[文章编号] 1003－4684(2025)01-0082-05

SiO_2 气凝胶对丙烯酸酯反射隔热涂料的影响

彭 娜，张高文

（湖北工业大学绿色轻工材料湖北省重点实验室，湖北 武汉 430068）

[摘 要] 以丙烯酸酯乳液为基料，以复合 SiO_2 气凝胶、金红石型 TiO_2、中空陶瓷微珠为功能性填料，成功制备一种新型反射隔热涂料。探讨 SiO_2 气凝胶用量、分散剂的种类及用量、溶液的 pH 值、分散速度与时间等因素对 SiO_2 气凝胶浆料分散稳定性的影响，同时考察了 SiO_2 气凝胶用量对涂料隔热效果的影响。实验结果表明，在 SiO_2 气凝胶用量为 1.0%，分散剂用量为 0.75%，润湿剂用量为 0.2%，溶剂 pH 控制在 6.5，以 800 r/min 的转速分散 50 min 的条件下，可以制备出分散均匀的 SiO_2 气凝胶浆料。进一步测试表明，含有 1.0% SiO_2 气凝胶制备的反射隔热涂层展现出优异的隔热性能，其热扩散系数低至 0.16 mm^2/s，隔热温差高达 5.8℃。

[关键词] 反射隔热涂料；丙烯酸酯乳液；SiO_2 气凝胶；分散剂

[中图分类号] TQ637 [文献标识码] A

加快绿色建筑技术的发展对于减少能耗、节约资源、保护环境至关重要。在众多绿色建筑技术中，建筑屋顶外墙使用反射隔热涂料能有效降低室内温度，为人们创造一个健康、舒适的居住和使用空间[1-2]，并且因其安全性高而受到广泛关注[3]。反射隔热涂料的反射隔热效果在很大程度上取决于其所使用的功能性颜填料。多孔性有机或无机填料能够赋予涂料隔热性能。其中，SiO_2 气凝胶是一种具有多孔三维网状结构的无机材料，因其孔隙率高、比表面积大、密度低、导热系数小等优势，在反射隔热涂料中展现出巨大的应用前景[4-10]。然而，纳米尺度的 SiO_2 气凝胶极易发生团聚，是应用过程需要解决的难点问题。

本文以丙烯酸酯乳液为基料，以 SiO_2 气凝胶、金红石型 TiO_2、中空陶瓷微珠为功能性填料，制备一种新型反射隔热涂料，研究分散剂种类及用量、SiO_2 气凝胶用量、润湿剂用量、溶液的 pH 值、分散速度和分散时间等因素对 SiO_2 气凝胶浆料分散稳定性的影响，并探讨 SiO_2 气凝胶用量对隔热效果的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

RS-9900A 高性能弹性面漆乳液、RS-2205 高性能外墙平涂乳液，巴德富实业有限公司；SiO_2 气凝胶，工业级，河北力环防腐材料有限公司；IR-1000 钛白粉，江苏泛华化学科技有限公司；中空陶瓷微珠，重庆阿罗科技发展有限公司；GY316 重钙，江西广源化工有限责任公司；800 目滑石粉，常州市乐环商贸有限公司；分散剂 1124，陶氏化学有限公司；圣诺普科分散剂 5040，临沂云航涂料有限公司；分散剂 BYK-180、BYK-191、BYK-2012，消泡剂 BYK-094，润湿剂 BYK-346，毕克化学有限公司；增稠剂 RM-8W，上海罗门哈斯化工有限公司；成膜助剂，工业级，陶氏化学有限公司；碳酸氢钠，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；盐酸，分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 SiO_2 气凝胶浆料的制备 将一定配比的分散剂、润湿剂、消泡剂和去离子水加入长型烧杯中，用磨砂分散两用机低速搅拌 5 min(转速为 350 r/min)后调至特定的 pH 值。再将适量的 SiO_2 气凝胶加入上述溶液中，高速分散后制得一定含量的 SiO_2 气凝胶浆料。

1.2.2 SiO_2 气凝胶反射隔热涂料的制备 称取 10%TiO_2、5%滑石粉、8%重钙加入 SiO_2 气凝胶浆料中高速分散 30 min(1500 r/min)，再加入 27%纯丙乳液、0.2%消泡剂、0.2%成膜助剂低速分散 30 min(350 r/min)，之后再加入 4%中空陶瓷微珠低速分散 1 h(800 r/min)，最后加入 0.6%增稠剂低速分散 30 min(350 r/min)后得到 SiO_2 气凝胶反射隔热涂料。

[收稿日期] 2023－07－06

[第一作者] 彭 娜(1998－)，女，安徽合肥人，湖北工业大学硕士研究生，研究方向为隔热涂料。

[通信作者] 张高文(1970－)，男，湖北武汉人，工学博士，湖北工业大学教授，研究方向为功能高分子材料。

1.2.3　涂层的制备　将制备的反射隔热涂料，用 200 μm 的线棒涂布器，均匀涂布在 150 mm×150 mm×7 mm 的硅酸钙板上，室温(25℃)干燥 48 h后保养 96 h，用于隔热性能检测；将样品反射隔热涂料均匀涂布在 100 mm×100 mm×1.5 mm 的聚四氟乙烯模具板上，室温(25℃)干燥 48 h，待样品完全干透后脱模保养 96 h，即可进行涂膜的各项性能测试。

1.3　测试与表征

采用美国 Brookhaven 公司 Zeta Plus 型粒度分析仪对 SiO_2 气凝胶浆料的粒径进行表征；采用美国 PerkinElmer 公司 Lambda950 型紫外可见近红外分光光度计对 SiO_2 气凝胶浆料的透过率进行表征；采用沉降试管对 SiO_2 气凝胶浆料的沉降率进行测量；采用日本 Hitachi 公司 SU8010 型高分辨场发射扫描电镜观察 SiO_2 气凝胶在水溶液中的分散效果；采用美国 Bruker 公司 Tensor 2 型红外光谱仪对乳液进行红外分析；采用德国耐驰公司 LFA467 型导热系数仪对隔热涂层的热扩散系数进行表征；采用自制隔热温差测试箱测试涂层的隔热温差，如图 1 所示，实验时将室温控制在 21.5℃，相当于建筑物周围环境温度恒定，测试样板相当于涂了隔热涂料的外墙，聚苯乙烯泡沫箱相当于建筑物，使用 275 W 的红外灯模拟太阳光照射，由热电偶温度计可以读出测试箱内与测试样板表面的温差。

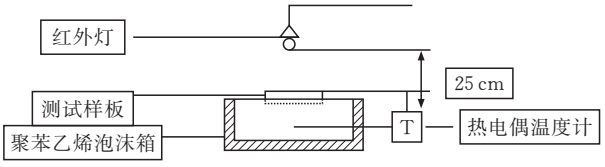


图 1　自制隔热温差测试箱结构

2　结果与讨论

2.1　分散剂种类对分散效果的影响

图 2 显示了分散剂种类对 SiO_2 气凝胶浆料平均粒径的影响。使用磨砂分散两用机在 800 r/min 的分散速度下制备分散剂和 SiO_2 气凝胶含量均为 1.0% 的浆料用于粒径测试。从图 2 可看出，使用不同的分散剂，所测出浆料的粒径存在较大差异，使用 BYK-191 所测得浆料的平均粒径小至 143 nm，由此得出使用该分散剂可将 SiO_2 气凝胶最大限度分散于溶液中，分散效果最佳。然而，使用分散剂 1124 所测得浆料的粒径最大，可达 937nm，表明使用该分散剂时出现 SiO_2 气凝胶团聚的现象。从图 3 可以看出：使用 BYK-191 所测得浆料的透过率最高，分散效果最好；使用分散剂 1124 所测得浆料的透过率最低，分散效果最差，与图 2 结果一致。其中，BYK-191 的主要成分为含有颜料亲和基团的高分子量嵌段共聚物溶液，通过空间位阻稳定作用使颜填料解絮凝，以此来达到较好的分散效果。分散剂 1124 的主要成分为聚丙烯酸铵盐，通过电荷静电作用使得颜填料分散均匀，由此可以得出空间位阻稳定作用更有利于 SiO_2 气凝胶颗粒的分散，且 BYK-191 是最佳分散剂。

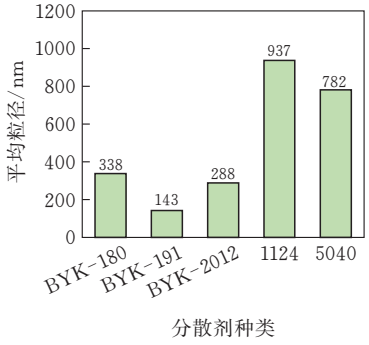


图 2　分散剂种类对浆料粒径的影响

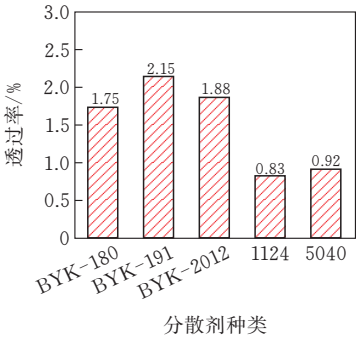


图 3　分散剂种类对浆料透过率的影响

2.2　助剂及分散条件对分散效果的影响

根据上一步实验结果，选定 BYK-191 作为分散剂，对 SiO_2 气凝胶用量、助剂用量以及分散条件进行五因素四水平正交实验，采用 $L_{16}(5^4)$ 正交表优化正交实验(表 1)。基于表 1 中各项因素和水平，设计正交实验配方表(表 2)。

表 1　五因素四水平正交实验数据

实验因素及代号	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
SiO_2 气凝胶(A)/%	0.5	1.0	1.5	2.0
分散剂(B)/%	0.2	0.5	0.75	1.0
润湿剂(C)/%	0.2	0.5	0.75	1.0
pH 值(D)	6.5	7.0	7.5	8.0
转速(E)/(r·min^{-1})	2000	1600	1200	800

图 4、5 分别是基于表 2 的配方所测得 SiO_2 气凝胶浆料的平均粒径、透过率以及 Zeta 电位。由图 4 可以看出，第 1、2、5、6、7、8、11、12 组 SiO_2 气凝胶浆料的平均粒径在 500 nm 以下，其中第 1 组分散效果最佳，第 13 组分散效果最差。由图 5 可以看出，第 1、2、5、6、7、8、11、12 组 SiO_2 气凝胶浆料的透过率较高，表明这几组浆料中 SiO_2 气凝胶颗粒分散

表 2 正交实验配方

实验编号	A/%	B/%	C/%	D/%	E/（r·min^{-1}）
1	0.5	0.2	0.2	6.5	2000
2	0.5	0.5	0.5	7.0	1600
3	0.5	0.75	0.75	7.5	1200
4	0.5	1.0	1.0	8.0	800
5	1.0	0.2	0.5	7.5	800
6	1.0	0.5	0.2	8.0	1200
7	1.0	0.7	1.0	6.5	1600
8	1.0	1.0	0.75	7.0	2000
9	1.5	0.2	0.75	8.0	1600
10	1.5	0.5	1.0	7.5	2000
11	1.5	0.75	0.2	7.0	800
12	1.5	1.0	0.5	6.5	1200
13	2.0	0.2	1.0	7.0	1200
14	2.0	0.5	0.75	6.5	800
15	2.0	0.75	0.5	8.0	2000
16	2.0	1.0	0.2	7.5	1600

得较为均匀，与图 4 结果一致。根据 16 组实验测出的平均粒径，比较 SiO_2 气凝胶用量、助剂用量以及分散条件对 SiO_2 气凝胶分散效果的影响，极差分析的数据如表 3 所示。

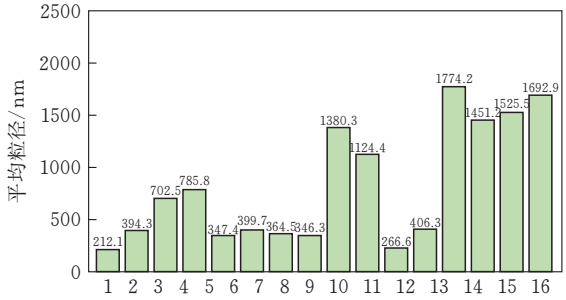


图 4 正交实验平均粒径测试结果

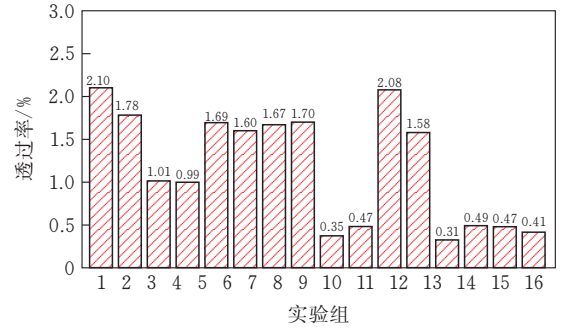
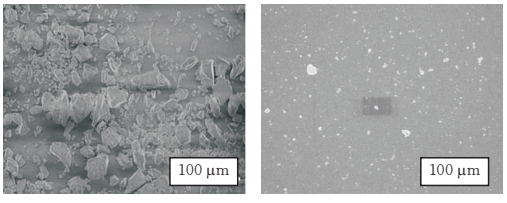


图 5 正交实验透过率测试结果

由表 3 可知，5 种因素对 SiO_2 气凝胶分散影响的大小顺序为 A>D>C>E>B，即 SiO_2 气凝胶用量对分散的影响最大，其次是溶液的 pH 值，助剂用量与分散速度对 SiO_2 气凝胶分散效果的影响较小。其中，最优水平的组合为 $A_2B_3C_1D_1E_4$，即 SiO_2 气凝胶用量为 1.0%，分散剂用量为 0.75%，润湿剂用量为 0.2%，pH 值为 6.5，分散速度为 800 r/min。由图 6b 可以看出，团聚的 SiO_2 气凝胶在最优实验条件下被均匀地分散。从图中可以看出，随着沉降时间的增长，沉降率不断增加，并且在前 120 min 内增长速度较快，之后趋于平缓。随着分散时间的增加，沉降率不断降低。这是因为随着分散时间的增加，SiO_2 气凝胶浆料得到更充分搅拌，在外力作用下更多 SiO_2 气凝胶团聚体被打散，使粒子在介质中充分分散达到稳定的状态。其中，当分散时间增加至 50 min 时，与分散时间为 40 min 的沉降率差距并不显著，表明此时溶液中 SiO_2 气凝胶颗粒趋于完全分散的状态。

表 3 正交实验结果极差分析 nm

极差分析	因素				
	A	B	C	D	E
K_1	2094.7	3714.0	2531.3	2434.1	3208.3
K_2	1457.9	3369.6	2673.5	2741.4	3832.0
K_3	3137.6	2819.1	3880.3	3867.2	3282.7
K_4	6443.8	3231.3	4048.9	4091.3	2811.0
R	4985.9	894.9	1517.6	1657.2	1021
主次顺序	A>D>C>E>B				
优水平	A_2	B_3	C_1	D_1	E_4
最优组合	$A_2B_3C_1D_1E_4$				

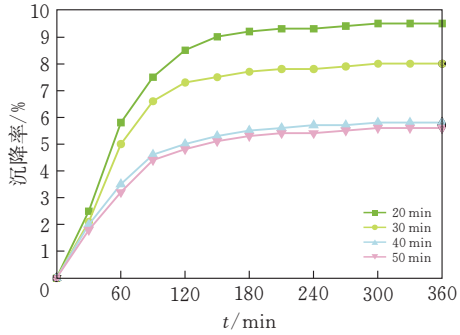


(a)分散前 (b)分散后

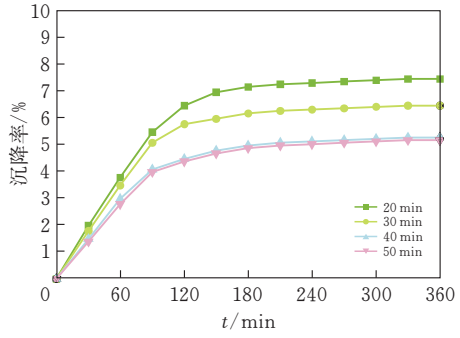
图 6 SiO_2 气凝胶分散前后的扫描电镜照片

2.3 分散速度和分散时间对稳定性的影响

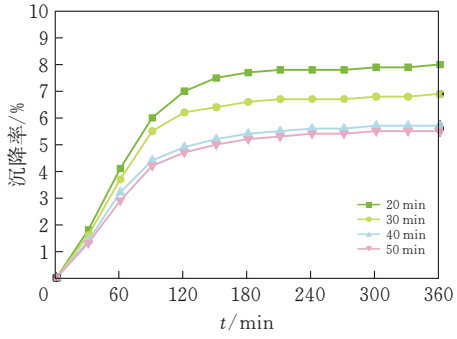
图 7 为不同分散速度时 SiO_2 气凝胶浆料的沉降率随时间变化曲线。



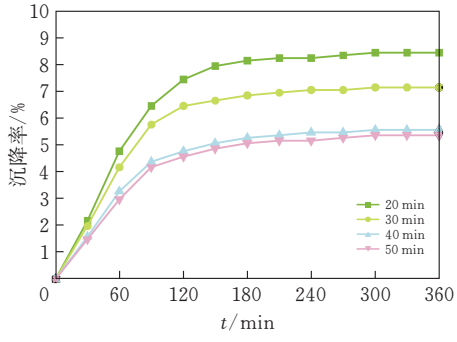
(a)600 r/min



(b)800 r/min



(c)1000 r/min



(d)1200 r/min

图 7　不同分散速度的沉降率随时间变化曲线

图 8 为分散时长为 50 min 时，不同分散速度的最终沉降率。可见，当转速为 600 r/min 时，沉降率最高，可能是因为此时转速较小，产生的剪切力不足以将较小的 SiO_2 气凝胶团聚体分散开；当转速为 800 r/min 时，最终沉降率最低，随着分散速度的增加，沉降率逐渐增加，可能是因为转速过快，导致 SiO_2 气凝胶破碎，破碎的 SiO_2 气凝胶再次发生团聚，导致分散效果变差。

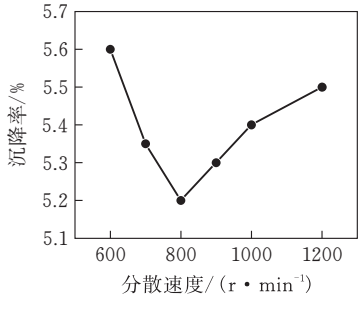


图 8　不同分散速度的最终沉降率

2.4　乳液基料的选择

对于反射隔热涂料而言，对乳液基料的要求除了具备聚合物乳液基本物化性能外，还有对可见光与近红外光的吸收率越低越好，即分子结构中尽可能少含>C=O、—C—O—C—等吸能基团。图 9 为纯丙乳液、苯丙乳液和硅丙乳液的红外光谱。从图中可以看出，1164 cm^{-1} 处为醚氧键(—C—O—C—)的吸收峰，1731 cm^{-1} 处为酯基中>C=O 的吸收峰，三种乳液中均存在该两种吸热基团，其中纯丙乳液在该两处吸收峰位置处的透过率较低，说明纯丙乳液中吸热基团的含量相对较少，其适合作为反射隔热涂料中的乳液基料。

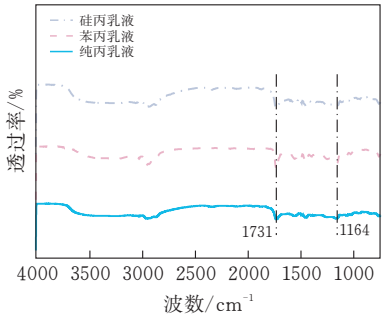


图 9　不同乳液的傅里叶红外光谱

图 10 展示了不同最低成膜温度(MFT)下，由纯丙乳液制备的乳液涂层和隔热涂层的外观。图 10a、b 分别为 25℃条件下，MFT 为 25℃ 乳液涂层和隔热涂层。在这一温度下，可以观察到涂层有明显的开裂现象，这是因为温度达到 25℃时，乳液中的水分挥发后，聚合物粒子仍保持离散状态，不能融为一体，导致乳液无法因水分的蒸发而形成连续且均匀的涂膜。相比之下，图 10c 和 d 展示了在 25℃环境下，由 MFT 分别为 25℃和 0℃乳液质量比为 1∶1制备的乳液涂层和隔热涂层。在这种情况下，乳液涂层呈现出连续且透明的特征，而隔热涂层则无裂纹。这说明当乳液的最低成膜温度低于 25℃时，水分蒸发后，聚合物粒子中的分子能够渗透、扩散、变形，填补了水分从乳液颗粒间隙中迁移后所留下的空隙，从而形成了一个连续的膜结构。



(a) MFT/℃ 25乳液涂层　(b) MFT/℃ 25隔热涂层



(c) $m_{(MFT/℃\ 25)}/m_{(MFT/℃\ 0)}=1$ 乳液涂层　(d) $m_{(MFT/℃\ 25)}/m_{(MFT/℃\ 0)}=1$ 隔热涂层

图 10　不同最低成膜温度乳液涂层及隔热涂层(25℃制备)

2.5　SiO_2 气凝胶用量对涂层隔热效果的影响

由图 11 可见，未添加 SiO_2 气凝胶的涂层热扩散系数较高，说明均匀分散于涂层中的 SiO_2 气凝胶有着很好的隔热作用。随着 SiO_2 气凝胶用量的增加，热扩散系数先降低后升高。当 SiO_2 气凝胶的用

量为 1.0%时，涂层的热扩散系数低至 0.16 mm^2/s，说明此时涂层的隔热效果最好；当 SiO_2 气凝胶的用量超过 1.0% 时，热扩散系数逐渐增加，可能是因为涂层中 SiO_2 气凝胶含量过多，导致粒子间发生团聚，分散性变差，涂层隔热效果减弱。

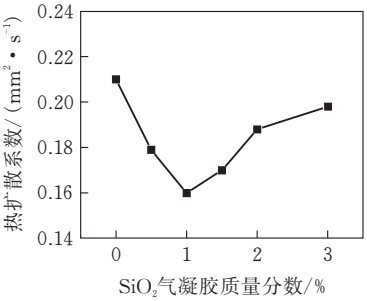


图 11 SiO_2 气凝胶用量不同时涂层的热扩散系数

由图 12 可以看出，覆盖空白样板测试箱内的温度在前 40 min 内迅速上升，而覆盖涂有隔热涂层样板的测试箱内温度在前 20 min 内上升较快，之后缓慢上升，说明 SiO_2 气凝胶能够起到阻隔热量传递的作用。由图 13 可知，当 SiO_2 气凝胶的用量为 1.0% 时，测试箱内温度最低，与空白组的温度相差 5.8℃，说明适量的 SiO_2 气凝胶稳定、均匀的分散在涂层中可以最大限度地发挥隔热作用，而随着 SiO_2 气凝胶用量的增加，隔热效果逐渐减弱。这可能是因为当 SiO_2 气凝胶含量高于一定值时，过高含量的 SiO_2 气凝胶会使得其分散均匀程度下降，SiO_2 气凝胶粒子部分聚集，涂层的色散效率降低，从而限制了涂层隔热性能的进一步提高。

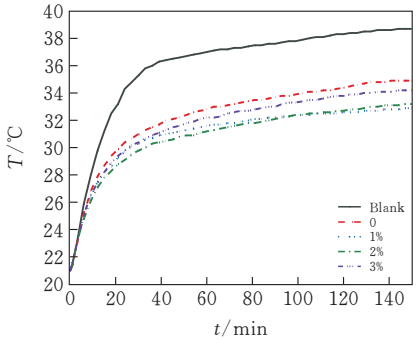


图 12 SiO_2 气凝胶用量不同时测试箱内最终温度

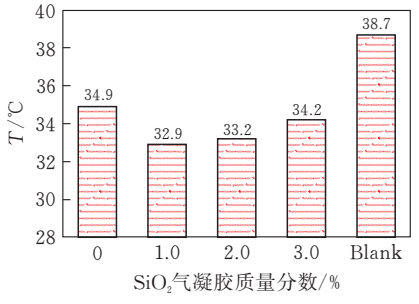


图 13 SiO_2 气凝胶用量不同时测试箱内温度随时间变化

3 结论

1)通过正交实验和单因素实验，确定在 SiO_2 气凝胶用量为 1.0%，分散剂用量为 0.75%，润湿剂用量为 0.2%，pH 为 6.5，以 800 r/min 的转速分散 50 min的条件下所制备的 SiO_2 气凝胶浆料的分散效果最好。

2)用质量分数为 1.0% SiO_2 气凝胶制备的反射隔热涂层，其热扩散系数低至 0.16 mm^2/s，隔热温差高达 5.8℃。

[参 考 文 献]

[1] ZHOU B, WANG D. Integrated performance optimization of industrial buildings in relation to thermal comfort and energy consumption: A case study in hot summer and cold winter climate[J]. Case Studies in Thermal Engineering, 2023, 46: 102991.

[2] ALI S F, SHARMA L, RAKSHIT D. Influence of passive design parameters on thermal comfort of an office space in a building in delhi[J]. Journal of Architectural Engineering, 2020(03): 26.

[3] 李伟胜，赵苏，吕毅涵. 二氧化硅气凝胶在反射隔热涂料中的应用[J]. 电镀与涂饰，2020，39(06)：316-322.

[4] SUHAIL A, SAMEER A, JAVED N S. Silica centered aerogels as advanced functional material and their applications: A review[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2023, 611: 122322.

[5] OKAFOR P, TANG G. Study of effective thermal conductivity of a novel SiO_2 aerogel composite for high-temperature thermal insulation[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2023, 212: 124242.

[6] 卢斌，郭迪，卢峰. SiO_2 气凝胶透明隔热涂料的研制[J]. 涂料工业，2012，42(06)：15-18.

[7] 王焕焕，狄志刚，马胜军，等. SiO_2 气凝胶隔热保温涂料的研制及配套体系的研究[J]. 涂料工业，2022，52(03)：57-64.

[8] SHI B, ZHOU Z, CHEN Y, et al. Preparation and properties of hydrophobic and highly transparent SiO_2 aerogels[J]. Ceramics International, 2023, 49(16): 27597-27603.

[9] 许辉，汪牡丹，涂进春，等. SiO_2 气凝胶对复合隔热涂料性能的影响[J]. 材料导报，2013，27(14)：100-103.

[10] WANG Y, CHU C, DUAN C, et al. Thermal insulation of 3D printed complex and miniaturized SiO_2 aerogels at medium-high temperatures[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2023, 608: 122251.

(下转第 92 页)