania pigments[J]. *Dyes & Pigments*, 2014, 109(5): 90-95.

[8] Patankar S N, Kranov Y A. Hollow glass micro-sphere HEDP composites for low energy sustainability[J]. *Materials Science & Engineering A*, 2010, 527(6): 1361-1366.

[9] Ahn K, Kim M, Kim K, *et al.* Fabrication of low-methanol-permeability sulfonated poly(phenylene oxide) membranes with hollow glass microspheres for direct methanol fuel cells[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 276: 309-319.

[10] Zhu B L, Wang J, Zheng H, *et al.* Investigation of thermal conductivity and dielectric properties of LDPE-matrix composites filled with hybrid filler of hollow glass microspheres and nitride particles[J]. *Composites Part B Engineering*, 2015, 69(10): 496-506.

[11] 彭寿, 王芸, 彭小波. 空心玻璃微珠制备方法及研究进展[J]. *硅酸盐通报*, 2012, (6): 1508-1531.

[12] 宿梅香, 李少香, 海青, 等. 二氧化钛包覆空心玻璃微珠的制备及表征[J]. *青岛科技大学学报(自然科学版)*, 2012, (3): 233-237.

[13] 夏志伟. 玻璃微珠表面纳米二氧化钛薄膜包覆及其隔热性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2015. ■

赢创扩大辽阳工厂三丙酮胺衍生物产能

赢创工业集团与中国能建东电一公司成立的合资企业赢创天大(辽阳)化学助剂有限公司(ETL),通过产能升级把三丙酮胺衍生物的产能提升了 50%,以满足日益增长的市场需求。

三丙酮胺衍生物是生产受阻胺光稳定剂(HALS)的重要前体。该添加剂在低浓度下使用,可改善聚合物在光照、氧气和高温下的稳定性,塑料的使用寿命可延长至 10 倍,广泛应用于汽车和建筑行业以及农用薄

膜生产。

赢创天大总经理姚忠表示:“新增产能使我们更好地支持客户的增长,更有效地为全球市场服务。”工厂扩建工作始于 2017 年,在 2018 年 3 月圆满完成。

赢创是全球领先的三丙酮胺及其衍生物供应商,提供多种三丙酮胺衍生物(例如己二胺哌啶、三丙酮胺)以及三丙酮胺定制产品。除位于辽宁省的辽阳工厂外,赢创还在德国马尔化工园区拥有生产基地。(方圆)