

空心玻璃微珠/PS 隔热材料的制备及其性能

季清 倪亚茹 陆春华* 许仲梓

(南京工业大学材料科学与工程学院, 南京 210009)

摘要 采用原位聚合方法制备以聚苯乙烯为基体掺杂一定量中空玻璃微珠的复合材料。采用扫描电子显微镜(SEM),原子力显微镜(AFM),紫外可见分光光度计(UVPC),热导率常数测试仪(TCCT)等对样品材料的形貌,反射率,热导率,吸水率等性能进行表征和分析,研究其隔热机理。结果表明:玻璃微珠在聚苯乙烯基体中分散均匀;添加玻璃微珠后,材料的热导率随着玻璃微珠量的增加呈先下降后上升继而又下降的趋势;材料的反射率有着明显的提高,在可见光波段基本可达 90%以上,且随着玻璃微珠含量的增加总体上是先上升继而趋于平缓;由热导率和反射率的数据说明该材料的隔热机理是阻隔型和反射型的综合作用。

关键词 空心玻璃微珠,聚苯乙烯,原位聚合,热导率,反射率

Preparation and properties of hollow glass microspheres/PS insulation materials

Ji Qing Ni Yaru Lu Chunhua Xu Zhongzi

(College of Materials Science And Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing, 210009)

Abstract Polystyrene(PS) materials doped with a certain amount of hollow glass beads were synthesized by in-situ polymerization. The morphology, reflectivity, thermal conductivity, water absorption of the materials were mainly characterized by scanning electron microscope(SEM), atomic force microscope(AFM), UV-Vis spectrophotometer(UVPC), thermal conductivity constant tester(TCCT) and to study the insulation mechanism. The results showed that the glass beads uniformly dispersed in the polystyrene matrix. After adding glass beads, the thermal conductivity of the materials first decreased and then increased and then had a downward trend again with increased the amount of glass beads. The reflectivity of the materials had a significantly improvement and the reflectivity can basically reach more than 90% at visible wavelengths. With increasing the contents of glass beads, the reflectivity was first increasing and then leveling off. The data of thermal conductivity and reflectivity showed that the insulation mechanism of the materials was combined effects of the barrier and reflection.

Key words hollow glass microsphere, polystyrene, in-situ polymerization, thermal conductivity, reflectivity

随着社会发展的步伐,能源紧缺成为当今世界的一个重大问题,因此节能降耗材料引起了人们越来越多的关注^[1]。其中隔热材料是近些年研究的热点之一,根据隔热机理和隔热方式的不同,一般来讲隔热材料分为阻隔型,反射型和辐射型三类^[2]。阻隔型隔热材料是传统的保温材料,主要通过热传导的阻抗来阻碍热量的传递,导热系数越小的材料其隔热性能越好^[3]。反射型隔热材料通常是针对于波长在 0.4~2.5μm 的可见光和近红外区,在此波长范围内对太阳辐射的反射率越高,隔热效果就会越好^[4-6]。辐射型隔热材料是一种主动隔热方式,将吸收的热量以 8~13.5μm 的远红外线发射出去,与前两种材料相比辐射型隔热的效率更高。

空心玻璃微珠是近年来发展起来的一种用途广泛、性能优异的新型材料,其主要成分是硼硅酸盐,粒度为 10~250nm、壁厚为 1~2nm 的空心球体,是一种兼顾反射型和隔热型的功能填料^[7-11]。陈金伟等以纯丙乳液为基料,高性能空心玻璃微

珠为功能填料制备出低密度外墙用隔热保温涂料^[12]。靳涛等通过将玻璃微珠与膨胀珍珠岩、海泡石、膨胀蛭石等填料做隔热性能对比发现同涂料厚度时,玻璃微珠隔热性最好^[13]。以空心玻璃微珠作为填料的隔热材料屡见不鲜,绝大部分采用熔融共混,乳液聚合等方法,采用原位聚合的并不多见。原位聚合的优势在于使得填充物在聚合物之中分散的更均匀更完善。

本研究采用原位聚合方法,以聚苯乙烯为基体,中空玻璃微珠为填料制备具体较高反射率隔热材料。利用扫描电子显微镜(SEM),原子力显微镜(AFM),紫外可见分光光度计(UVPC),热导率常数测试仪对其隔热性能以及物理力学性能进行探讨。

1 实验部分

1.1 主要原料

基金项目:江苏省自然科学基金(BK2010553);江苏高校优势学科建设工程资助项目(PADP)

作者简介:季清(1989-),女,硕士研究生。

联系人:陆春华,教授。

中空玻璃微珠,密度 $0.34\text{g}/\text{cm}^3$,平均粒径 $30\mu\text{m}$,上海外电国际贸易有限公司;苯乙烯(化学纯),上海凌峰化学试剂有限公司;偶氮二异丁腈(化学纯),上海试四赫维化工有限公司;

1.2 方法

以苯乙烯为基体,偶氮二异丁腈为引发剂,采用原位聚合的方法,制备含不同质量分数玻璃微珠的聚苯乙烯基复合材料,即将苯乙烯单体,引发剂,空心玻璃微珠按一定比例加入三颈瓶中,搅拌棒搅拌混合条件下,水浴加热预聚至体系粘度增大较甘油略大后,倒入相应模具置于烘箱中进一步聚合成型。

1.3 测试分析

采用 JSM-5900 扫描电子显微镜(分辨率: 3nm ;放大倍数: 18×30000 ;加速电压: 15KV)观察刻蚀后样品表面形貌。采用 TPS2500 热导率常数测试仪测试材料的热导率。日本岛津公司 UVPC 分光光度计(UV3101PC)测试材料表面的反射率。cspm5500 扫描探针显微镜测试材料表面粗糙度。

2 结果与讨论

2.1 空心玻璃微珠分散情况

材料表面的微观结构和材料本身的性能有着密切的联系。图 1 为样品表面的 SEM 图。为了更好的看清玻璃微珠在基体中的分布情况,事先采用二甲苯对样品表面进行刻蚀。选择玻璃微珠含量 30%(质量分数)的样品。由图可知经过二甲苯刻蚀 30min 以后,可清楚看见玻璃微珠在聚苯乙烯中的排布情况。因为无机粒子的介入,复合材料表面较为粗糙,当玻璃微珠含量为 30%时,其在样品表面排列基本饱和,玻璃微珠粒径大小不一,平均在 30m 左右,排布较为紧密均匀,几乎没有团聚现象。且从图(a)可以看出,由于受机械搅拌力的影响,玻璃微珠表面有部分破损现象。这些表面的状况和后面所提到的反射率等性质有着一定的关系。

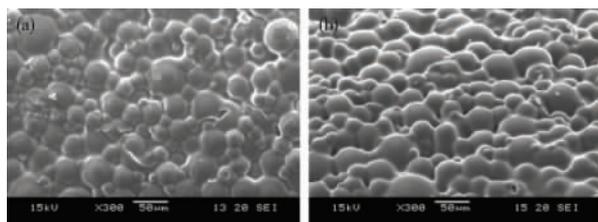


图 1 空心玻璃微珠/聚苯乙烯复合材料刻蚀后的表面扫描电镜图

2.2 漫反射率

材料的反射率是影响其本身隔热性质的重要因素之一。如图 2 所示为不同空心玻璃微珠含量样品的表面漫反射率曲线。图(a)为 200—2600 nm 全波段不同空心玻璃微珠含量的漫反射率曲线,图(b)为选取的几个特定波段下,不同空心玻璃微珠含量样品的漫反射率曲线。从图(a)可以看出全波段下样品漫反射率的大体走势基本一致,在紫外波段和波长为 1100nm , 1700nm , 2200nm 以及 2500nm 处的近红外波段,有明显的吸收峰,其吸收情况随着不同含量各异。由于空心玻璃微珠外表面十分光滑,折光系数高,对比于纯聚苯乙烯样品可以看出掺杂了空心玻璃微珠后反射率有很大幅度的提

升,在可见光波段基本达到 80% 以上,改善效果显著。从图(b)可以看出,同一波长下不同空心玻璃微珠含量的样品漫反射率总体上是随着含量的增加而升高,在玻璃微珠达到一定量后,漫反射率的增加趋于平缓,这是因为随着玻璃微珠含量的不断增加,排列在样品表面的不断密集,当表面的玻璃微珠达到饱和时,样品表面的粗糙度变化不大,相应的其反射率也没有太大变化^[14]。

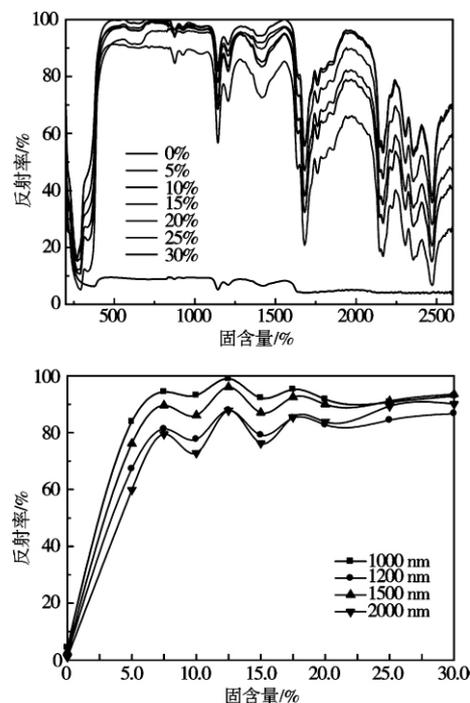


图 2 空心玻璃微珠/聚苯乙烯复合材料的漫反射率曲线

2.3 表面粗糙度

对于材料表面的反射率,从微观角度来讲与其表面形貌状态,粗糙度有着很大的关系。图 3 是纯聚苯乙烯和玻璃微珠含量为 20% 样品的电子力显微镜图。从图中可以看出添加玻璃微珠后,形貌发生明显的变化,纯 PS 的表面相对较平整,而添加玻璃微珠后,可以明显看出表面有球形凸起,而从数据上看,添加玻璃微珠后平均粗糙度由原来的 15.2nm 提高到 717nm ,有了大幅度的飞升,由于漫反射率和物体表面的形貌有很大关系,物理表面越粗糙相应的漫反射率就会越高,所以图 2 中添加玻璃微珠后样品漫反射率有大幅度的提升。

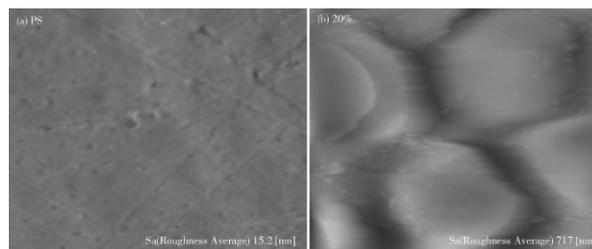


图 3 空心玻璃微珠/聚苯乙烯复合材料表面的原子力显微镜图

2.4 热导率

材料隔热性能的最直接体现就是其热导率大小。图 4 为样品材料的热导率曲线图。如图所示,相对于空白的聚苯乙烯样品,掺杂空心玻璃微珠对材料的热导有明显的降低作用,而且随着玻璃微珠含量的增加,热导率的整体呈下降趋势,当玻璃微珠含量增加到 30% 时,热导率降低 22% 左右。但是在含量 12.5% 至 20% 区间热导率却有升高的趋势,尤其 15% 的点和 7.5% 含量的热导率差不多,究其原因,是和其传热机理及反射率有关。

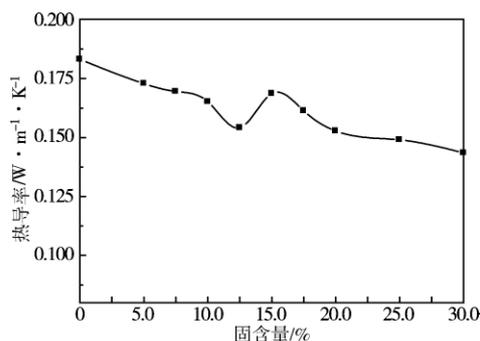


图 4 空心玻璃微珠/聚苯乙烯复合材料的热导率曲线

空心玻璃微珠由于其内部中空的结构大大降低它的导热系数,同时其外壁材料折光系数较高,具有较高的反射率,所以说本实验所合成的空心玻璃微珠/聚苯乙烯复合材料是一种兼顾阻隔型和反射型的隔热材料^[15]。当玻璃微珠含量比较低时,其在整体材料中分散较为稀疏,可以说材料表面并没有很多玻璃微珠排列,此时材料的隔热性能主要体现在阻隔作用上,而随着玻璃微珠的增加,材料中玻璃微珠越来越趋于饱和,其在表面的排列也随之不断紧密,这时反射作用逐渐增大,可以说此刻材料的隔热性能主要由反射起主导作用。从图 2(b) 可看出,在玻璃微珠含量为 15% 附近,反射率是突然降低的,而反射率降低,就意味着被反射掉的能量变少,被吸收的能量变多,从而传递的热量变大,隔热效果变差,体现在热导率上就是相应的热导率增加。而在 10% 含量附近,虽然反射率也有所降低,但是此刻玻璃微珠含量低,低含量下是阻隔机理起主要作用,在此条件下玻璃微珠含量越多,其阻隔作用就越明显,隔热效果就越好,所以热导仍是随着含量增加而降低。此外,15% 含量的热导率同 7.5% 含量的热导率相近,与 12.5% 含量相比变化较大,我认为可能还与空心玻璃微珠破损有关,因为当空心玻璃微珠含量少时,玻璃微珠之间碰撞几率比较小,其破损率也相应较小,随着空心玻璃微珠含量的增加,玻璃微珠之间相碰撞的几率也随之增加,15% 这个点之所以热导率突然有了大幅度提升,很有可能是因为空心玻璃微珠有一定程度上的破损,这样其中空的结构就被破坏,阻隔效应被削减,使得热量更容易传递,而后来随着空心玻璃微珠含量进一步增加,体系的粘度增加,微珠之间的碰撞概率减少,破损率随之变小,所以热导率仍然是降低的。以上碰撞几率与破损率有待于在今后的工作中进一步研究。

3 结论

(1) 采用原位聚合的方法,以聚苯乙烯为基体,掺杂一定

量的空心玻璃微珠,在饱和状态下,玻璃微珠在聚苯乙烯中排列较为紧密均匀,无团聚现象,平均粒径在 30nm 左右。

(2) 掺杂空心玻璃微珠以后,材料的漫反射率有了大幅度的提升,且随着玻璃微珠含量的增加总体成上升趋势继而趋于平缓,其中在可见光波段,漫反射率基本达到 80% 以上。同时通过原子力显微镜图可以看出掺杂玻璃微珠后样品表面平均粗糙度由原来的 15.2 nm 提高到 717 nm。

(3) 材料的热导率大体随着玻璃微珠含量的增加而降低的,最高降低了 22% 左右。但是在 12.5% 到 20% 之间有上升趋势,其原因在于材料本身的隔热机理是由阻隔型和反射型共同作用的结果,当玻璃微珠含量低时,主要是阻隔型机制,随着玻璃微珠含量的增加,反射型机制占主导地位。所以最终的热导率曲线是由阻隔型和反射型两种机制共同作用的结果。此外还可能与空心玻璃微珠的破损程度有关。

参考文献

- [1] 吴国坚,金骏,蔡玉斌. 隔热涂料的研究现状及发展趋势[J]. 建筑节能,2011,39(242):56-58.
- [2] 夏正斌,涂伟萍,杨卓如,陈焕钦. 建筑隔热涂料的研究进展[J]. 精细化工,2001,18(10):599-602.
- [3] 杨震,卿宁. 隔热材料的研究现状及发展[J]. 化工新材料,2011,39(5):21-24.
- [4] 王琳,魏浩,桂泰江. 影响反射隔热涂料隔热效果的因素研究[J]. 现代涂料与涂装,2008,11(12):8-11.
- [5] 于明涛,万隆,刘小磐. 玻璃微珠表面镀膜及其反射隔热性能研究[J]. 表面技术,2007,36(6):45-47.
- [6] 廖翌溢,曾碧榕,陈珉,林苏娟,邓胡军,吴锦添,许一婷,戴李宗. 热反射隔热涂料的制备与隔热性能[J]. 高分子材料科学与工程,2012,28(4):121-124.
- [7] 李军伟. HDPE/空心玻璃微珠复合材料性能研究[J]. 塑料工业,2011,39(7):72-75.
- [8] 王健,郭永奎,高玉坤,葛睿. 空心玻璃微珠/环氧树脂复合材料的性能与应用[J]. 塑料制造,2011,9:52-54.
- [9] 苏建华,任照玉,周建勇,任朝晖. 玻璃微珠/UHMWPE 复合材料的制备及性能[J]. 塑料工业,2003,31(10):16-17.
- [10] 丁雪佳,李亮,余鼎声,张立群,徐日炜. 空心玻璃微珠填充 PP 复合材料的结构与性能研究[J]. 中国塑料,2002,16(12):43-46.
- [11] 靳涛,刘立强. 玻璃微珠在涂料中的隔热性研究[J]. 涂料工业,2008,38(9):15-21.
- [12] 陈金伟,冯建林,许传华,刘亚辉. 高性能空心玻璃微珠在外墙隔热涂料中的研究[J]. 化工新材料,2011,39(4):64-65.
- [13] 靳涛,刘立强,李德华. 玻璃微珠在隔热涂料中的隔热性能研究[J]. 山东科技大学学报,2009,28(1):60-63.
- [14] Xu Jiayou, Zou Zhitao, Xu Gang, Chen Lihua, Miao lei. Effects of hollow glass beads on light-reflecting and heat-insulating properties of coating[J]. Journal Of Materials Science & Engineering,2012,30(3):347-351.
- [15] 李军伟,朱森,吴湘锋. 影响中空玻璃微珠填充 PS 复合材料性能的因素[J]. 合成树脂及塑料,2011,28(2):12-15.

收稿日期:2012-08-14