



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104087077 B

(45)授权公告日 2017.01.25

(21)申请号 201410320421.2

C09D 7/12(2006.01)

(22)申请日 2014.07.04

B01J 13/02(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

审查员 尤文卉

申请公布号 CN 104087077 A

(43)申请公布日 2014.10.08

(73)专利权人 东南大学

地址 211189 江苏省南京市玄武区四牌楼2号

(72)发明人 李敏 刘健鹏

(74)专利代理机构 南京苏高专利商标事务所

(普通合伙) 32204

代理人 柏尚春

(51)Int.Cl.

C09D 125/14(2006.01)

C09D 5/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

基于相变储热的相变储热保温涂料及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种石蜡/SiO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub>相变微胶囊,所述微胶囊中相变物质为石蜡或脂肪酸等有机相变材料,正硅酸四乙酯水解产生的二氧化硅作为相变材料的支撑材料,钛酸四丁酯水解产生的二氧化钛作为反射性能的改性材料。本发明还公开了一种基于相变储热的相变储热保温涂料及其制备方法和应用。本发明制得的石蜡/SiO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub>相变微胶囊是利用使用SiO<sub>2</sub>的优异的机械性能,对石蜡进行包裹,再将TiO<sub>2</sub>沉积在相变微胶囊的表层。这样的复合结构的相变微胶囊既有良好的机械性能又具有优异光学性能。制得的相变储热保温涂料具有优良的储热、保温性能,能有效改善建筑的热舒适性、降低建筑能耗。

1. 一种石蜡/ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 相变微胶囊,其特征在于,所述微胶囊中相变材料为石蜡,正硅酸四乙酯水解产生的二氧化硅作为相变材料的支撑材料,钛酸四丁酯水解产生的二氧化钛作为反射性能的改性材料,所述微胶囊的相变焓为 $83.78\text{J/g}$ ,相变温度为 $28.9^\circ\text{C}$ ,平均粒径为 $11.38\mu\text{m}$ ,导热系数为 $0.2249\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。

2. 权利要求1所述的石蜡/ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 相变微胶囊的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:将正硅酸四乙酯水解形成溶胶,再将在表面活性剂水溶液中超声乳化好的石蜡滴加入溶胶中,再将钛酸四丁酯滴加入溶胶中,再经陈化,无水乙醇、去离子水滤洗,真空干燥后得到石蜡/ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 相变微胶囊。

3. 一种基于相变储热的储热保温涂料,其特征在于,所述储热保温涂料由权利要求1所述的石蜡/ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 相变微胶囊为功能填料、钛白粉、碳酸钙、苯丙乳液、助剂和去离子水为原料制备而成。

4. 根据权利要求3所述的一种基于相变储热的储热保温涂料,其特征在于,所述助剂为分散剂、消泡剂、增稠剂、成膜助剂、羟乙基纤维素和丙二醇。

5. 根据权利要求4所述的一种基于相变储热的储热保温涂料,其特征在于,所述储热保温涂料按重量份数由以下原料制成:石蜡/ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 相变微胶囊:50~100份、丙二醇15~20份、羟乙基纤维素2~5份、分散剂1~2份、钛白粉180~240份、碳酸钙150~200份、苯丙乳液400~600份、消泡剂2~6份、成膜助剂5~10份、增稠剂5~10份、去离子水160~250份。

6. 权利要求5所述的一种基于相变储热的储热保温涂料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1)将丙二醇15~20g、羟乙基纤维素2~5g溶解于40~60g去离子水中,再加入1~3g消泡剂、1~2g分散剂溶解混合得到混合溶液A;

2)在混合溶液A中加入180~240g钛白粉、150~200g碳酸钙,6000~8000转/分钟研磨30~60分钟,检测细度小于40微米,得到颜填料浆体;

3)将50~100g权利要求1所述的石蜡/ $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ 相变微胶囊分散在100~150g去离子水中,得到相变微胶囊浆体;

4)将颜填料浆体、相变微胶囊浆体、400~600g苯丙乳液、1~3g消泡剂混合,500~1000转/分钟搅拌10~40分钟得到混合溶液B;

5)在混合溶液B中加入20~40g去离子水、5~10g成膜助剂、5~10g增稠剂,500~1000转/分钟搅拌10~30分钟、过滤、装罐密封,得到相变的储热保温涂料。

7. 权利要求5所述的一种基于相变储热的储热保温涂料在制备定型复合相变材料方面的应用。

## 基于相变储热的相变储热保温涂料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于墙体保温涂料、相变储热材料领域,特别涉及基于相变储热的相变储热保温涂料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 能源日益短缺是一个全球性问题,能源问题引发了许多经济和社会问题。如何高效、可循环的使用能源,开发和使用低品位能源成为急需解决的课题。世界各国都将发展新能源技术作为未来发展的核心内容。我国目前已经进入全面建设小康社会的新的发展时期,解决人口、资源、环境与工业化、城镇化、经济快速增长的矛盾刻不容缓。“十二五”规划明确指出:推动能源生产和利用方式变革,调整优化能源结构,构建安全、稳定、经济、清洁的现代能源产业体系,对于保障我国经济社会可持续发展具有重要战略意义。

[0003] 目前国家对建筑节能也已经提出了较为严格的要求,因此开发新型的建筑节能产品成为研究的热点。技术因为可以解决能源供求在时间和空间上的不匹配矛盾,是提高能源使用率、缓解能源问题的有效手段。在众多的能源储存技术中,相变因其储存能量大、密度高、相变过程中温度恒定等诸多优点而受到了广泛的关注和研究。

[0004] 将相变材料应用于建筑物的围护结构,为建筑节能提供了新的途径,把相变储热材料以不同形式加入到建筑材料中构成相变墙体是目前国内外研究的热点。将相变材料掺入到现有的建筑材料中,制成墙体、地板、天花板等建筑结构,具有良好的储热性能。使用相变材料作为建筑的围护结构,不仅可以大大增强围护结构的隔热功能,提高能源的利用率,而且还具备以下特点:降低建筑物室内和室外之间的热流波动幅度,延迟作用时间,从而降低建筑物供暖、空调系统的设计负荷,节约能源;提高墙体的储热能力,减少建筑物负荷和温度波动,改善室内环境舒适度。

[0005] 将各种相变材料,复合相变材料应用在混凝土墙体、涂料、地暖等建筑领域中的报道越来越多。但是将相变材料与墙体保温涂料结起来的研究却较为少见。

[0006] 中国专利CN101139472A介绍了一种相变储能复合涂料,其采用孔石墨微粉为相变材料的载体,因为石墨具有较高的导热系数,可以明显提高相变复合材料的导热能力。但此涂料为黑色,在建筑中一般不能作为面层使用。中国专利CN102190932A介绍了一种复合相变储能建筑涂料,其使用膨胀珍珠岩为相变材料的载体,采用真空吸附法将有机相变材料吸附入膨胀珍珠岩的多孔结构中,其存在对有机相变材料吸附不够紧密,在多次循环后容易泄露的问题。中国专利CN102391770A使用三聚氰胺-脲醛树脂作为相变材料的载体,通过原位聚合法合成相变微胶囊,并将这种相变微胶囊加入涂料中制得相变节能涂料,因其使用聚合物作为相变材料的包裹体,存在相变微胶囊导热系数不高,储放热速率慢的缺点。

### 发明内容

[0007] 发明目的:针对现有技术的问题,本发明所要解决的第一个技术问题是提供了一种石蜡/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>相变微胶囊。本发明所要解决的第二个技术问题是提供了上述的石蜡/

SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>相变微胶囊的制备方法。本发明所要解决的第三个技术问题是提供了一种基于相变储热的储热保温涂料。本发明所要解决的第四个技术问题是提供了一种基于相变储热的储热保温涂料的制备方法。本发明所要解决的第五个技术问题是提供了一种基于相变储热的储热保温涂料在制备定型复合相变材料方面的应用。

[0008] 本发明使用SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>复合氧化物作为相变材料的载体,二氧化硅作为包裹的主要结构其导热、包裹力学强度和热耐久性均较高,二氧化钛作为表层的改性物质,提供了较高的反射率,使得石蜡/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>相变微胶囊整体性能平衡。本发明的涂料具有优良的储热与保温性能,改善建筑的热舒适性,降低建筑能耗。采用石蜡/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>相变微胶囊为功能填料,苯丙乳液为基料,钛白粉、碳酸钙为填料,加上各种助剂、水制备的具有相变储热功能的涂料材料。

[0009] 技术方案:为了解决上述技术问题,本发明提供了一种石蜡/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>相变微胶囊,所述微胶囊中相变材料为石蜡或脂肪酸,正硅酸四乙酯水解产生的二氧化硅作为相变材料的支撑材料,钛酸四丁酯水解产生的二氧化钛作为反射性能的改性材料。

[0010] 其中,上述微胶囊的相变焓为83.78J/g,相变温度为28.9℃,平均粒径为11.38μm,导热系数为0.2249W/(m·K)。

[0011] 上述的石蜡/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>相变微胶囊的制备方法,包括以下步骤:将正硅酸四乙酯水解形成溶胶,再将在表面活性剂水溶液中超声乳化好的石蜡滴加入溶胶中,再将钛酸四丁酯滴加入溶胶中,再经陈化,无水乙醇、去离子水滤洗,真空干燥后得到石蜡/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>相变微胶囊。

[0012] 一种基于相变储热的储热保温涂料,所述储热保温涂料由上述的石蜡/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>相变微胶囊为功能填料、钛白粉、碳酸钙、苯丙乳液、助剂和去离子水为原料制备而成。

[0013] 其中,上述助剂为分散剂、消泡剂、增稠剂、成膜助剂、羟乙基纤维素和丙二醇。

[0014] 其中,上述储热保温涂料按重量份数由以下原料制成:石蜡/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>相变微胶囊:50~100份、丙二醇15~20份、羟乙基纤维素2~5份、分散剂1~2份,钛白粉180~240份、碳酸钙150~200份、苯丙乳液400~600份、消泡剂2~6份、成膜助剂5~10份、增稠剂5~10份、去离子水160~250份。

[0015] 本发明的基料为苯丙乳液;填料为四川龙蟒钛业有限公司的钛白粉,广福建材集团的碳酸钙;分散剂为海川新材料有限公司的聚羧酸钠盐5040、5027、3275;消泡剂为矿物油基消泡剂、高粘消泡剂;增稠剂选择陶氏化学的增稠剂TT935、RM-8W、CP-102;成膜助剂为伊士曼化工的texanol酯醇十二、十二碳醇酯、丙二醇苯醚。

[0016] 一种基于相变储热的储热保温涂料的制备方法,包括以下步骤:

[0017] 1)将丙二醇15~20g、羟乙基纤维素2~5g溶解于40~60g去离子水中,再加入1~3g消泡剂、1~2g分散剂溶解混合得到混合溶液A;

[0018] 2)在混合溶液A中加入180~240g钛白粉、150~200g碳酸钙,6000~8000转/分钟研磨30~60分钟,检测细度小于40微米以下,得到颜填料浆体;

[0019] 3)将50~100g权利要求1所述的石蜡/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>相变微胶囊分散在100~150g去离子水中,得到相变微胶囊浆体;

[0020] 4)将颜填料浆体、相变微胶囊浆体、400~600g苯丙乳液、1~3g消泡剂混合,500~1000转/分钟搅拌10~40分钟得到混合溶液B;

[0021] 5)在混合溶液B中加入20~40g去离子水、5~10g成膜助剂、5~10g增稠剂,500~1000转/分钟搅拌10~30分钟、过滤、装罐密封,得到相变的储热保温涂料。

[0022] 上述的一种基于相变储热的储热保温涂料在制备定型复合相变材料方面的应用。

[0023] 有益效果:本发明相对于现有技术,具有以下优点:本发明制得的石蜡/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>相变微胶囊是利用使用SiO<sub>2</sub>的优异的机械性能,对石蜡进行包裹,再将TiO<sub>2</sub>沉积在相变微胶囊的表层,因为TiO<sub>2</sub>是常用的增加涂料反射率的颜填料,反射率在各种颜料中较高。这样的复合结构的相变微胶囊既有良好的机械性能又具有优异光学性能。制得的相变储热保温涂料具有优良的储热、保温性能,能有效改善建筑的热舒适性、降低建筑能耗。

### 具体实施方式

[0024] 下面结合具体实施例,进一步阐明本发明,但本发明不限于此。

[0025] 实施例1:

[0026] 在三口烧瓶加入20g二次去离子水,用盐酸将pH调制至2,加入10ml乙醇,10.4g正硅酸四乙酯,60℃下搅拌反应,形成溶胶。将石蜡10g溶解于100ml去离子水中,加入石蜡质量1%的十二烷基硫酸钠,超声震荡乳化,得到乳白色乳液。将乳液逐滴加入二氧化硅溶胶中。滴加完成后继续搅拌反应。待液体冷却后放入0℃恒温槽中,搅拌并滴加17g钛酸四丁酯和40ml乙醇,搅拌,得到凝胶。在室温密闭陈化后,用酒精、去离子水滤洗。真空干燥后,得到石蜡/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>相变微胶囊,命名为PCM1。

[0027] 将丙二醇15g、羟乙基纤维素2g溶解于40g去离子水中,再加入2g矿物油基消泡剂、1.5g聚羧酸钠盐5040溶解混合。加入180g钛白粉、150g碳酸钙,8000转/分钟研磨30分钟,得到颜填料浆体。将50g相变微胶囊PCM1分散在100g去离子水中,得到相变微胶囊浆体。将颜填料浆体、相变微胶囊浆体、400g苯丙乳液、1g矿物油基消泡剂混合,500转/分钟搅拌40分钟。加入40g去离子水、5g伊士曼化工的texano1酯醇十二和用去离子水1:1稀释的5g增稠剂TT935,500转/分钟搅拌30分钟、过滤、装罐密封。得到相变储热保温涂料1。

[0028] 实施例2:

[0029] 在三口烧瓶加入20g二次去离子水,用盐酸将pH调制至2,加入10ml乙醇,10.4g正硅酸四乙酯,60℃下搅拌反应,形成溶胶。将石蜡20g溶解于100ml去离子水中,加入石蜡质量1%的十二烷基硫酸钠,超声震荡乳化,得到乳白色乳液。将乳液逐滴加入二氧化硅溶胶中。滴加完成后继续搅拌反应。待液体冷却后放入0℃恒温槽中,搅拌并滴加17g钛酸四丁酯和40ml乙醇,搅拌,得到凝胶。在室温密闭陈化后,用酒精、去离子水滤洗。真空干燥后,得到石蜡/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>相变微胶囊,命名为PCM2。

[0030] 将丙二醇20g、羟乙基纤维素5g溶解于60g去离子水中,再加入3g高粘消泡剂、2g海川新材料有限公司的聚羧酸钠盐5027溶解混合。加入240g钛白粉、200g碳酸钙,6000转/分钟研磨60分钟,得到颜填料浆体。将100g相变微胶囊PCM2分散在150g去离子水中,得到相变微胶囊浆体。将颜填料浆体、相变微胶囊浆体、600g苯丙乳液、3g高粘消泡剂混合,1000转/分钟搅拌10分钟。加入20g去离子水、10g十二碳醇酯和用去离子水1:1稀释的10g RM-8W,1000转/分钟搅拌30分钟、过滤、装罐密封。得到相变储热保温涂料2。

[0031] 实施例3:

[0032] 在三口烧瓶加入20g二次去离子水,用盐酸将pH调制至2,加入10ml乙醇,10.4g正

硅酸四乙酯,60℃下搅拌反应,形成溶胶。将石蜡15g溶解于100ml去离子水中,加入石蜡质量1%的十二烷基硫酸钠,超声震荡乳化,得到乳白色乳液。将乳液逐滴加入溶胶中,滴加完成后继续搅拌反应。待液体冷却后放入0℃恒温槽中,搅拌并滴加17g钛酸四丁酯和40ml乙醇,搅拌,得到凝胶。在室温密闭陈化后,用酒精、去离子水滤洗。真空干燥后,得到石蜡/SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>相变微胶囊,命名为PCM3。

[0033] 将丙二醇17g、羟乙基纤维素3g溶解于50g去离子水中,再加入2.5g消泡剂、1g海川新材料有限公司的聚羧酸钠盐3275溶解混合。加入210g钛白粉、175g碳酸钙,7000转/分钟研磨60分钟,得到颜填料浆体。将75g相变微胶囊PCM3分散在125g去离子水中,得到相变微胶囊浆体。将颜填料浆体、相变微胶囊浆体、500g苯丙乳液、2g矿物油基消泡剂混合,750转/分钟搅拌25分钟。加入30g去离子水、7.5g丙二醇苯醚和用去离子水1:1稀释的7.5g陶氏化学的增稠剂CP-102,750转/分钟搅拌20分钟、过滤、装罐密封。得到相变储热保温涂料3。

[0034] 表.1PCM1、PCM2的热性能参数

[0035]

样品	相变焓 (J/g)	相变温度 (℃)	包裹率 (%)	导热系数 W/(m·K)
PCM1	62.61	28.5	27.08	0.2490
PCM2	93.73	29.0	43.22	0.2032
PCM3	83.78	28.9	35.55	0.2249

[0036] 表2相变保温涂料的各项性能

[0037]

项目	合格品	优等品	相变涂料1	相变涂料2	相变涂料3
容器中状态	无硬块,搅拌后呈均匀状态	无硬块,搅拌后呈均匀状态	均匀、无硬块	均匀、无硬块	均匀、无硬块
施工性	刷涂二道无障碍	刷涂二道无障碍	正常	正常	正常
低温稳定性(3次循环)	不变质	不变质	无硬块、凝聚	无硬块、凝聚	无硬块、凝聚
涂膜外观	正常	正常	均匀、无气孔	均匀、少量气孔	均匀、少量气孔
干燥时间(表干)/h	≤2	≤2	1.5	1.5	1.5
对比率	≥0.90	≥0.95	0.95	0.95	0.95
耐碱性(24h)	无异常	无异常	无起泡、掉粉	无起泡、掉粉	无起泡、掉粉
耐洗刷性/次	≥300	≥5000	5000次无底材露出	4657次无底材露出	5000次无底材露出
隔热温差(℃)	≥10	≥10	14.6	15.8	15.2

[0038]

[0039] 上述的对实例的描述是为了便于该技术领域的普通技术人员能理解和应用本发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实例做出各种修改,并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不经创造性的劳动。因此,本发明不限于这里的实施例,本领域技术人员根据本发明的揭示,对于本发明做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。