

水性隔热涂料体系制备及应用研究

孙理理, 曾一兵, 卢鹤, 雷辉, 罗正平, 李俊峰, 赵立波, 金珂, 王奥

(航天材料及工艺研究所, 北京 100076)

摘要: **目的** 研制一种柔韧性良好的 SiO_2 气凝胶涂层。**方法** 以 SiO_2 气凝胶为主要隔热填料, 以水性树脂为基料, 在多种功能助剂的配合下, 制备轻质高效的隔热涂料, 作为中间层漆与水性防腐底漆、水性耐候性面漆配套使用。**结果** 以水性聚氨酯树脂作为基料, 当气凝胶添加量为 13%~16% 时, 涂层的导热系数能够达到 $0.05 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 以下, 涂层表面不开裂, 综合性能较好。气凝胶隔热涂料与水性环氧防腐底漆、水性聚氨酯面漆配套相容性良好。**结论** 将 SiO_2 气凝胶添加到有机树脂中, 制备成具有有机成膜物柔性的水性隔热涂层, 在力学性能优异的树脂包裹下, 可避免其在形变时发生脆性断裂。涂料简单易行的施工方式, 使其不再受被保护部件复杂形状的限制, 从而极大地拓展涂层的应用范围。同时, 涂层体系集防腐、隔热与装饰一体化, 为高效防腐隔热提供了全新的解决方案。

关键词: 气凝胶; 防腐; 隔热; 涂料

中图分类号: TQ63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2018)05-0137-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.020

Preparation and Application of Waterborne Thermal Insulation Coating System

SUN Li-li, ZENG Yi-bing, LU Wu, LEI Hui, LUO Zheng-ping, LI Jun-feng, ZHAO Li-bo, JIN Ke, WANG Ao

(Aerospace Research Institute of Materials & Processing Technology, Beijing 100076, China)

ABSTRACT: Silica aerogels have excellent thermal insulation properties, but easily break under external force. Therefore, the work aims to prepare the silica aerogels coating with favorable flexibility. Silica aerogels were used as main thermal insulation pigment and water-borne resins were taken as basic material to prepare light and high-efficiency thermal insulation coating by multiple functional additive. The coating was used as intermediate coat and applied with waterborne anticorrosive primer and waterborne weather resistant finish together. When the content of aerogels was 13%~16%, the thermal conductivity of the coating was $0.05 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ or below with waterborne polyurethane resin as base material, and the surface of the coating was free from crack and the comprehensive performance was better. Silica aerogels insulation coatings, water-based epoxy anti-corrosion primer, and water-based polyurethane finish had good compatibility. When silica aerogels are added into organic resins, a waterborne thermal insulation coating with favorable flexibility of organic film former can be prepared. Due to resin with excellent mechanical properties, breakage of coating under deformation can be avoided. The simple painting method can escape the coating from the restriction caused by protected components and then expand the application range. The coating system integrates anti-corrosion, thermal insulation and decoration ability, thus providing a new solution for efficient anti-corrosion and heat insulation.

收稿日期: 2017-11-13; 修订日期: 2018-01-04

Received: 2017-11-13; Revised: 2018-01-04

作者简介: 孙理理 (1990—), 女, 硕士, 工程师, 主要研究方向为特种功能涂层。

Biography: SUN Li-li (1990—), Female, Master, Engineer, Research focus: specialty functional coating.

KEY WORDS: silica aerogels; anticorrosion; insulation; coating

随着人们对环保、节能的重视程度日益提高,隔热材料得到了越来越广泛的应用,尤其在建筑、输热管、工业热力设施方面,隔热保温更是必不可少。另外,为保证设备在高温环境下正常工作,在航空航天等领域,隔热材料的应用也极其广泛。随着科技不断地发展,对隔热材料的性能要求也不断提高。传统的隔热保温材料中,如发泡聚氨酯、无机保温砂浆、岩棉毡、聚苯泡沫板等,其厚度必须达到一定要求,才能有较好的保温性能,且在施工性、抗裂、防水等方面存在不足。 SiO_2 气凝胶隔热材料是近年来发展起来的一类具有超低热导率的新型材料^[1],在很多领域得到推广应用^[2-6]。

SiO_2 气凝胶是典型的纳米孔隙结构材料,其孔隙率高达80%以上,孔隙尺寸介于1~100 nm之间。由于气凝胶富含多孔纳米网络结构,其密度最低可达 0.003 g/cm^3 ,是迄今为止常压下热导率最小的固体材料,比表面积可达 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$,热导率在室温常压下仅为 $0.012\sim 0.021 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 。但 SiO_2 气凝胶的力学强度较差^[7],受到外力作用时易粉碎,从而使其隔热性能有所降低。对于复杂结构的部件,如管道、法兰等^[8-9],问题更加突出,且装配时存在困难,限制了 SiO_2 气凝胶材料的应用。如果将 SiO_2 气凝胶用柔性载体承载,将会赋予其耐冲击、抗形变等特点,可被应用于对隔热要求较高且结构相对复杂的部位,拓宽 SiO_2 气凝胶的应用领域。目前国内外,一般将气凝胶复合在纤维毡中制备柔性 SiO_2 气凝胶材料,并且已发展出较成熟的产品,如美国阿斯彭公司的柔性气凝胶系列产品已经成功应用于化工、石油、航空和航天等领域^[10-14],国内也有类似产品推出。但是,柔性 SiO_2 气凝胶材料普遍存在的应用问题是无法与被保护物件充分紧密结合,且气凝胶因与载体间未紧密结合而容易掉落,同时也未能解决隔热层下因湿气积累而更易腐蚀的问题。

近年来,国内外以气凝胶为主要填料开发的轻质、薄层、高效隔热、全液体施工涂料,已成为该领域的研究热点。气凝胶涂料因其简便的施工方式及与各种形状基材均能实现紧密结合的优点,应用范围进一步扩大。本文致力于研究隔热性能优异的柔性 SiO_2 气凝胶涂料,以 SiO_2 气凝胶为主要隔热填料,以水性聚氨酯树脂为基料,在多种功能助剂的配合下,制备热导率低于 $0.05 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 的高效隔热涂料,同时对其与水性环氧防腐底漆、水性聚氨酯耐候面漆的配套相容性进行探究,制备了集防腐、隔热与装饰一体化的全液体施工的防腐隔热产品。

1 试验

1.1 原材料

SiO_2 气凝胶、水性聚氨酯树脂,市售。消泡剂、润湿分散剂,德国迪高涂料助剂有限公司。分散剂、增稠防沉剂,德国毕克化学公司。pH调节剂、助溶剂,陶氏化学公司。去离子水、水性环氧防腐底漆、水性聚氨酯耐候面漆,自制。

1.2 制备工艺

将分散剂、助溶剂、pH调节剂加入去离子水中,充分混匀后加入气凝胶,搅拌均匀制成浆料,随后边搅拌边将浆料加入到水性聚氨酯树脂中,在不低于500 r/min的转速下分散均匀,最后将消泡剂、增稠剂加入,低速分散均匀。

1.3 性能检测

1) 导热系数。按GB/T 10295—2008进行检测,测试试样规格为: $\phi 51 \text{ mm}$ 的圆片,厚度不超过1 mm。

2) 耐温性。将涂层放入马弗炉中升温至 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始计时,经过30 min后取出,冷却至 $25 \text{ }^\circ\text{C}$,观察涂层表面状况,如无脱落、龟裂现象,则表示涂层具有良好的耐热性。

3) 耐温度变化性。将涂层放入马弗炉中升温至 $250 \text{ }^\circ\text{C}$,保温30 min后取出,冷却至 $-30 \text{ }^\circ\text{C}$,观察涂层表面状况,反复几个周期直至涂层被破坏,记录周期数。

4) 隔热性能。在 $\phi 40 \text{ mm}$ 的不锈钢空心管表面涂覆隔热涂料。在钢管中注入 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 的水,用红外测温仪测试涂层外表面温度,检测其隔热效果。

2 结果与讨论

2.1 隔热填料的选择

SiO_2 气凝胶的比表面积大,表观密度低,室温下的导热系数低。高温下, SiO_2 气凝胶的导热系数也能保持较低数值,且高温下不分解、不放出有害气体,是纯绿色环保材料。所以,选择 SiO_2 气凝胶作隔热填料。

美国学者S. S. Kistler^[15]首次制备出 SiO_2 气凝胶这一新材料,长久以来,美国在制备 SiO_2 气凝胶技术方面占据了领先地位。近年,国内也逐渐掌握气凝胶的制备技术,价格较美国的低。本文优选了国内外

不同厂家生产的气凝胶, 对其所制备的涂料性能进行对比, 气凝胶含量均保持一致, 结果见表 1。由表 1 可见, 目前国内的气凝胶在价格方面相对于国外的气凝胶有一定优势, 但其在导热性能方面有待提高。本文选择卡波特气凝胶作为隔热主功能填料。

表 1 SiO₂ 气凝胶种类对涂膜性能的影响
Tab.1 Effects of different silica aerogels on coating properties

Silica aerogels manufacturer	Coating appearance	Water resistance (24 h)	Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
Cabot	Smooth	No change	0.047
IBIH	Smooth	No change	0.073
SIC	Smooth	No change	0.080
CHEMPONS	Smooth	No change	0.082

Abbreviations: SIC, Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences.

2.2 隔热填料用量对涂层性能的影响

在基本配方中, 其他因素不变的条件下, 只改变 SiO₂ 气凝胶的添加量, 考察 SiO₂ 气凝胶添加量对涂膜性能的影响, 结果见表 2。研究表明, 随着 SiO₂ 气凝胶添加量的提高, 导热系数缓慢下降, 但当气凝胶含量超过一定量时, 容易导致涂层表面出现裂纹。同时, 由于气凝胶含量增加, 树脂对填料的包裹程度也有所下降, 易导致涂层耐水性能下降。实验结果表明, 当 SiO₂ 气凝胶用量为 13.0%~16% (质量分数) 时, 涂膜的综合性能较好。

表 2 SiO₂ 气凝胶添加量对涂膜性能的影响
Tab.2 Effects of the amount of silica aerogels on coating properties

Silica aerogels content/wt%	Coating appearance	Water resistance (48 h)	Thermal conductivity/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
8.0	Smooth	No change	0.059
10.0	Smooth	No change	0.05
13.0	Smooth	No change	0.047
16.0	Less smooth	No change	0.042
20.0	Cracked	Blistering	0.037

2.3 增稠剂对涂料性能的影响

气凝胶的密度较低, 一般在 0.2 g/cm³ 以下, 因此在用高速分散的方式将气凝胶分散在涂料中后, 气凝胶在涂料中会迅速上浮, 难以保持均匀的状态, 使其在施工时难以均匀喷出, 无法获得均匀的隔热涂层, 因此通过添加增稠剂改变填料在涂料中的状态, 以期获得状态稳定的涂料。常用的有纤维素醚及其衍生物型、缔合型碱溶胀型和聚氨酯型增稠剂。本实验

选用缔合式增稠剂, 属于疏水基团改性的非离子型物质, 具有良好的防填料沉降效果。在涂料中添加不同比例的增稠剂考察其对涂料性能的影响, 结果如表 3 所示。研究表明, 随着增稠剂添加量的提高, 气凝胶填料上浮的问题得到改善, 但当增稠剂用量超过一定比例后, 涂料体系假黏稠现象严重, 加水后喷涂易出现流挂现象。实验结果表明, 当增稠剂用量为涂料质量的 0.3%~0.4% 时, 涂料的稳定性及施工性能较好。

表 3 增稠剂添加量对涂料性能的影响
Tab.3 Effects of thickening agent additive on coating performance

Content of thickening agent additive/wt%	Settling time/min	Construction effect
0.1	1	Poor, floating during early construction
0.2	5	Poor, floating during later construction
0.3	11	Good, slightly floating
0.4	23	Excellent, no floating
0.5	30	Poor, partial thick, fake viscous, sagging

2.4 涂料隔热性能测试

将制备的气凝胶隔热涂料的隔热性能与传统溶剂型陶瓷空心微球隔热涂料进行对比, 在 3 个空心钢管 (管直径为 4 cm) 外表面分别涂覆 2、4、6 mm 的空心球隔热涂料, 将前两个钢管的下半部分的空心球涂层去除, 涂覆同样厚度的水性气凝胶涂料, 在 3 个钢管中倒入 100 ℃ 的开水, 分别测试 3 个钢管不同部位的外表面温度, 如表 4—5 所示。由表 4—5 可见, 随空心球隔热涂层厚度的增加, 隔热效果随之提高, 厚度为 6 mm 时, 外表面温度为 38 ℃, 而涂覆气凝胶涂料的部分, 2 mm 时比 6 mm 的空心球隔热涂料的隔热效果好。

表 4 涂覆不同厚度空心球隔热涂料的钢管外表面温度
Tab.4 Temperature of outer surface of steel tube when coated with insulation coating of different thickness on hollow ball

Coating thickness/mm	0	2	4	6
Surface temperature/℃	96	59	48	38

表 5 涂覆不同厚度气凝胶隔热涂料的钢管外表面温度
Tab.5 Temperature of outer surface of steel tube when coated with silica aerogels insulation coating of different thickness

Coating thickness/mm	0	2	4
Surface temperature/℃	96	36	32

2.5 气凝胶隔热涂料与水性防腐底漆、水性面漆配套相容性研究

先喷涂水性环氧底漆，底漆固化完全后，用大口径喷枪喷涂水性气凝胶隔热涂料，气凝胶涂层固化完全后，喷涂水性聚氨酯白色装饰性面漆，其三层结构实物图如图 1 所示。涂层固化完全后测试其性能，情况如表 6 所示，可见与水性环氧防腐底漆配套使用后，对底金属具有良好的附着力。同时，其耐水性、耐温变性能、耐高温性、耐交变湿热性能优良，并且通过了 1000 h 耐盐雾试验考核。这说明该涂层体系能够有效防止底金属腐蚀，为解决传统保温层下凝露导致的底金属加速腐蚀问题提供了可行性方案。此外，在经过各项性能测试后，涂层间未出现剥离现象。因此，三种涂料配套的相容性良好。



图 1 环保防腐隔热涂料体系应用实物图
Fig.1 Physical picture of environment-friendly anti-corrosion insulation coating system

表 6 环保防腐隔热涂层体系性能
Tab.6 Performance of the environment-friendly anti-corrosion insulation coating system

No.	Test items	Environment-friendly anti-corrosion insulation coating system	Test methods
1	Color and appearance	White, smooth coating	GB/T 9761—2018
2	Adhesion (level / cross hatch method)	0~1	GB/T 9286—1998
3	Water resistance (48 h)	No abnormality	GJB 2502.2—2006
4	Temperature resistance (5 cycles)	No change	
5	High temperature resistance	250 ℃	
6	Resistance to alternating hot and humid	30~60 ℃ , 85%~(95±5)%, 10 cycles; coating without bubbling, peeling off	GJB150.9A—2009
7	Salt spray resistance	Salt spray 24 h, dry 24 h, alternate for a total of 1000 h, in addition to the local edge, no blistering, wrinkling, cracking, peeling, the surface of the metal does not appear corrosion	GJB150.11A—2009

3 结论

- 1) 以水性聚氨酯树脂作为基料，当气凝胶添加量为 13%~16%时，涂层导热系数能够达到 0.05 W/(m·K)以下，涂层表面不开裂，综合性能较好。
- 2) 气凝胶隔热涂料与水性环氧防腐底漆、水性聚氨酯面漆配套相容性良好，集防腐、隔热与装饰一体化，为高效防腐隔热提供了全新解决方案。

参考文献：

[1] DORCHEH A S, ABBASI M H. Silica Aerogel: Synthesis, Properties and Characterization[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2008, 199(1): 10-26.
[2] BHAGAT S D, HIRASHIMA H, RAO A V. Low Density TEOS Based Silica Aerogels Using Methanol Sol-

vent[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(9): 3207-3214.
[3] HWANG S W, JUNG H H, HYUN S H, et al. Effective Preparation of Crack-free Silica Aerogels via Ambient Drying[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2007, 41(2): 139-146.
[4] AKIMOV Y K. Fields of Application of Aerogels (Review)[J]. Instruments and Experimental Techniques, 2003, 46(3): 287-299.
[5] HRUBESH L W. Aerogel Applications[J]. Journal of Non-crystalline Solids, 1998, 225: 335-342.
[6] GORLE B S K, SMIRNOVA I, DRAGAN M, et al. Crystallization under Supercritical Conditions in Aerogels[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2008, 44 (1): 78-84.
[7] KOEBEL M, RIGACCI A, ACHARD P. Aerogel-based Thermal Superinsulation: An Overview[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2012, 63(3): 315-

- 339.
- [8] JONES S M, SAKAMOTO J. Applications of Aerogels in Space Exploration[M]. New York: Springer, 2011: 721-746.
- [9] THORNE-BANDA H, MILLER T. Aerogel by Cabot Corporation: Cersatile Properties for Many Applications[M]. New York: Springer, 2011: 847-856.
- [10] STEPANIAN C J, GOULD G L, BEGAG R. Aerogel Composite with Fibrous Batting: America, US7078359 [P]. 2006-03-26.
- [11] BAETENS R, JELLE B P, GUSTAVSEN A. Aerogel Insulation for Building Applications: A State-of-the- Art Review[J]. Energy and Buildings, 2011, 43(4): 761 -769.
- [12] MALEKI H, DURÃES L, PORTUGAL A. An Overview on Silica Aerogels Synthesis and Different Mechanical Reinforcing Strategies[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2014, 385(1): 55-74.
- [13] GURAV J L, JUNG I K, PARK H H, et al. Silica Aerogel: Synthesis and Applications[J]. Journal of Nanomaterials, 2010, 55: 409310.
- [14] RYU J. Flexible Aerogel Superinsulation and Its Manufacture: America, US6068882[P]. 2000-02-13.
- [15] KISTLER S S. Coherent Expanded-aerogels[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1931, 36(1): 52-64.