反射型蓝色隔热节能涂层的制备及隔热性能

余茂林[1]，孙皓[1]，杨雨浛[1]，邓安仲[1]，罗盛[1]，袁旺[2]
（1.中国人民解放军陆军勤务学院，重庆 401311；2.陆军工程防化第 84 旅，拉萨 850000）

摘 要：目的 针对目前广泛应用的传统型保温隔热建筑材料存在的施工困难、体系过厚、装饰性安全性较差等不足，制备力学性能和装饰性优异的隔热节能涂层。**方法** 使用 KH560 对硅溶胶进行改性，与苯丙乳液进行复合制备隔热节能涂料的成膜基料，加入质量分数分别为 5%、10%、15%、20%的群青、钴蓝颜浆，制备 8 种隔热节能涂层。采用傅里叶红外变换光谱仪、马尔文 Zeta 电位仪、扫描电镜和热重分析仪分别对硅溶胶的接枝改性效果、粒径分布、微观形貌及热稳定性进行测试。采用扫描电镜、X 射线衍射仪、电子探针分别对 2 种颜料的微观形貌、晶体特性和元素组成进行分析。采用紫外/可见/近红外分光光度计测试 2 种蓝色颜料和节能涂层的太阳光反射比和近红外反射比。采用红外热像仪对涂层试板隔热性能进行测试。采用多种涂层力学测试工具和扫描电镜分别对涂层的综合力学性能、微观形貌进行表征。**结果** KH560 对无机硅溶胶改性效果较好，可以显著降低硅溶胶的团聚，提升硅溶胶的热稳定性及其在有机乳液的分散性。群青和钴蓝颜料的添加量为 5%时，2 种涂层的节能隔热效果达到最优。添加量为 5%群青的涂层的太阳光反射比、近红外反射比分别为 0.462、0.533，添加量为 5%钴蓝的涂层的太阳光反射比、近红外反射比分别为 0.311、0.522。红外热像图显示，添加量为 5%群青的涂层和 5%钴蓝的涂层的背面热平衡温度分别为 68.0、65.5 ℃，较空白板分别降低了 4.9、7.4 ℃。颜料的添加量 5%时，2 种涂层均具有优异的力学性能，经盐溶液浸泡 30 d 后 2 种涂层均无明显微观和宏观缺陷，能满足实际使用需要。**结论** 隔热反射性能测试结果表明，制备的反射型隔热节能涂层的隔热性能较优异，同时兼具较好的力学性能和耐腐蚀性能，符合当下绿色环保的发展理念。

关键词：硅溶胶；硅烷偶联剂；涂层；隔热节能；太阳光反射比
中图分类号：TQ637.6 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2022)03-0217-09
DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.03.023

Preparation and Thermal Insulation Performance of Reflective Blue Thermal Insulation and Energy-Saving Coating

YU Mao-lin[1], SUN Hao[1], YANG Yu-han[1], DENG An-zhong[1], LUO Sheng[1], YUAN Wang[2]

收稿日期：2021-03-29；**修订日期：**2021-09-02
Received: 2021-03-29; **Revised:** 2021-09-02
基金项目：国家自然科学基金（11702324）；重庆市教委科研基金（CYS19374）；重庆市自然科学基金（CSTC2018JCYJAX0306）
Fund: Suported by the National Natural Science Foundation of China (11702324); Scientific and Technological Research Program of Chongqing Municipal Education Commission (CYS19374) ; National Natural Science Foundation of Chongqing (CSTC2018JCYJAX0306)
作者简介：余茂林（1996—），男，硕士研究生，主要研究方向为土木工程材料。
Biography: YU Mao-lin (1996—), Male, Master, Research focus: building coating material.
通讯作者：邓安仲（1974—），男，教授，博士，主要研究方向为军事工程材料。
Corresponding author: DENG An-zhong (1974—), Male, Doctor, Professor, Research focus: Military engineering materials.
通讯作者：罗盛（1983—），女，讲师，主要研究方向为军事工程材料及管理。
Corresponding author: LUO Sheng (1983—), Female, Lecturer, Research focus: engaged in military engineering materials and management research.
引文格式：余茂林，孙皓，杨雨浛，等. 反射型蓝色隔热节能涂层的制备及隔热性能[J]. 表面技术, 2022, 51(3): 217-225.
YU Mao-lin, SUN Hao, YANG Yu-han, et al. Preparation and Thermal Insulation Performance of Reflective Blue Thermal Insulation and Energy-Saving Coating[J]. Surface Technology, 2022, 51(3): 217-225.

(1. Army Logistics University of PLA, Chongqing 401311, China;
2. The 84th Army Engineering Chemical Defense Brigade, Lhasa 850000, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare a thermal insulation and energy-saving coating with excellent mechanical properties and decoration in view of the shortcomings of the widely used traditional thermal insulation building materials, such as difficulty in construction, too thick system and poor decorative safety. The silica sol was modified by KH560 and compounded with styrene matrix emulsion to prepare the base film forming material for thermal insulation and energy-saving coatings. Ultramarine blue and cobalt blue pigments of 5%, 10%, 15% and 20% were added respectively to prepare 8 kinds of thermal insulation and energy-saving coatings. The grafting modification effect, size distribution, micro morphology and thermal stability of silica sol were tested by Fourier transform infrared spectrometer, Malvin Zeta potentiometer, scanning electron microscope and thermogravimetric analyzer. The micro morphology, crystal properties and element composition of the two pigments were analyzed by scanning electron microscope, X-ray diffraction and electron probe microanalysis. The solar reflectance and near-infrared reflectance of two blue pigments and energy-saving coatings were measured by UV/VIS/NIR spectrophotometer. The thermal insulation performance of coated test panels was tested by infrared thermal imager. The comprehensive mechanical properties and micro morphology of the coating were characterized by a variety of coating mechanical test tools and scanning electron microscope. KH560 had good modification effect on inorganic silica sol, which could significantly reduce the agglomeration of silica sol and enhance the thermal stability of silica sol and its dispersion in organic emulsion. When the amount of ultramarine blue and cobalt blue pigments was 5%, the energy-saving and thermal insulation effect of the 2 coatings was the best. The solar reflectance and near infrared reflectance of 5% ultramarine blue coating were 0.462 and 0.533 respectively, and that of 5% cobalt blue coating was 0.311 and 0.522 respectively. The infrared thermogram showed that the back heat balance temperature of 5% ultramarine blue coating and 5% cobalt blue coating were 68.0 ℃ and 65.5 ℃ respectively, which were 4.9 ℃ and 7.4 ℃ lower than those of empty board. When 5% pigment was added, the 2 coatings had excellent mechanical properties. After soaking in salt solution for 30 days, the two coatings had no obvious micro and macro defects, which could meet the needs of practical use. The test of thermal insulation and reflection performance shows that the prepared reflective thermal insulation and energy-saving coating has excellent thermal insulation performance, good mechanical properties and corrosion resistance, which is in line with the development concept of green environmental protection.

KEY WORDS: silica sol; silane coupling agent; coating; thermal insulation and energy-saving; solar reflectance ratio

太阳热辐射以及地表交通等人类活动都会加剧城市的热岛效应，促使建筑的温度升高。与室内升温 1 ℃相比，室内降温 1 ℃要增加 30%的能源消耗，统计表明建筑能耗约占社会总能耗的三分之一[1-2]。目前应用较为广泛的建筑隔热节能材料，如聚苯乙烯泡沫板外墙保温体系、聚氨酯气雾泡沫技术和现浇混凝土内置保温隔热板等，均存在施工工艺繁杂、隔热体系过厚、装饰性耐久性不足等问题，因此研发高性能、装饰性优良、施工简便的彩色建筑隔热节能涂层具有十分重要的意义[3-4]。

Santamouris 等[5]认为，近红外反射率较高的涂层可以较大程度地反射太阳辐射，可以有效提升建筑的隔热节能效果；Guo 等[6]研究表明，反射隔热涂料对建筑隔热节能效果的影响显著，使用后夏季室内温度最大可降低约 10 ℃，室内空间月空调能耗可降低 5.8 kW·h/m^2；杨光等[7]以苯丙乳液为节能涂层成膜基料，探究了红外辐射型、近红外反射型和阻隔型填料对涂层节能性能的影响，结果表明，远红外陶瓷粉、空心玻璃微珠、金红石型纳米二氧化钛最佳添加量（文中均用质量分数表示）分别为 25%、9%、9%时，节能涂层的隔热效果最优。在以往的研究中发现，节能隔热涂层均以白色为主。成膜基料要求具有较高的近红外反射比，以苯丙乳液、氟碳涂料居多，选择性较少[8]。笔者课题组前期研究成果表明，改性硅溶胶-苯丙乳液复合涂层具有较高的近红外反射比和良好的物理力学性能[9]。文中以改性硅溶胶-苯丙乳液复合涂料为基料，分别以具有较高近红外反射率的钴蓝和群青颜料为功能性颜填料，制备性能优异的彩色建筑隔热节能涂料，测试涂层的实际隔热性能，并系统阐述其隔热节能机理，研究成果可以较好地为兼具装饰性的彩色建筑节能隔热涂层的研发提供一定参考价值。

1 实验

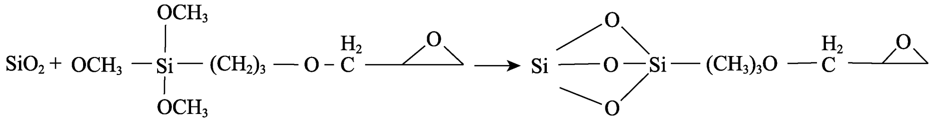
1.1 原材料

主要材料：群青 5003，粒径约为 2.5 μm，英国好利得公司；钴蓝 B2805，粒径约为 4 μm，湖南巨发科技公司；硅溶胶 JN-30，固含量为 30%，pH 值

约为 9，德州市晶火技术玻璃公司；硅烷偶联剂 KH560，即 γ-缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷，分析纯，南京创世化工助剂有限公司；苯丙乳液，固含量为 40%，郑州高士丽涂料公司；十二碳醇酯成膜助剂 $C_{12}H_{25}O_3$，濮阳宏业高新科技发展公司；多功能助剂 CS-555，南京创世化工助剂公司；分散剂 BYK-163，德国毕克化学品公司；有机硅消泡剂，重庆名宏化工公司；HCl，分析纯，密度为 1.18 g/mL，雄大化工有限公司；Na_2SO_4 粉末，工业级，九重化工有限公司；马口铁试板和纤维增强水泥试板，规格分别为 50 mm×120 mm×0.3 mm、50 mm×120 mm×4 mm，北京申克建仪仪器公司；去离子水，实验室自制。

1.2　节能隔热涂层的制备

1）改性硅溶胶的制备[10]。硅溶胶中纳米 SiO_2 表面官能团单一，具有大量的亲水性羟基，容易造成团聚，且作为无机物与有机乳液的相容性较差，所以需要对硅溶胶表面进行改性，以提升硅溶胶在有机乳液中的分散性[11]。将质量比为 1∶1 的无水乙醇与去离子水混合液注入三口烧瓶，然后缓慢滴入与混合液同等质量的硅溶胶，超声分散 0.5 h。将烧瓶在 60 ℃的水浴箱中加热，并进行电磁搅拌，缓慢滴入硅溶胶质量分数为 12.5%的 KH560。插入冷凝管、温度传感装置后恒温水浴加热 5 h，即得到改性硅溶胶，合成路线如下：



2）色浆的制备。将颜料制备成色浆能有效避免颜料团聚所造成的分散性问题。将质量比为 1∶1 的去离子水与颜料混合，充分搅拌后加入约为混合料质量 1%的分散剂，在三辊研磨机中研磨约 10 min 后过 5 μm 筛。

3）涂料的制备。在水浴加热条件下，向苯丙乳液中加入质量为其 25%的改性硅溶胶，搅拌均匀后，即得到节能隔热涂料基料。依次向 4 份基料中加入质量占比为 5%、10%、15%、20%的色浆，以及适量的成膜助剂、消泡剂和多功能助剂，搅拌均匀后即得到节能隔热涂料。

4）涂层制备。喷枪喷涂压力为 0.3 MPa，涂料喷涂量为 0.6 kg/m^2，在距离马口铁、纤维增强水泥板 30 cm 处进行喷涂，干燥后在室温下养护 1 周。马口铁板涂层用于测量反射特性、力学性能和耐腐蚀性，纤维增强水泥板用于测试涂层隔热性能。

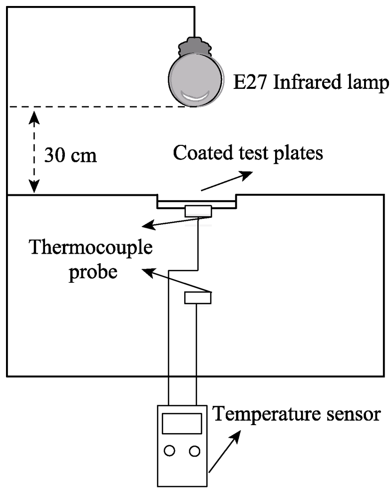


图 1　涂层隔热节能装置设计示意
Fig.1 Schematic diagram for design of thermal insulation and energy-saving coating device

1.3　涂层隔热节能测试装置的设计

参照 JG/T 235-2014，涂层隔热节能装置设计示意见图 1。采用 E27 型红外灯模拟太阳光源。在实验过程中每 5 min 读 1 次温度传感器的读数，时间为 30 min（此时已达到平衡温度）。然后关闭灯源，等装置冷却后，交换试板，再重新依照上述方法进行实验，以排除涂层试板位置对实验的影响。2 次测量平衡温差须在 1 ℃以内。

1.4　性能测试与表征

1.4.1　硅溶胶接枝改性效果表征

采用美国生产的 Nicolet-6700 型傅里叶红外光谱仪测定 KH560，以及改性前后硅溶胶样品 FT-IR 光谱。扫描范围为 400~4000 cm^{-1}，扫描次数为 32，分辨率为 4 cm^{-1}。采用英国 ZETASIZER nano-ZS90 型 Zeta 电位仪测定改性前后硅溶胶的粒径分布。采用日本日立 S-3700N 型扫描电子显微镜观察硅溶胶改性前后微观形貌。采用 SDTQ600 型热重分析仪测定改性前后硅溶胶样品的热重曲线，其中升温速率为 20 ℃/min，采用氮气氛围，氮气速率为 50 mL/min。

1.4.2　颜料组成及性能表征

采用日本日立 S-3700N 型扫描电子显微镜观察群青和钴蓝颜料的微观形貌。采用电子探针和能谱仪分析颜料的元素组成和相对含量。采用带积分球的 Cary-5000 型紫外/可见/近红外分光光度计测试颜料的太阳光反射比和近红外反射比。

1.4.3　涂层反射特性及隔热性能表征

采用带积分球的 Cary-5000 型紫外/可见/近红外分光光度计测试涂层的太阳光反射比和近红外反射比。采用中科红外测温仪测试试板背面测试点的温度，达到平衡温度后采用红外热像仪测定并分析试板的红外热像图。

1.4.4　涂层综合力学性能测试

根据 GB/T 9286—1998 测试涂层附着力的等级。参照 GB/T 6739—2006 测试涂层的硬度。参照 GB/T 1732—2020 测试涂层的耐冲击性。根据 GB/T 1733—1993 测试涂层的耐溶液腐蚀性，浸泡液为硫酸钠溶液（pH 值约为 6，质量分数为 20%），浸泡 30 d 后将涂层用液氮脆断，采用 SEM 观察涂层的微观形貌。

2　结果与讨论

2.1　硅溶胶接枝改性效果分析

2.1.1　FT-IR 分析

采用 KH560 改性前后硅溶胶的红外谱见图 2。在 470、795、1110 cm^{-1} 处分别为 Si—O—Si 键的弯曲振动、对称伸缩以及反对称伸缩[12]。在 950、2875、2938 cm^{-1} 处分别为环氧基 C—O—C、—CH_3、—CH_2 吸收峰。在 3435 cm^{-1} 处为硅溶胶表面—OH 伸缩振动吸收峰。采用 KH560 改性后，硅溶胶在 796 cm^{-1} 和 1111 cm^{-1} 处 Si—O—Si 吸收峰增强，3435 cm^{-1} 处硅羟基吸收峰减弱，并在 950、2875、2938 cm^{-1} 处产生新的—CH_2、C—O—C、—CH_3 吸收峰，这表明 KH560 已经存在于硅溶胶中纳米二氧化硅颗粒表面，并与二氧化硅粒子表面的羟基发生反应，成功对硅溶胶进行了接枝改性。

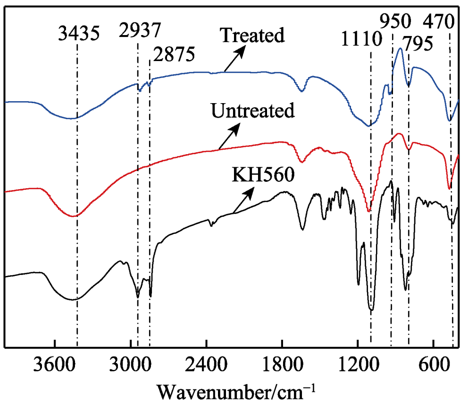


图 2　采用 KH560 改性前后硅溶胶的红外谱
Fig.2 FT-IR spectra of silica sol treated and untreated with KH560

2.1.2　改性前后硅溶胶粒径及微观形貌分析

由图 3 可知，改性前硅溶胶的平均粒径为 987.3 nm，分布较宽且不均匀，说明此时硅溶胶存在较大程度的团聚。改性后，硅溶胶的平均粒径为 127.8 nm，粒径减小显著，且粒径分布均匀。这是因为 KH560 水解出的硅醇基与硅溶胶中纳米 SiO_2 表面的—OH 缩合形成了 Si—O—Si 键，促使 KH560 接枝到硅溶胶中的纳米 SiO_2 表面后，硅烷分子链段相互交织，产生了空间位阻，有效提升了硅溶胶的分散性，阻止了硅溶胶的团聚[13-15]。硅溶胶改性前后微观形貌分别见图 4a—b，可以看出，改性前硅溶胶粒子间相互联结，有明显的团聚现象，改性后硅溶胶粒子间轮廓明显且清晰，分散性较好。这表明 KH560 对硅溶胶改性后确实提升了硅溶胶的分散性，且实际效果较好。

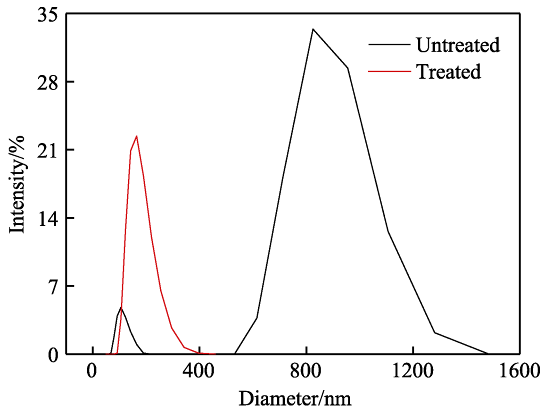


图 3　改性前后硅溶胶的粒径分布
Fig.3 Particle size distribution of silica sol treated and untreated with KH560

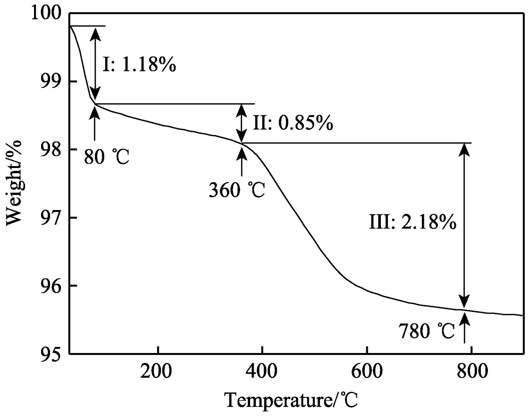
a　改性前

b　改性后

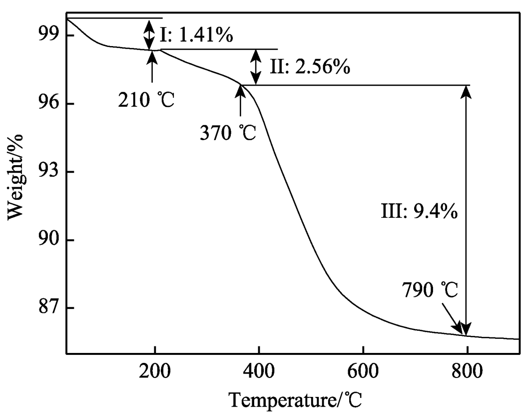
图 4　改性前后硅溶胶中 SiO_2 的 SEM 图
Fig.4 SEM of SiO_2 in silica sol treated and untreated with KH560: a) before modification; b) after modification

2.1.3　TG 分析

建筑节能涂层在太阳光和热环境下长期服役，就要求复合涂层中硅溶胶具有较好的热稳定性。改性前后硅溶胶的热重曲线见图 5，可以观察到改性前后硅溶胶的失重分为 3 个阶段。图 5a—b 中阶段Ⅰ为硅溶胶粉体中残留的自由水和溶剂蒸发造成的吸热失重，阶段Ⅱ为 Si—OH 之间的脱水缩聚形成的吸热失重[16]。硅溶胶的分解温度一般认为是开始失去结合水时的温度[10]。对比图 5a—b 中阶段Ⅱ热失重开始温度可



a 改性前



b 改性后

图 5　改性前后硅溶胶的热重曲线

Fig.5 TG curves of silica sol treated and untreated with KH560: a) before modification; b) after modification

知，改性后硅溶胶的初始分解温度约为 210 ℃，比改性前的 80 ℃高 130 ℃。这表明硅溶胶经过 KH560 改性后热稳定性得到显著提高。这是因为 KH560 与硅溶胶中 SiO_2 反应形成键能较高的 Si—O—Si 共价键，引入有机官能团后增加了 SiO_2 表面官能团，提升了硅溶胶的 ξ 电位及空间静电排斥力，从而增加了硅溶胶的表面活化能，促使硅溶胶具有较好的热稳定性[17-18]。

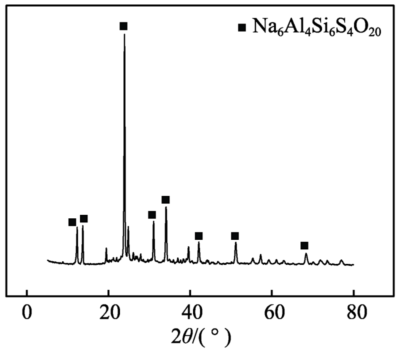
未改性硅溶胶Ⅲ阶段为残余的 Si—OH 的缩聚热解失重[19-20]，改性后硅溶胶阶段Ⅲ热重损失为 9.4%，较未改性硅溶胶高 7.22%。这是由改性硅溶胶表面亚甲基、甲基和环氧基团等有机基团分解造成，再次表明 KH560 有机链段成功接枝到硅溶胶粒子表面[21]。

2.2　颜料组成及性能分析

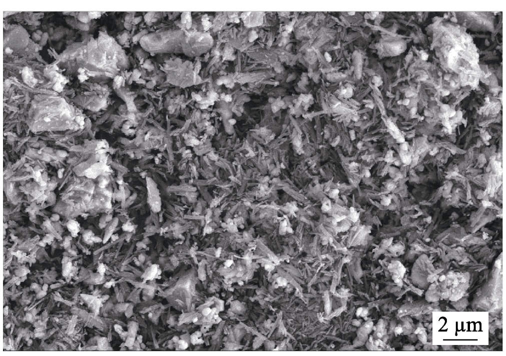
2.2.1　颜料微观形貌及元素组成分析

群青及钴蓝的 SEM 图和 XRD 谱图如图 6 所示，其电子探针定量成分检测见表 1。由图 6a—c 可知，2 种蓝颜料均为粉末状颗粒，粒径为微米级。SEM 图中钴蓝和群青颗粒轮廓均较为明显，颗粒之间界限清晰，分散性较好，团聚程度较低。XRD 图谱表明，群青杂峰较少，结晶程度较高。根据 Jade 分析和

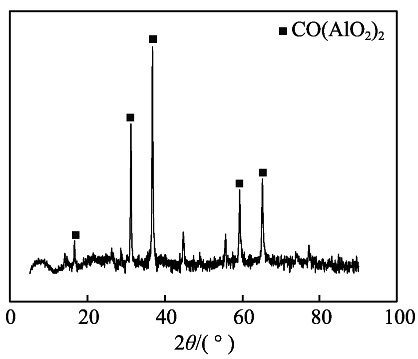
a 群青SEM图



b 群青XRD谱图



c 钴蓝SEM图



d 钴蓝XRD谱图

图 6　蓝色颜料的 SEM 图和 XRD 谱图

Fig.6 SEM images and EDS patterns of blue pigment: a) SEM of ultramarine blue pigment; b) XRD of ultramarine blue pigments; c) SEM of cobalt blue pigment; d) XRD of cobalt blue pigment

表 1 群青和钴蓝颜料的电子探针定量成分检测
Tab.1 EPMA quantification of ultramarine and cobalt blue pigment

Types of pigment	Elements quality of the proportion/%					
	Na	Co	Al	O	Si	S
Ultramarine	13.52		17.57	26.88	25.42	16.61
Cobalt blue		39.54	38.10	22.35		

Debye-Scherrer 公式($D=K\gamma/B\cos\theta$,式中 K 为 Scherrer 常数，D 为晶粒垂直于晶面方向的平均厚度，B 为衍射峰积分宽度，θ 为布拉格角，γ 为 X 射线波长）分析可知，群青为金红石型晶型，晶体尺寸为 98.3 nm；钴蓝为坚金石型晶型，晶体尺寸为 79.1 nm。由表 1 可知，2 种颜料均为氧化物，群青主晶相可近似表示为 $Na_6Al_4Si_6S_4O_{20}$,钴蓝主晶相可近似表示为 $Co(AlO_2)_2$。

2.2.2 颜料反色特性分析

群青及钴蓝颜料的反射比曲线见图 7，可以观察到群青和钴蓝在波长 442 m 处存在蓝色光的强反射峰。2 种蓝颜料在波长 584 nm 处存在强吸收峰，说明这 2 种颜料对黄色光存在较强吸收。有研究指出，这是因为蓝颜料在可见光波段会吸收较多深蓝色光[21-22]。钴蓝在 1300~1500 nm 处存在较大波段的强吸收，这是钴蓝中 Co^{2+}的强吸收带造成的[23]。由反射比曲线可知，群青太阳光反射比和近红外反射比分别为 0.567、0.649，分别比钴蓝高 8.86%、35.2%。由图 8 可知，这是因为钴蓝晶体尺寸相对较小，入射光就容易在晶体间多重散射，导致吸收强度的增加[24-25]。同时，群青杂质和晶体缺陷相对较少，这可能也是原因之一。

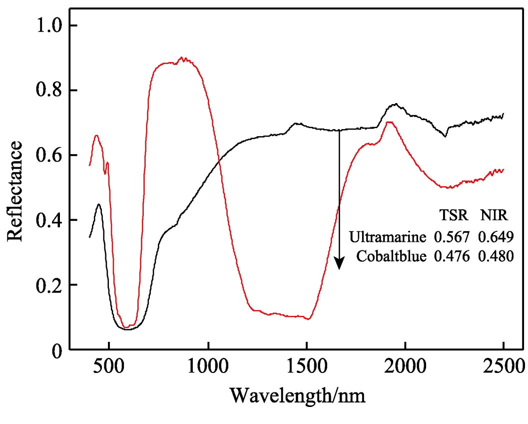


图 7 群青及钴蓝颜料的反射比曲线
Fig.7 Reflectance spectra of ultramarine and cobalt blue pigment

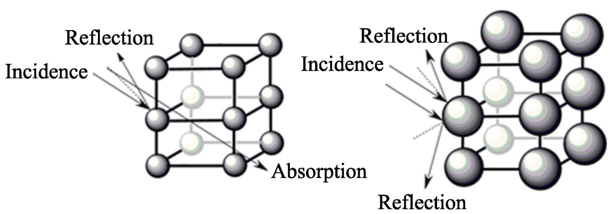


图 8 颜料晶粒尺寸影响其近红外反射比示意
Fig.8 Schematic diagram of pigment particle size effecting its near infrared reflectance

2.3 涂层反射特性及隔热性能分析

2.3.1 涂层反射特性分析

太阳光波段的分区、各区波段范围和能量占比如图 9 所示。太阳光波段（简称 TSR，下同）可分为紫外区（UV）、可见光区（VIS）和红外区（IR），在太阳光能量中占比依次为 5%、45%和 50%[26]。太阳光在节能涂层表面存在 3 种路径形式：光反射、光透射和光吸收。光反射比 γ、光透射比 α 和光吸收比 σ 具备如下关系[27-28]：

$$\gamma+\alpha+\sigma=1 \tag{1}$$

建筑涂层的基材一般不透光，能够提升涂层的光反射比，降低涂层的光吸收比，理论上就能达到较好的隔热节能效果。

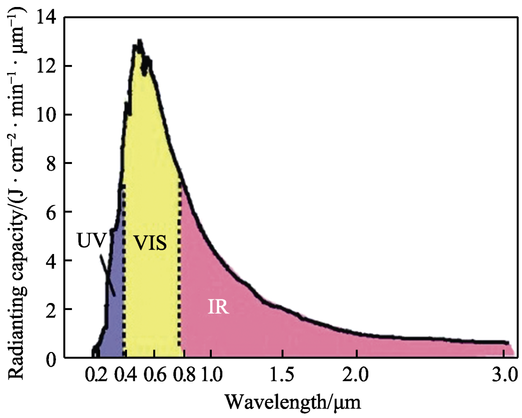
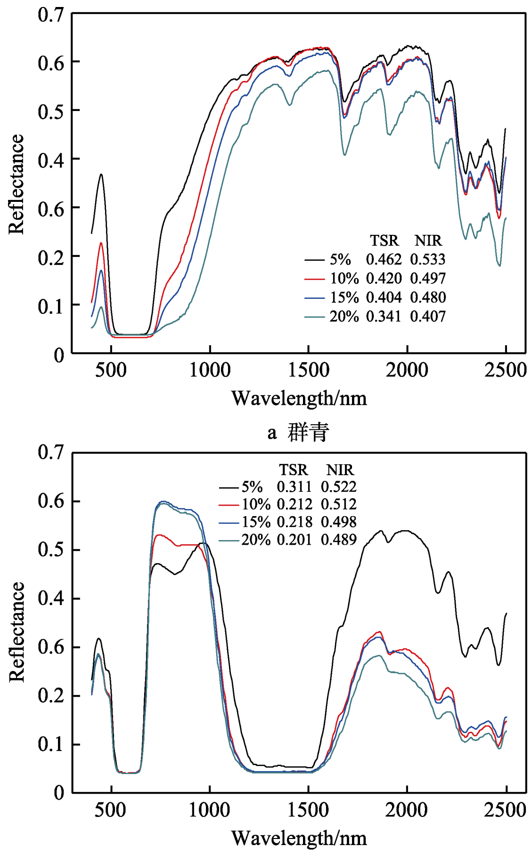


图 9 太阳光能量分布光谱
Fig.9 Sunlight energy distribution spectrum

节能涂层反射比随 2 种蓝颜料掺入量变化的曲线见图 10。对比图 7 和图 10 可以发现，在 VIS 波段，群青和钴蓝颜料涂层的反射比变化趋势与其颜料本身的变化趋势基本相似，这是因为改性硅溶胶-苯丙乳液复合涂层本身具有较好的透明性，对反射型蓝颜料的 VIS 反射率性能影响较小。在 NIR 波段（即近红外光，波长 780~2500 nm），群青和钴蓝颜料涂层的反射比曲线出现了较多的吸收峰，与颜料的反射比曲线相差较大，有研究表明这是改性硅溶胶苯丙乳液复合涂层自身在 NIR 波段具有一定的吸收能力所致[9]。同时，红外线自身的热效应性能会在有机涂层纵向和表面形成温度梯度，导致涂层反射比曲线出现波动。

群青和钴蓝在添加量为 5%时，2 种蓝色涂层的 TSR 和 NIR 反射比达到最大值，TSR 反射比最大值分别为 0.462、0.311。继续增加颜料的用量，涂层的反射比会下降。根据颗粒粒子对光线的散射理论[29]可知，在一定涂层体积范围内，反射型颜料粒子数量适宜时，近红外光在颜料粒子间的多重散射会减小，



a 群青

b 钴蓝

图 10　节能涂层反射比随 2 种蓝颜料掺入量的变化曲线

Fig.10 Reflection ratio curves of energy-saving coating with doping content of two blue pigments: a) ultramarine blue pigment; b) cobalt blue pigment

进而减小涂层对光辐射的吸收比。当颜料粒子过多时，易在涂层内部发生团聚，同时对光辐射的反射是杂乱无章且不规则的，表现为无效散射[30]。值得注意的是，钴蓝涂层中 Co^{2+}在 NIR 波段存在较强、较宽的吸收带，因此随着钴蓝颜料添加量的增加，涂层反射比下降得更为明显。

2.3.2　涂层隔热节能效果分析

添加量为 5%时群青/钴蓝涂层背面试板温升曲线见图 11，在试板达到平衡温度状态后的红外像图如图 12 所示。从图 12 可以看出，试板在 15 min 时就达到了平衡温度。无涂层试板、钴蓝涂层试板和群青涂层试板的平衡温度依次为 72.9、68.0、65.5 ℃，

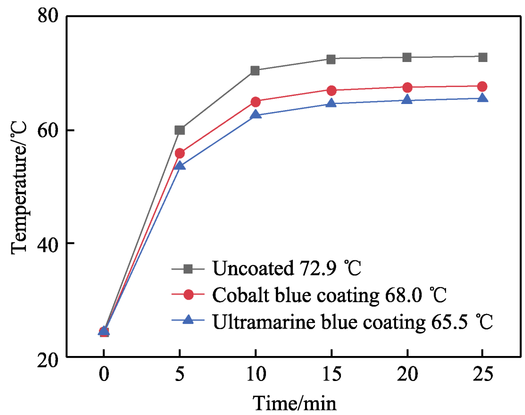
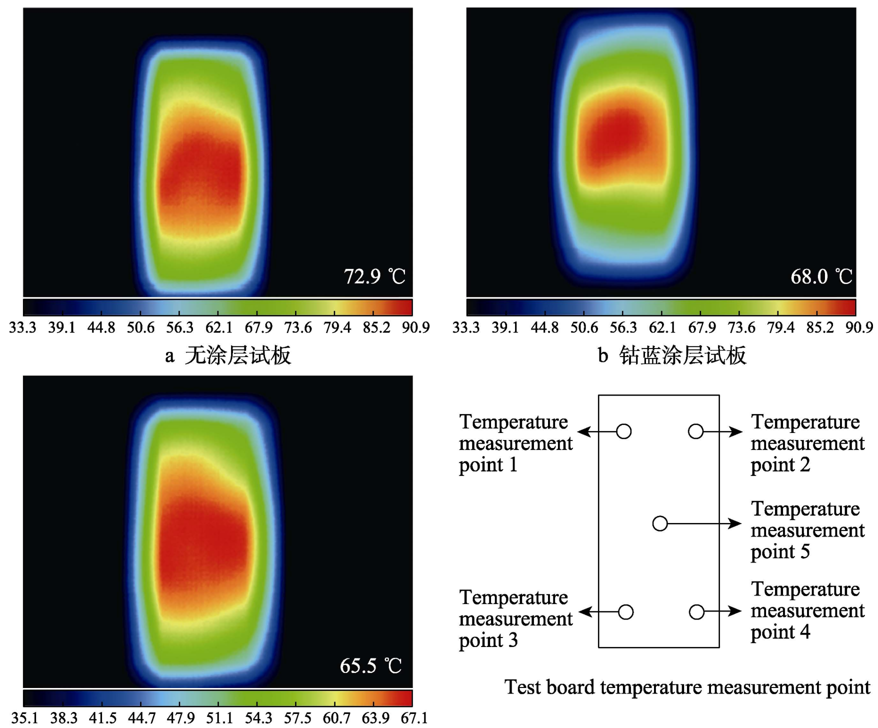


图 11　群青/钴蓝（5%）涂层背面试板温升曲线

Fig.11 Change curves of coating panel temperature at 5% ultramarine and cobalt blue pigment



a 无涂层试板

b 钴蓝涂层试板

c 群青涂层试板

d 试板测温点示意

图 12　涂层试板红外热像图

Fig.12 Infrared thermogram of coating panel: a) uncoated test panel; b) cobalamin blue coating panel; c) ultramarine coating panel; d) thermometry sites of test panel

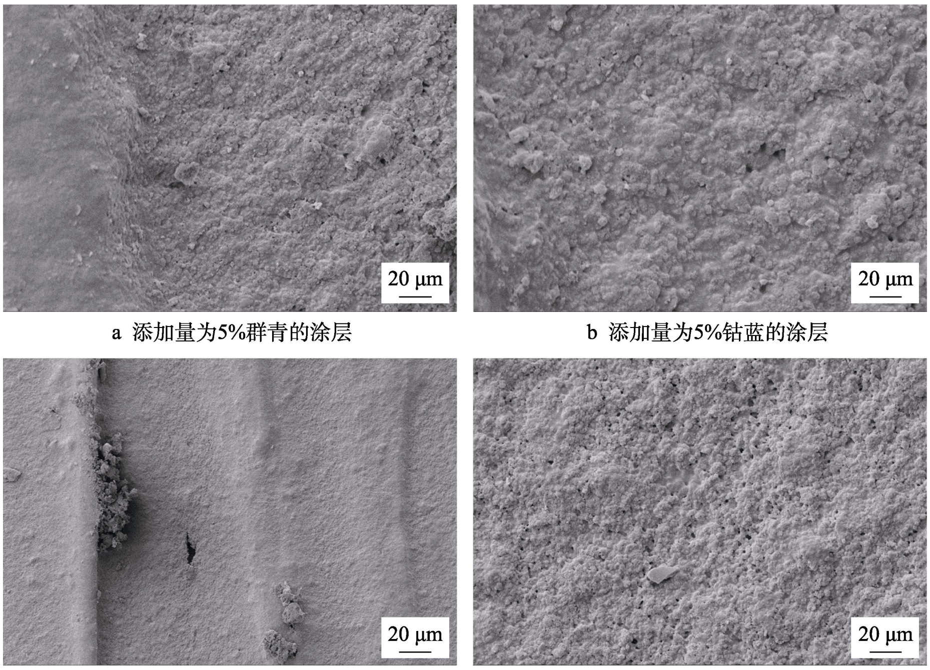
说明钴蓝涂层和群青涂层可以有效降低试板的平衡温度。

2.4 涂层综合力学性能分析

对群青及钴蓝添加量为 5%时涂层的综合力学性能进行了测试，测试结果见表 2。由表 2 可以看出，群青涂层和钴蓝涂层的基本力学性能均较好且相差不大，均满足 1.4.4 节中实验所参照的标准规范要求。采用 pH 值为 6、质量分数为 20%的 Na_2SO_4 溶液将涂层浸泡 30 d 后，对涂层进行液氮脆断取样，其微观形貌如图 13 所示。

表 2 颜料添加量为 5%时涂层的力学性能
Tab.2 Mechanical properties of coating with 5% pigment content

Types of Coating	Adhesion	Hardness	Impact resistance/ mm	Salt solution erosion (30 d)
Ultramarine blue	1	3H	59	Apparently sound
Cobalt blue	1	3H	62	Apparently sound



a 添加量为5%群青的涂层 b 添加量为5%钴蓝的涂层 c 苯丙乳液涂层 d 苯丙乳液涂层

图 13 涂层浸泡 30 d 后 SEM 图
Fig.13 Micromorphology of coating after soaking for 30 d: a) coating with 5wt.% ultramarine blue; b) coating with 5wt.% cobalt blue; c) styrene acrylic coating; d) styrene acrylic coating

涂层浸泡 30 d 后的 SEM 图如图 13 所示。由图 13a、b 可以看出，2 种隔热节能涂层经过高浓度酸性盐溶液长期浸泡后，表面仍保持完整，无明显脱落和孔隙等微观缺陷。在苯丙乳液涂层表面出现了 20 μm 的孔洞，以及较为密集的针孔状孔隙。这是因为硅溶胶作为无机物，Si—O—Si 键较为稳定，掺入苯丙乳液中后，复合涂层在具有有机涂层的成膜完整性同时，兼具无机涂层的耐腐蚀介质等特性，因而提升了涂层的耐腐蚀性能[31]。

3 结论

对改性前后的硅溶胶进行了红外光谱分析、粒径分布测试、微观形貌测试和热重分析，结果表明，硅烷偶联剂 KH560 能有效对硅溶胶进行接枝改性，提升了硅溶胶的分散性以及与乳液的相容性，并增强了硅溶胶的热稳定性。

在 VIS 波段，节能涂层反射比和颜料反射比具有较好的一致性，但在 NIR 波段反射比曲线出现了一定程度的波动。这是由改性硅溶胶苯丙乳液复合涂料 NIR 吸收特性造成的。

在群青和钴蓝的添加量为 5%时，2 种蓝色涂层的 TSR 和 NIR 反射比达到最大值，TSR 反射比最大值分别为 0.462、0.311。涂层的隔热性能测试表明，无涂层试板、添加量为 5%的钴蓝涂层试板、添加量为 5%群青涂层试板的平衡温度依次为 72.9、68.0、65.5 ℃。力学性能和耐腐蚀性测试表明，添加量为 5%的钴蓝涂层和群青涂层试板均符合标准规定，满足实际使用要求。

参考文献：

[1] ZHONG Ke, FU Hai-ming, KANG Yan-ming, et al. Indoor Thermal Conditions and the Potential of Energy

Conservation of Naturally Ventilated Rooms in Summer, China[J]. Energy and Buildings, 2012, 55: 183-188.

[2] 黄德中, 沈吉宝. 建筑节能技术综述[J]. 太阳能学报, 2007, 28(6): 682-688.
HUANG De-zhong, SHEN Ji-bao. The Energy Saving of Buildings[J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2007, 28(6): 682-688.

[3] LU Deng-hui, GAO Qiang, WU Xiao-mei, et al. ZnO Nanostructures Decorated Hollow Glass Microspheres as Near Infrared Reflective Pigment[J]. Ceramics International, 2017, 43(12): 67-73.

[4] 何燕, 张雄, 管建. 金属氧化物颜料对隔热涂料发射率和反射率的影响[J]. 建筑材料学报, 2015, 18(5): 784-789.
HE Yan, ZHANG Xiong, GUAN Jian. Influence of Metallic Oxide Pigment on Emissivity and Solar Reflectance of Insulation Coating[J]. Journal of Building Materials, 2015, 18(5): 784-789.

[5] SANTAMOURIS M, SYNNEFA A, KARLESSI T. Using Advanced Cool Materials in the Urban Built Environment to Mitigate Heat Islands and Improve Thermal Comfort Conditions[J]. Solar Energy, 2011, 85(12): 3085-3102.

[6] 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 and Buildings, 2012, 50: 196-203.

[7] 杨光, 邓安仲. 填料对建筑节能涂层隔热性能的影响和机理[J]. 表面技术, 2017, 46(10): 218-223.
YANG Guang, DENG An-zhong. Effects and Mechanism of Functional Fillers on Insulation Performance of Building Energy-Saving Coating[J]. Surface Technology, 2017, 46(10): 218-223.

[8] 赵苏, 吕剑, 孙艳丽, 等. 外墙隔热涂料用复合苯丙乳液的研制[J]. 沈阳建筑大学学报(自然科学版), 2016, 32(1): 132-140.
ZHAO Su, LYU Jian, SUN Yan-li, et al. Development of Composite Acrylic Emulsion Paint for External Wall Insulation[J]. Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science), 2016, 32(1): 132-140.

[9] 杨光, 邓安仲, 陈静波. KH560 改性纳米硅溶胶对苯丙涂层性能的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(8): 49-54.
YANG Guang, DENG An-zhong, CHEN Jing-bo. Effects of Nano Silica Sol Modified by KH650 on Properties of Styrene Acrylic Coating[J]. Surface Technology, 2017, 46(8): 49-54.

[10] 杨光, 邓安仲, 陈静波. 偶联剂改性纳米硅溶胶的接枝率及稳定性[J]. 材料科学与工程学报, 2018, 36(2): 286-290.
YANG Guang, DENG An-zhong, CHEN Jing-bo. Grafting Ratio and Stability of Nano Silica Sol Modification with Silane Coupling Agent[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2018, 36(2): 286-290.

[11] LIU Qiang-qiang, CHAI Yu-bo, NI Lin, et al. Flame Retardant Properties and Thermal Decomposition Kinetics of Wood Treated with Boric Acid Modified Silica Sol[J]. Materials (Basel, Switzerland), 2020, 13(20): 4478.

[12] 魏震, 汪为磊, 刘卫丽, 等. 硅溶胶的有机改性及应用[J]. 应用化工, 2020, 49(3): 536-539.
WEI Zhen, WANG Wei-lei, LIU Wei-li, et al. Organic Modification and Application of Silica Sol[J]. Applied Chemical Industry, 2020, 49(3): 536-539.

[13] 楚景慧, 佟立波, 江忠浩. 氧化石墨烯/硅烷自组装涂层对镁合金耐腐蚀和耐磨损性能的影响[J]. 表面技术, 2019, 48(3): 62-68.
CHU Jing-hui, TONG Li-bo, JIANG Zhong-hao. Effect of Graphene Oxide/Silane Self-Assemble Coating on Corrosion and Wear Resistance of Mg Alloy[J]. Surface Technology, 2019, 48(3): 62-68.

[14] HASHEMI-NASAB R, MIRABEDINI S M. Effect of Silica Nanoparticles Surface Treatment on in Situ Polymerization of Styrene-Butyl Acrylate Latex[J]. Progress in Organic Coatings, 2013, 76(7/8): 1016-1023.

[15] 余茂林, 邓安仲, 孙皓, 等. 改性硅溶胶对水泥基复合材料力学性能的影响及机制[J]. 合成纤维, 2021, 50(8): 38-42.
YU Mao-lin, DENG An-zhong, SUN Hao, et al. Effect of Modified Silica Sol on Mechanical Properties of Cement-Based Composites and Its Mechanism[J]. Synthetic Fiber in China, 2021, 50(8): 38-42.

[16] 张迎春, 翁凌, 张笑瑞. 溶胶-凝胶法制备二氧化硅薄膜及其性能研究[J]. 材料导报, 2017, 31(S2): 302-306.
ZHANG Ying-chun, WENG Ling, ZHANG Xiao-rui. Preparation of Silica Membrane by Sol-Gel Method and Its Performances[J]. Materials Review, 2017, 31(S2): 302-306.

[17] 余茂林, 邓安仲, 罗盛, 等. 混凝土表面防护涂层材料的研究进展[J]. 混凝土与水泥制品, 2021(10): 29-34.
YU Mao-lin, DENG An-zhong, LUO Sheng, et al. Advances in Surface Protective Coating of Concrete[J]. China Concrete and Cement Products, 2021(10): 29-34.

[18] CHEN Guo-dong, ZHOU Shu-xue, GU Guang-xin, et al. Modification of Colloidal Silica on the Mechanical Properties of Acrylic Based Polyurethane/Silica Composites [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 296(1/3): 29-36.

[19] 何岩, 郝博, 李国军, 等. 溶剂型有机硅改性硅溶胶的合成与性能研究[J]. 有机硅材料, 2014, 28(3): 149-152.
HE Yan, HAO Bo, LI Guo-jun, et al. Synthesis and Properties of Solvent Silicone-Modified Silica Sol[J]. Silicone Material, 2014, 28(3): 149-152.

[20] 彭桦, 夏志林, 薛亦渝, 等. 二甲基甲酰胺对多孔 SiO_2 薄膜结构和光学性能的影响[J]. 激光与光电子学进展, 2011, 48(2): 023103.
PENG Hua, XIA Zhi-lin, XUE Yi-yu, et al. Effect of N, N-Dimethylformamide on Structure and Optical Properties of Porous Silica Film[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2011, 48(2): 023103.

（下转第 295 页）