

〈红外应用〉

深蓝色建筑节能涂层的制备及性能研究

杨光，邓安仲

(中国人民解放军后勤工程学院，重庆 401331)

摘要：为降低夏热冬冷地区建筑能耗，以片状钴蓝为颜料，改性纳米硅溶胶/苯丙复合乳液为基料，制备了深蓝色建筑节能涂层并探究片状钴蓝的掺量对涂层性能的影响。采用 X 射线衍射仪、紫外/可见光/近红外分光光度计、红外辐射率测量仪、精密色差仪和扫描电子显微镜对钴蓝和建筑节能涂层性能进行表征，自制隔热装置测量涂层隔热性能。结果表明：钴蓝的近红外平均反射率为 49.64%；当钴蓝掺量为 15% 时，涂层近红外平均反射率最大，为 21.47%，此时，涂层在 8~14 μm 波段的法向发射率高达 0.96，涂层试板背面平衡温度比空白石棉水泥板低 7.5°C，隔热性能较好。

关键词：建筑节能；钴蓝；反射率；法向发射率；CIE 色度值

中图分类号：TQ637.6 文献标识码：A 文章编号：1001-8891(2017)10-0966-06

Preparation and Properties of Dark Blue Building Energy Saving Coatings

YANG Guang, DENG Anzhong

(Logistic Engineering University of PLA, Chongqing 401331, China)

Abstract: To reduce energy consumption of buildings, dark blue building energy saving coatings were prepared by using flake cobalt blue as pigment and modified silica sol-styrene acrylic emulsion as adhesive. The influence of the cobalt blue on the properties of the coatings were then tested and characterized by using XRD diffraction, ultraviolet/visible/near infrared spectrophotometry, infrared emissivity measurement, and precision chromatic meter techniques. A custom-made infrared lamp to simulate sunlight heating was used to analyze the properties of heat insulation. The results demonstrate that the average near infrared reflectance of cobalt blue is 49.64% and the average near infrared reflectance of the coatings is 21.47% when the content of cobalt blue is 15%. Meanwhile, the normal infrared emissivity of the coatings in the 8-14 μm wave band is as high as 0.96. The equilibrium temperature of the reverse side of the plate coating is 7.5°C lower than that of blank asbestos cement. Thus, the effective heat resistance obtained with this coating is impressive.

Key words: building energy saving, cobalt blue, reflectance, normal infrared emissivity, CIE colorimetric data

0 引言

传统的建筑节能材料如保温砂浆、隔热门窗等，存在施工繁琐和价格较高等缺陷^[1-3]，限制了其节能效果的发挥。建筑节能涂料是一种通过近红外波段高反射和中红外波段高发射来达到节能降温效果的功能涂料^[4]。Santamouris^[5]等认为，节能涂料的近红外反射率较高，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。为此，应用施工

简便、价格合理的建筑节能涂料来缓解能源紧张显得十分必要。

近年来关于建筑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光性、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]制备了具有高近红外反射率的新型颜料，并系统细分了颜料的晶形、晶胞参数、色度值等的变化影响，拓宽了新型颜料的种类；文献[10-11]制备了不同种类和掺量的隔热涂料，测试了

收稿日期：2016-11-29；修订日期：2017-03-20。

作者简介：杨光（1990-），男，硕士研究生，主要研究方向为建筑节能涂层，E-mail：262567429@qq.com。

966

涂层的光学性能，并对制备工艺及涂层结构进行了优化设计。

钴蓝，属复合无机颜料（Complex Inorganic Color Pigment）^[12]，主要用于绘画及塑料领域^[13]，其色相的优异及安全无毒性却鲜有在建筑节能涂料中的应用报道。系统分析了片状钴蓝（简称钴蓝，下同）的基本性能，如物相晶型、紫外/可见光/近红外反射率，不同掺量钴蓝涂层的紫外/可见光/近红外平均反射率、法向发射率及CIE色度值，并探讨影响涂层性能因素的影响机理，初探了钴蓝在建

筑节能涂料中的应用，为制备兼具装饰性和功能性的彩色建筑节能涂层提供一定的指导意义。

1 实验材料与方法

1.1 实验原料与仪器

实验原料：纳米硅溶胶，苯丙乳液，KH560，（片状）钴蓝，成膜助剂，分散剂，润湿剂，增稠剂，消泡剂，多功能助剂；自制的纳米硅溶胶/苯丙复合乳液性能参数如表1所示。

表1 硅溶胶-苯丙复合乳液性能参数

Table 1 Property parameters of silica sol-styrene acrylic nanocomposite emulsion

Solid content /%	T _g /°C	Minimum film forming temperature /°C	average cell diameter/μm	type	pH
45±2	63±1	20	0.2~0.3	阴离子	8

实验仪器如下：多功能分散机：SEM-L-I，上海铮康机电；精密恒温水浴槽：HS-4B，成都仪器；X射线衍射仪：XRD-6100，日本岛津；紫外/可见光/近红外分光光度计：U-4100，日本日立；涂层测厚仪：QNIX-4500，德国尼克斯；精密色差仪：HP-200，上海汉谱光电；长波发射率测量仪：HWF-2，北方驰宏光电；扫描电子显微镜：SN-3700，日本日立。

1.2 建筑节能涂层的制备

纳米硅溶胶/苯丙复合乳液的制备：将计量的纳米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，缓慢滴入计量的硅烷偶联剂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。

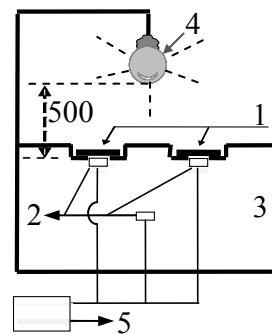
建筑节能涂料的制备：向纳米硅溶胶/苯丙复合乳液中添加称量好的钴蓝，控制多功能分散机的转速为800 r/min，同时加入适量分散剂、润湿剂和多功能助剂，分散30 min，降低多功能分散机转速至300 r/min，加入适量消泡剂和增稠剂，低速分散10 min后过滤，制得涂料。

建筑节能涂层的制备：将铝板通过砂纸十字型打磨、水洗、无水乙醇除油、烘干等步骤处理备用，控制适当的喷涂压力和喷速，保持喷枪与铝板垂直且相距30 cm，在铝板上均匀喷涂涂料；将石棉水泥板通过砂纸轻微打磨除去表面尘土及杂质备用，将涂料均匀刷涂在石棉水泥板表面；铝板基材测量近红外反射率、红外法向发射率、CIE色度值，石棉水泥板基材测量隔热性能，试板均置于室温条件下7 d至完全干燥，干膜厚度为100 μm左右。

1.3 测试与表征

采用X射线衍射仪分析钴蓝的物相晶型；采用紫外/可见光/近红外分光光度计测量钴蓝及涂层的紫外/可见光/近红外反射率；采用红外辐射率测量仪测量涂层在8~14 μm波段的法向发射率；采用涂层测厚仪测量涂层干膜厚度。

参照JG/T 235-2014《建筑反射隔热涂料》^[14]，自制了涂层隔热性能测试装置，如图1所示。采用275 W红外灯模拟太阳光进行照射实验，测试时热电偶每隔0.5 min记录1次样板背面和箱体中心温度，直到温度达到平衡，待样板和装置冷却至室温，交换2块试板的位置再测试1次，保证2次误差不超过0.5℃。以时间为横轴、温度为纵轴做时间-温度变化曲线，分析样板的隔热性能。样板和箱体中心的平衡温度越低，则涂层的隔热效果越好。



1. 石棉水泥涂层板；2. 热电偶探针；
3. 聚苯乙烯隔热泡沫；4. 275 W 红外灯；5. 热电偶

图1 反射隔热性能测试装置示意图

Fig.1 Device of reflective insulation performance testing

2 结果与讨论

2.1 钴蓝性能分析

2.1.1 XRD 分析

测试了钴蓝的 XRD 衍射谱图, 如图 2 所示。由图 2 可知, 钴蓝分别在 31.24° 、 36.80° 、 44.86° 、 49.12° 、 56.14° 、 59.34° 、 65.18° 处存在尖锐的衍射峰, 该颜料为 Al、Co、O 三相掺杂金属氧化物, 主晶相为 $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$, 晶型结构为尖晶石型, 晶型的形成是因为其高温煅烧的制备工艺, 经过高温固相反应后形成了离子掺杂且形成的晶型较为稳定^[15]。通过对 XRD 数据进行计算得到钴蓝的晶胞参数和晶粒尺寸, 结果如表 2 所示。由表 2 可知, 钴蓝的晶粒度约为 38.1 nm。

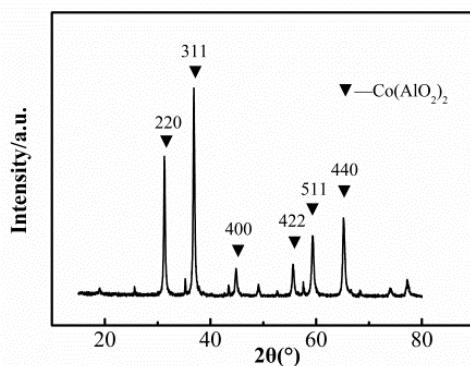


图 2 钴蓝的 XRD 衍射图谱

Fig.2 XRD patterns of cobalt blue

表 2 钴蓝的晶胞参数和晶粒尺寸

Table 2 Calculated unit cell parameters and grain size from data of cobalt blue

Pigments	Cell parameters		Grain size/nm
	a/nm	c/nm	
cobalt blue	8.100	8.093	38.100

2.1.2 反射率分析

图 3 为钴蓝在紫外/可见光/近红外波段 (200~2500 nm) 的反射率曲线。由图 3 可知, 钴蓝的反射率在可见光和近红外波段波动相当大; 在紫外区, 钴蓝的紫外反射率随紫外波长的增大基本呈现出线性增加的趋势; 在可见光区, 钴蓝在波长 436 nm 处和 584 nm 处分别存在较强的反射峰和吸收峰, 原因是钴蓝外观呈现出深蓝色, 在可见光区吸收了较多深蓝色光导致 584 nm 处产生较强的吸收峰; 在近红外区, 钴蓝在 986 nm 和 1912 nm 处产生较强反射峰, 但在 1200~1500 nm 和 2220 nm 左右均存在较强吸收峰。通过对钴蓝紫外/可见光/近红外反射率曲线的分析处理, 得出钴蓝在紫外/可见光/近红外波段的反射率平均值, 如表 3 所示。由表 3 可知, 钴蓝

在紫外和可见光波段平均反射率接近, 都在 33% 以上, 近红外波段平均反射率为 49.64%。

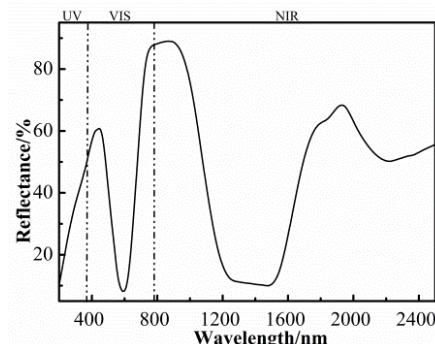


图 3 钴蓝的紫外/可见光/近红外反射曲线

Fig.3 UV/VIS/NIR spectral reflectance curves of cobalt blue

表 3 钴蓝的紫外/可见光/近红外平均反射率

Table 3 UV/VIS/NIR average reflectance of cobalt blue

Pigments	Average reflectance/%		
	UV	VIS	NIR
cobalt blue	33.14	36.60	49.64

2.2 涂层性能分析

2.2.1 反射率分析

测试了不同钴蓝掺量 (10%, 15%, 20%, 25%, 30%) 涂层的紫外/可见光/近红外反射率, 结果如图 4 所示。对比图 3 和图 4 可知, 涂层的光谱反射曲线变化趋势与钴蓝自身反射图谱基本趋于一致, 不同的是, 相比于钴蓝本身, 涂层在紫外波段出现了较为明显的吸收峰, 原因是基料在紫外波段存在吸收所致; 随着钴蓝掺量的增加, 涂层在 920 nm 处左右的吸峰越来越明显; 通过对光谱反射曲线计算处理, 得出涂层的紫外/可见光/近红外平均反射率, 结果如表 4 所示, 由表 4 可知, 随着钴蓝掺量的增加, 涂层的紫外和可见光波段的平均反射率基本不变, 但近红外平均反射率呈现出先增大后减小的趋势, 当钴蓝掺量为 15% 时, 涂层拥有最大近红外平均反射率, 为 21.47%。

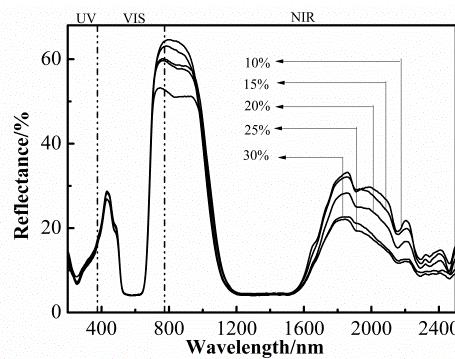


图 4 不同钴蓝掺量涂层的反射率曲线

Fig.4 Reflectance curves of blended pigments coatings

表4 不同钴蓝掺量涂层的平均反射率

Table 4 Average reflectance of coatings with different proportion of blended pigments

Content/%	Average reflectance/%		
	UV	VIS	NIR
10	11.01	22.41	20.93
15	10.56	23.46	21.47
20	11.60	23.39	19.42
25	11.00	23.43	17.87
30	11.74	23.19	17.88

2.2.2 法向发射率分析

物体在8~14 μm波段的红外发射率和测量角度有关,本文以法向发射率作为涂层在8~14 μm波段的红外发射率,探究不同掺量钴蓝对涂层8~14 μm波段的红外发射率影响。测试了不同钴蓝掺量(10%, 15%, 20%, 25%, 30%)涂层在8~14 μm波段的法向发射率,结果如表5所示。由表5可知,不同钴蓝掺量对涂层8~14 μm波段法向发射率影响较小,涂层的法向发射率始终保持在较高水平,不低于0.93,主要是因为涂层中的尖晶石型钴蓝和基料的法向发射率均较高所致;随着钴蓝掺量的增加,涂层在8~14 μm波段的法向发射率略微升高,原因可以归结为钴蓝掺量的增加导致涂层表面粗糙度略微升高,导致法向发射率升高,影响机理模型如图5所示。由图5可知,光线照射在凹凸不平的表面,发生多次反射,涂层就会多次吸收红外线,这就增加了涂层对红外线的吸收,根据基尔霍夫定律和能量守恒定律,对于热平衡条件下,吸收率高的物体必然有高的发射率^[15],即物体的发射率会随着表面粗糙度的升高而升高。

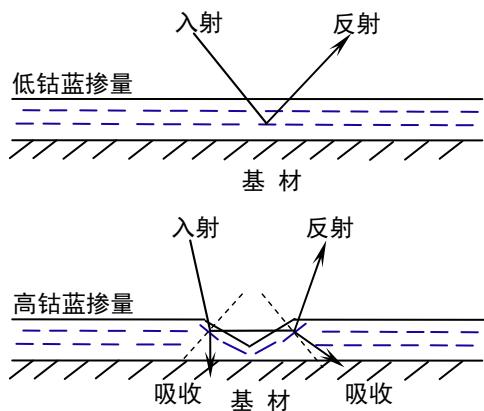


图5 掺量影响发射率的机理模型

Fig.5 Mechanism model of infrared emissivity influenced by content of cobalt blue

根据维恩位移定律,存在以下等式:

$$\lambda_m \times T = b \quad (1)$$

式中: λ_m 为一定温度下绝对黑体的最大辐射值对应的波长; T 为黑体温度; b 为常数。由此可知,当涂层温度介于0℃~50℃之间时,最大辐射值对应的波长就介于8.97~10.6 μm之间,因此以8~14 μm波段作为涂层辐射制冷的大气窗口^[16]。高红外辐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^[17]。

2.2.3 不同钴蓝掺量涂层的红外发射率

Table 5 Infrared emissivity of coatings with different content of cobalt blue

Content/%	10	15	20	25	30
Infrared emissivity	0.96	0.96	0.96	0.97	0.97

2.2.3 CIE 色度值分析

利用精密色差仪测试了不同钴蓝掺量(10%, 15%, 20%, 25%, 30%)涂层的CIE 1976(L^* 、 a^* 、 b^* 、 c^*)色度值,结果列于表6。从表6可以看出,随着钴蓝掺量的增加:涂层的 L^* 呈现出先增加后减小的趋势,表明随着钴蓝掺量的增加,涂层明度先增大后减小,当钴蓝掺量为15%时,涂层的 L^* 最高,为34.50; a^* 逐渐增大,表明钴蓝掺量的增加可以使涂层绿色相变淡,红色相略为加深; c^* 先减小后增加,表明随着钴蓝掺量的增加,涂层色彩饱和度先减小后增加。

2.2.4 SEM 图分析

Table 6 CIE colorimetric data of coatings with different content of cobalt blue

Content/%	Color performance			
	L^*	a^*	b^*	c^*
10	34.67	9.17	-36.65	37.78
15	34.50	9.33	-36.38	37.58
20	32.20	9.40	-36.40	37.58
25	31.27	10.32	-38.57	39.93
30	30.69	11.10	-39.76	41.28

2.2.4 SEM 图分析

将近红外平均反射率最高的涂层(钴蓝掺量为15%)用液氮脆断,进行表面喷金处理,用扫描电子显微镜分别放大2000倍和5000倍,观察涂层断面形貌,结果如图6所示。由图6可知,涂层发生的是韧性断裂,具有较好的柔韧性;涂层中可见纳米级二氧化硅粒子和微米级片状钴蓝粒子均匀分布在涂层中,两种粒子周围吸附了致密的复合乳液,形成了良好的涂层材料;两种粒子与复合乳液间作

用力较大，即使在外力（液氮脆断）作用下，仍未脱离复合乳液，符合涂层材料要求。

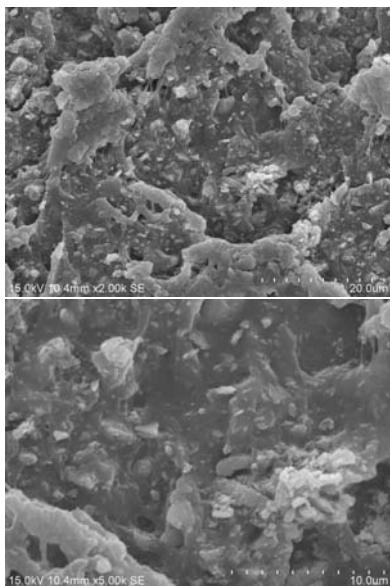


图6 钴蓝掺量 15%涂层断面 SEM 图

Fig.6 SEM pictures of cross section of coating with 15% content of cobalt blue

2.2.5 隔热性能分析

测试了钴蓝掺量 15% 的试板背面 (a) 及空白石棉水泥板背面 (b) 及箱体中心 (c) 的温度，结果如图 7 所示。由图 7 可知，3 种位置均在约 15 min 后达到温度平衡，此时的温度称为平衡温度，其中，空白石棉水泥板平衡温度最高，约为 72.9°C；钴蓝掺量 15% 的试板背面平衡温度及箱体中心平衡温度分别为 65.4°C 和 63.1°C，分别比空白石棉水泥板低 7.5°C 和 9.8°C，具有较好的隔热性能。

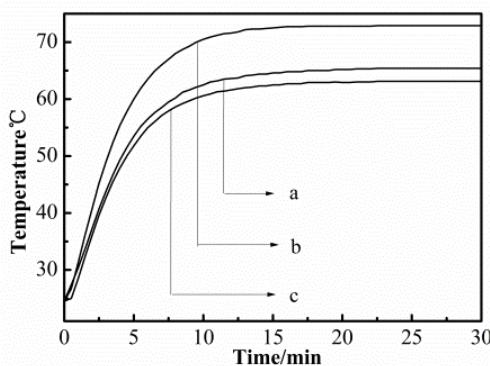


图7 涂层和箱体中心温度温度变化曲线

Fig.7 Change curves of temperature of coatings and center of box

虽然钴蓝掺量 15%涂层的可见光/近红外平均反射率并不高，但从隔热效果来看，钴蓝掺量 15% 涂层的隔热性能较优异，分析其原因是钴蓝掺量 15%涂层在 8~14 μm 波段法向发射率较高，涂层表

现为高辐射散热，仍能弥补较低可见光/近红外平均反射率的缺陷，由此也可以看出，优异的隔热性能和可见光/近红外高平均反射率并无绝对的关联性。

3 结论

钴蓝的晶型结构为尖晶石型，近红外平均反射率为 49.64%；当钴蓝掺量为 15%时，涂层近红外平均反射率最高，为 21.47%；不同钴蓝掺量涂层在 8~14 μm 波段法向发射率始终保持在 0.93 以上，且基本不受钴蓝掺量的影响；当钴蓝掺量为 15%时，涂层试板背面平衡温度比空白石棉水泥板低 7.5°C，箱体中心平衡温度为 63.1°C，隔热性能较好。

参考文献：

- [1] 杨闯. 节能门窗的材料性能、热工计算及模拟研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.
- [2] YANG Chuang. Material properties, thermal calculation and simulation studies of energy-saving windows[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.
- [3] International Energy Agency. Transition to Sustainable Buildings Strategied and Opportunities to 2050[M/OL]. IEA, 2012. <http://dx.doi.org/10.1787/9789264202955-en>.
- [4] LEVINSONA R, AKBARIA H, REILLY J C. Cooler tile roofed buildings with near-infrared-reflective non-white coatings[J]. *Buildings and Environment*, 2007, **42**: 2591-2605.
- [5] 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.
- [6] 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**: 3085-3102.
- [7] 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, LV Jian, SUN Yanli, 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.
- [8] 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 Mingjie. Research on the Solar Reflective and Insulation Coating[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.

- [8] THONGKANLUANGA T, CHIRAKANPHAI S, 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, **25**(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] 贺帆. 钴蓝颜料的合成、表面改性以及蓝色陶瓷墨水的初步配制[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
HE Fan. Synthesis, surface modification of cobalt blue pigment and initial preparation of blue ceramic ink[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [13] 林光强. 无机环保颜料钴蓝在色母粒及塑料中的应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
LIN Guangqiang. Application of Environmental Friendly Inorganic Pigment Cobalt Blue in Plastic and Color Masterbatch[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [14] 中华人民共和国住房和城乡建设部. JG/T 235-2014 建筑反射隔热涂料[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
Housing and urban-rural development of the People's Republic of China. JG/T 235-2014 Architectural reflective thermal insulation coating[S]. Beijing: China standard publishing press, 2014.
- [15] 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 Jianqi, FANG Xiaoping. *Infrared Physics*[M]. Xian: Xian Electronic Technology University press, 2004.
- [16] 王文弟, 徐国跃, 谭淑娟, 等. 光谱选择性散热涂层的制备及性能研究[J]. *红外技术*, 2015, **37**(12): 1063-1067.
WANG Wendi, XU Guoyue, TAN Shujuan, et al. Preparation and properties of solar spectral optical cool coatings[J]. *Infrared Technology*, 2015, **37**(12): 1063-1067.
- [17] ISHIHARA Y, HIRAI T, SAKURAI C, et al. Applications of the particle ordering technique for conductive antireflection films[J]. *Thin Solid Films*, 2002, **411**: 50-55.