冷颜料对建筑节能涂层性能影响研究

邓安仲,杨光

(解放军后勤工程学院,重庆 401311)

要:目的 探究冷颜料在建筑节能涂层中的应用,通过降低建筑外墙温度来实现节能降耗。方法 以钛 铬黄及铁黄作为颜料,改性硅溶胶-苯丙复合乳液作为成膜基料,制备了两种建筑节能涂料,探讨了两种颜 料及其掺量对建筑节能涂层性能的影响。采用 X 射线衍射仪、紫外/可见/近红外分光光度计、精密色差仪和 红外发射率测量仪,对颜料及涂层性能进行表征,采用红外灯模拟太阳热源测量涂层的隔热性能。**结果** 相 比于铁黄, 钛铬黄"冷"颜料拥有更大的晶粒尺寸和更高的近红外平均反射率, 其晶粒尺寸和近红外平均 反射率分别比铁黄高 52.3 nm 和 14.06%。当钛铬黄掺量为 20%时,涂层近红外平均反射率最大,最大值为 68.69%, 试板平衡温度较空白板及相同铁黄掺量试板分别低 23.1 ℃和 <math>10.6 ℂ, 隔热效果明显。**结论** 冷颜 料相比于传统铁系颜料更适宜做建筑节能涂层用颜料,具有一定的应用价值和意义,实际应用中冷颜料掺 量以20%为宜。

关键词:建筑节能;冷颜料;近红外反射率;红外发射率;晶体结构;晶粒尺寸

中图分类号: TG335.86 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2017)03-0189-06

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.03.029

Influence of Cool Pigments on Properties of Building Energy-saving Coatings

DENG An-zhong, YANG Guang

(Logistic Engineering University of PLA, Chongqing 401311, China)

ABSTRACT: The work aims to achieve energy saving and cost reducing by reducing exterior wall temperature and explore application of cool pigments to building energy-saving coatings. Two types of building energy saving coatings were prepared with titanium chrome yellow and iron oxide yellow as pigments and silica sol-styrene acrylic emulsion as film former. Influence of two pigments and their content on properties of building energy-saving coatings was investigated. Properties of pigments and coatings were characterized by using XRD diffractometer and ultraviolet/visible/near-infrared spectrophotometer, infrared emissivity measurement device and precise colorimeter. Infrared lamp simulating sunlight heat source were applied to analyze heat-insulating property of the coating. Grain size and near-infrared average reflectivity of cool titanium-chrome yellow were higher than that of iron oxide yellow. Grain size and near-infrared average reflectivity were 53.2 nm and 14.06% higher than that of iron oxide yellow respectively. When content of the titanium-chrome yellow was 20%, the coatings were provided with the largest near-infrared average reflectivity, which was 68.69%. What's more, equilibrium temperature of titanium chrome yellow coating was 23.1 °C and 10.6 °C lower than contrastive samples and the same filler content of iron oxide yellow respectively. Thus, influence of heat resistance was impressive. Compared with traditional iron series pigments, cool pigments are more suitable to be applied to building energy-saving coatings. Therefore, cool pigments are of certain practical application value and significance. Proper content of the cool pigments is 20% when applied.

KEY WORDS: building energy saving; cool pigments; near-infrared reflectivity; infrared emissivity; crystal structure; grain size

收稿日期: 2016-12-13; 修订日期: 2016-12-30 Received: 2016-12-13; Revised: 2016-12-30

作者简介:邓安仲(1974-),男,博士,教授,主要从事功能材料研究。

Biography: DENG An-zhong (1974—), Male, Ph.D., Professor, Research focus: functional materials.

传统的建筑节能体系如保温砂浆、墙体内置保温隔热板等,存在施工繁琐、易发生火灾、价格较高等缺陷[1-3],限制了建筑节能材料的大规模应用。为此,研究和开发薄层的建筑节能涂料来满足日益紧张的能源需求显得十分必要。Akbari^[4]等认为节能涂料的太阳反射率较高,可以反射部分太阳热,进而降低室内温度,起到节能降耗的作用。Shi^[5]运用模拟软件研究了建筑围护结构对全年能耗的影响,结果表明适当增大太阳反射率及红外发射率可以大幅降低全年能耗。

近年来关于节能涂料的研究报道较多,文献 [6—7]提出节能涂层中基体树脂应使用高红外透过 性、低吸收率的基体树脂,以苯丙乳液和氟碳树脂为 宜。文献[8—9]制备了具有近红外高反射率的新型颜 料,并系统细分了颜料的晶形、晶胞参数、色度值等的 变化影响,开辟了新型颜料的制备方案。文献[10—11] 制备了不同种类和掺量的隔热涂料,测试了涂层的光 学性能,并对制备工艺及涂层结构进行了优化。

钛铬黄相比于传统铁黄,因具有较高的近红外反射率,也被称为"冷颜料"^[12-13]。文中系统对比了钛铬黄和铁黄的基本性能,从晶体结构、涂层的近红外反射率、红外发射率及色度值几个方面进行分析,探究了钛铬黄"冷"颜料在建筑节能涂料中的应用,为制备多彩建筑节能涂料提供一定的指导意义。

1 实验

1.1 原料

成膜基料(自制)的性能参数如表 1 所示。硅溶胶, JN-30, 青岛海洋化工有限公司; 苯丙乳液, 601, 德国巴斯夫化工有限公司; KH560 (γ-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷), 湖北武大有机硅新材料有限公司; 钛铬黄, B2406, 湖南巨发科技有限公司; 铁黄, G313, 广州展飞化工有限公司; 羟乙基纤维素, 德国 TRD有限公司; 成膜助剂, 醇酯十二, 美国伊斯曼有限公司; 分散剂, BYK-163, 德国毕克有限公司; 消泡剂, L-1311, 美国亚什兰有限公司; 润湿剂, PE-100, 广州润宏化工有限公司; 多功能助剂, AMP-95, 美国陶氏罗门哈斯。以上原料均为工业品, 铝板和石棉水泥板均为市售,实验基础配方设计如表 2 所示。

表 1 成膜基料性能参数 Tab.1 Property parameters of film former

Solid content (by mass)/%	$T_{\mathrm{g}}/{^{\circ}\!\mathrm{C}}$	MFT/℃	Average size/μm	Stable	pH value
45±2	63±1	20	0.2~0.3	Anionic	8

表 2 建筑节能涂料基础配方 Tab.2 Basic formulation of building energy saving coating

	8. 8 8
原料	质量/g
硅溶胶	100
KH560	0.3
苯丙乳液	400
成膜助剂	8
颜料	25~100
分散剂	4~6
润湿剂	2~4
消泡剂	4~8
羟乙基纤维素	2~4
多功能助剂	2~4

1.2 制备方法

成膜基料的制备:将计量的硅溶胶注入三口烧瓶后,将三口烧瓶置于 60 ℃的水浴锅中,插入电动搅拌棒、温度计、冷凝管,缓慢滴入计量的 KH560,恒温搅拌 4 h,注入计量的苯丙乳液并搅拌 2 h,调节体系 pH 至 8 左右出料备用。

建筑节能涂料的制备:分别将计量的两种颜料缓慢加入到成膜基料中,加入适量的分散剂和润湿剂,控制多功能分散机的转速为 800 r/min,混合均匀后,加入适量的消泡剂,控制多功能分散机的转速为400 r/min,低速搅拌 0.5 h,加入适量增稠剂至一定的黏度,出料备用。

建筑节能涂层的制备: 称量一定量的建筑节能涂料注入喷涂装置中, 控制适当的喷涂压力和喷速, 保持喷枪与基材垂直相距 0.3 m, 在铝板和石棉水泥板表面均匀喷涂涂料, 置于 35 ℃室内 7 d 至完全干燥, 控制干膜厚度为 150 μm。

1.3 测试与表征

采用日本岛津的 XRD-6100 型 X 射线衍射仪分析颜料的物相结构,扫描范围为 10°~90°,扫描速度为4 (°)/min,步长为 0.02 (°)/s。采用日本日立公司的U-4100 型紫外/可见/近红外分光光度计测试颜料及涂层的近红外(700~2500 nm)反射率,参比白板为BaSO₄。根据 JG/T 235—2014《建筑反射隔热涂料》计算近红外反射率 R*,计算公式为[14]:

$$R^* = \frac{\int_{700}^{2500} r(\lambda)i(\lambda)d\lambda}{\int_{700}^{2500} i(\lambda)d\lambda}$$

式中: $r(\lambda)$ 和 $i(\lambda)$ 分别为样品在波长 λ 处的反射率及标准辐射强度($W \cdot m^{-2} \cdot \mu m^{-1}$)。采用上海汉谱光电科技有限公司的 HP-200 型精密色差仪分析涂层的色

度值,根据国际照明委员会的 CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 色度系统规定 $^{[15]}$, L^* 表示样品的明度, a^* 表示样品的红绿性质, b^* 表示样品的黄蓝性质, c^* 表示样品色彩饱和度, $c^*=\sqrt{(a^*)^2+(b^*)^2}$ 。采用德国尼克斯的 QNIX-4500 型涂层测厚仪测量涂层的干膜厚度。采用北方驰宏光电有限公司的 HWF-2 型红外辐射率测量仪测试涂层在 $8\sim14~\mu m$ 波段的红外发射率。自行搭建了如图 1~ 所示的涂层隔热性能测试装置。

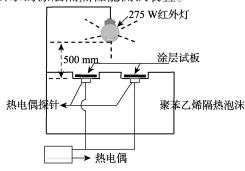


图 1 隔热性能测试装置 Fig.1 Device for insulation performance testing

2 结果与讨论

2.1 颜料性能分析

2.1.1 XRD 分析

分析了钛铬黄和铁黄的 XRD 衍射图谱,如图 2 所示,钛铬黄分别在 27.5°、36°、39°、54°、56.5°、69°处存在尖锐衍射峰,为 Cr、Ti、Sb 三相掺杂金属氧化物,主晶相为 CrTiSbO₆。晶型结构为金红石型。晶型的形成是因为其制备工艺是高温煅烧,经过高温煅烧的混合氧化物形成了离子掺杂,且形成的晶型较稳定,因此能够提升颜料的近红外反射率。铁黄分别在 21.3°、33.2°、36.7°出现针铁矿的特征衍射峰,对比 PDF 卡片,分析其主晶相为 FeO(OH),通过对 XRD数据计算得到的钛铬黄和铁黄晶胞参数和晶粒尺寸见表 3,钛铬黄的晶粒尺寸比铁黄大 52.3 nm。

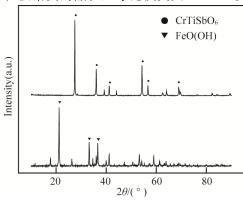


图 2 颜料的 XRD 衍射图谱 Fig.2 XRD patterns of pigments

表 3 颜料的晶胞参数和晶粒尺寸 Tab.3 Cell parameters and grain size of pigments

Pigments	Cell par	ameters	Carinaria
	а	С	Grain size
CrTiSbO ₆	4.591	3.009	96.6
FeO(OH)	4 609	3 019	44 3

2.1.2 近红外反射率分析

图 3 为钛铬黄(CrTiSbO₆)和铁黄(FeO(OH))近红外波段的反射率曲线, 钛铬黄具有优异的近红外反射特性, 其近红外反射曲线始终高于铁黄, 且在波长 900、1500、1950 nm 处产生明显的反射峰, 铁黄在波长 750、1450、1950 nm 处产生反射峰, 但在800~1000 nm 和 2400 nm 左右均存在较强的吸收峰, 因此降低了近红外波段的平均反射率。通过对两种样品近红外反射曲线的分析处理, 得出两种样品近红外波段的平均反射率、最大反射率和最小反射率, 如表4 所示, 钛铬黄的近红外平均反射率为 99.87%, 比铁黄的近红外平均反射率高出 14.06%。由此可知, "冷"颜料钛铬黄的近红外反射性能优于传统铁黄, 更适宜用做建筑节能涂料用颜料。

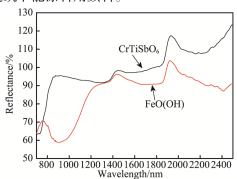


图 3 颜料的近红外反射曲线 Fig.3 NIR curves of pigments

表 4 颜料的近红外平均反射率 Tab.4 Average near infrared reflectance of pigments

Pigments	Average reflectance/%	Max reflectance/%	Min reflectance/%
CrTiSbO ₆	99.87	123.30	63.40
FeO(OH)	85.81	103.70	58.90

结合前面颜料的 XRD 物相分析可以发现,颜料的晶体结构和晶粒大小是影响其近红外反射率的重要原因之一。一方面,晶体中的杂质和缺陷均可能导致颜料对近红外线的吸收^[16],在晶粒尺寸较大且缺陷较少时,晶界、杂质和缺陷的浓度均较小,对近红外光的吸收也就越少,反射也就越强;另一方面,根据颜料粒子对光线的散射理论^[17],晶粒尺寸较大时,相同体积条件下的颜料粒子数目就会少,近红外线在颜料粒子间的多重散射也会变少,进而导致吸收变少,

宏观上就表现为近红外反射率较高。钛铬黄的晶粒尺寸比铁黄要大,因此宏观上其近红外反射率就高于铁黄。

2.2 涂层性能分析

2.2.1 色度值

分别以钛铬黄、铁黄为颜料,制备了不同颜料掺量(质量分数为 5%、10%、15%和 20%)的涂层,并利用精密色差仪测试了涂层的 CIE 1976(L*、a*、b*、c*)色度值,结果列于表 5。对于钛铬黄涂层,随着钛铬黄掺量的增加,a*逐渐增大,表明随着颜料掺量的增加,涂层颜色红移,可能的原因是颜料增加导致发色离子颜色的积累导致涂层颜色红移;b*逐渐增大,表明颜料的增加使涂层更偏向黄色,原因是颜料中 Cr³+为绿色,Cr³+与 Fe 共同增加使得涂层向黄色转移,进而 b*变大。对于铁黄涂层,颜料掺量对色度值的影响均不大,从实验数据可以看出,铁黄比钛铬黄更偏黄相,而钛铬黄更偏红色。为获得色彩饱和度较好的涂层,颜料掺量宜选择 20%。

表 5 颜料掺量对涂层色度值的影响 Tab.5 Influence of pigment content on CIE colorimetric data of coatings

Diamanta	C 1 1/0/	Color performance			
riginents	Content/% -	L*	a*	<i>b</i> *	<i>c</i> *
CrTiSbO ₆	5	48.82	8.01	30.02	31.07
	10	55.72	12.43	34.48	36.65
	15	58.10	17.52	36.23	37.10
	20	60.62	20.34	40.42	45.25
FeO(OH)	5	46.67	5.03	32.36	32.75
	10	53.29	6.35	37.83	38.36
	15	55.86	6.72	43.45	43.97
	20	56.02	6.98	49.87	50.36

2.2.2 红外发射率

实验研究了颜料掺量对涂层红外发射率的影响。 图 4 为涂层红外发射率随颜料掺量的变化曲线,颜料 的掺量对涂层发射率的影响较小,红外发射率始终在

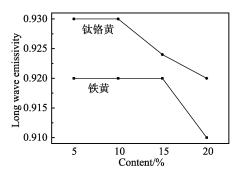


图 4 颜料掺量对涂层红外发射率的影响 Fig.4 Influence of pigments content on infrared emissivity of coatings

一个较高的水平,不低于 0.86,原因是因为颜料和成 膜基料的红外发射率均较高。8~14 μm 属于中红外波 段的"大气窗口",高红外发射率有助于将涂层吸收 的太阳热能以热辐射的方式散掉,产生一定的降温节能效果。由以上分析可知,"冷"颜料对涂层发射率并没有太大影响。

2.2.3 近红外反射率

图 5 为钛铬黄涂层和铁黄涂层的近红外反射曲 线,涂层的近红外光谱反射曲线变化趋势与颜料自身 反射图谱基本趋于一致,与颜料本身近红外反射光谱 对比,涂层的近红外反射曲线的差异在于,钛铬黄涂 层和铁黄涂层均在波长 1600~1700 nm 和 2200~2500 nm 范围内存在较强的吸收峰,这是因为涂层所用成膜基 料在此波段范围内存在较强的吸收峰, 钛铬黄涂层的 平均近红外反射率高于铁黄涂层。两种涂层在近红外 波段的平均反射率如表 6 所示, 随着颜料添加量的增 加, 钛铬黄涂层的平均反射率逐渐增大, 当颜料掺量 为 20%时,涂层的平均反射率最大,可达 68.69%。 而不同颜料添加量对铁黄涂层的平均反射率的影响 并不大,涂层的平均反射率呈现先增大后减小的小范 围内波动, 当铁黄掺量为 10%时, 涂层的平均反射率 最大,为45.31%,比相同掺量下的钛铬黄涂层低11.29%。 由此可知, 钛铬黄相比于传统铁黄而言, 其近红外反 射率明显较高,可有效反射太阳光中的近红外线,起 到降温隔热节能的作用,因此可被称为"冷"颜料。

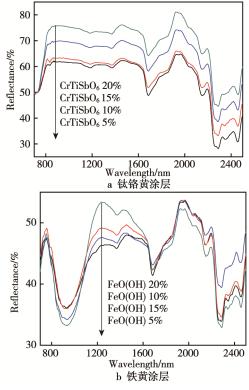


图 5 钛铬黄涂层和铁黄涂层的近红外反射曲线 Fig.5 NIR curves of CrTiSbO6 coatings and FeO(OH) coatings

表 6 不同颜料掺量涂层的平均反射率 Tab.6 Average reflectance of coatings with different content of pigments

Content/% -	Average reflectance /%				
	CrTiSbO ₆ coating	FeO(OH) coating			
5	54.71	44.47			
10	56.6	45.31			
15	63.09	45.22			
20	68.69	44.84			

2.2.4 涂层隔热效果

分别测试颜料掺量为 20%的钛铬黄和铁黄涂层试板的隔热效果,结果如图 6 所示。三种试板均在约 15 min 后达到温度平衡。其中,空白板平衡温度最高,约为 72.9 $^{\circ}$;铁黄涂层试板的平衡温度约为 60.6 $^{\circ}$,比空白板低 12.3 $^{\circ}$,具有较好的隔热效果;钛铬黄涂层试板的平衡温度约为 49.8 $^{\circ}$,比铁黄涂层试板及空白板分别低 10.8 $^{\circ}$ 及 23.1 $^{\circ}$,隔热效果较好,具有一定的隔热节能效果。由此可见,"冷"颜料可以代替传统颜料作为节能涂料用颜料,其隔热效果明显优于传统颜料,具有较优异的隔热性能。

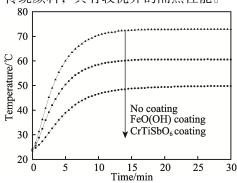


图 6 涂层样板温度变化曲线

Fig.6 Change curve of temperature under the model

2.2.5 力学性能和经济性

对颜料掺量为 20%的钛铬黄和铁黄涂层进行基本力学性能测试,结果如表 7 所示。钛铬黄涂层和铁黄涂层的基本力学性能未有较大差别,但由于钛铬黄颜料的价格较铁黄高,使用钛铬黄"冷"颜料后的涂层经济性不佳,所以实际应用时可根据需要酌情用铁黄代替部分钛铬黄"冷"颜料。

表 7 颜料掺量为 20%的钛铬黄和铁黄涂层的力学性能 Tab.7 Pigment content of 20% of the titanium chrome yellow and iron yellow coating mechanical properties

涂层	附着力 (级)	铅笔 硬度	抗冲击性 /mm	柔韧性 /mm	· 颜料价格 /(元·kg ⁻¹)
钛铬黄	1	3H	62	2	28
铁黄	1	3H	61	2	12

3 结论

- 1) 钛铬黄"冷"颜料的近红外波段反射率优于铁黄,其近红外平均反射率为99.87%,而铁黄的近红外平均反射率为85.81%。
- 2)当颜料掺量为20%时,钛铬黄涂层的近红外反射率最大,其平均反射率为68.69%,红外发射率为0.92,具有较好的反射辐射降温性能。
- 3)通过对颜料掺量为 20%的两种涂层试板进行隔热性能对比, 钛铬黄涂层的隔热效果明显优于铁黄, 其平衡温度较铁黄涂层低 10.8 ℃。
- 4)用钛铬黄"冷"颜料代替铁黄颜料后,涂层的基本力学性能并未有较大改变,但成本上升较高,实际应用时可根据性能需要酌情使用。

参考文献:

- [1] 张永娟, 沈中林, 张雄. 金属颜料对保温涂料发射性和 反射性的影响[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2013, 41(12): 1855—1860.
 - ZHANG Yong-juan, SHEN Zhong-lin, ZHANG Xiong. Influence of Metal Paint on Emissivity and Solar Reflectance of Insulation Coating[J]. Journal of Tongji University (Natural Science), 2013, 41(12): 1855—1860.
- [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. Review of Building Energy-saving Technologies[J]. Journal of Solar Energy, 2007, 28(6): 682—688.
- [3] LEVINSONA R, AKBARIA H, REILLY J C. Cooler Tileroofed Buildings with Near-infrared-reflective Non-white Coatings[J]. Buildings and Environment, 2007, 42: 2591— 2605.
- [4] AKBARI P, BRETZ S. Preliminary Survey of the Solar Reflectance of Cool Roofing Materials[J]. Energy and Buildings, 1997, 25(2): 139—148.
- [5] SHI Z Y, ZHANG X. Analyzing the Effect of the Longwave Emissivity and Solar Reflectance of Building Envelopes on Energy-saving in Building in Various Climate[J]. Solar Energy, 2011, 85(1): 28—32.
- [6] 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 Acrykic Emulsion Paint for External Wall Insulation[J]. Journal of Shenyang Jianzhu University (Natural Science), 2016, 32(1): 132—140.
- [7] 孙明杰. 太阳热反射隔热涂料的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2010.
 - SUN Ming-jie. Research on the Solar Reflective and Insulation Coating[J]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.
- [8] THONGKANLUANGA T, CHIRAKANPHAISARNB N,

- LIMSUWANC P. Preparation of NIR Reflective Brown Pigment[J]. Procedia Engineering, 2012, 32: 895—901.
- [9] LIANG S T, ZHANG H L, LUO M T, et al. Preparation of Cr₂O₃-based Pigments with High NIR Reflectance via Thermal Decomposition of CrOOH[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, 8: 2646—2652.
- [10] LIDIJA S P, ALES B, BORIS O. The Role of Rheological Properties and Spraying Parameters on the Spectral Selectivity of Thickness Insensitive Spectrally Selective Paint Coatings[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2013, 110(3): 115—125.
- [11] 沈航, 王夏. 多色系彩色反射隔热涂料的涂层设计及颜料选择[J]. 涂料工业, 2015, 45(9): 42—31. SHEN Hang, WANG Xia. Structure Design and Pigment Evaluation of Reflective Thermal Insulation Coatings with Different Colors[J]. Paint & Coatings Industry, 2015, 45(9): 24—31.
- [12] AFEF B H, RHOUMA F I H, DHAHRI J, et al. Effect of the Substitution of Titanium by Chrome on the Structural Dielectric and Optical Properties in Ca_{0.67}La_{0.22}Ti_{1-x}Cr_xO₃ Perovskites[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016,

- 663: 436-443.
- [13] BOMHARD E, LÖSER E, DORNEMANN A, et al. Subchronic Oral Toxicity and Analytical Studies on Nickel Rutile Yellow and Chrome Rutile Yellow with Rats[J]. Toxicology Letters, 1982, 14(3): 189—194.
- [14] JG/T 235—2014, 建筑反射隔热涂料[S]. JG/T 235—2014, Architectural Reflective Thermal Insulation Coating[S].
- [15] HAN A J, YE M Q, LIU L L, et al. Estimating Thermal Performance of Cool Coatings Colored with High Near-infrared Reflective Inorganic Pigments: Iron Doped La₂Mo₂O₇ Compounds[J]. Energy and Buildings, 2014, 84: 698—703
- [16] 张建奇, 方小平. 红外物理[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2004. ZHANG Jian-qi, FANG Xiao-ping. Infrared Physics[M]. Xi'an: Xi'an Electronic Technology University Press, 2004.
- [17] BOHREN C F, HUFFMAN D R. Absroption and Scattering of Light by Small Particles[M]. New York: WileyProfessional Paperback Edition Published, 1998: 64—69.