

隔热疏水功能涂料研究进展

段真利, 陈景华, 林旻

(上海理工大学, 上海, 200093)

摘要: **目的** 归纳隔热疏水涂料的功能实现方法, 分析疏水隔热功能涂料在包装中的潜在的应用价值, 为新型多功能涂料的制备及其在纸包装领域的应用提供参考和借鉴。**方法** 梳理并归纳阻隔型、反射型、辐射型等3种类型隔热涂料的工作原理及实现方式, 系统介绍几种常见的疏水表面形成机理模型以及制备方法, 综述疏水隔热功能涂料的应用研究进展。**结果** 涂料的制备以及涂布技术已经成熟, 疏水隔热功能涂料可涂布于瓦楞纸箱、白卡纸等表面用于食品保温包装。**结论** 将隔热疏水功能涂料用于纸包装箱, 用来保护温敏食品品质和节约冷链运输成本, 具有巨大的潜力和广阔的发展前景。

关键词: 疏水; 隔热; 功能涂料

中图分类号: TS959.9 文献标识码: A 文章编号: 1001-3563(2023)01-0033-12

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.01.005

Research Progress of Hydrophobic Functional Coatings

DUAN Zhen-li, CHEN Jing-hua, LIN Min

(University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

ABSTRACT: The work aims to summarize the functional realization methods of thermal insulation hydrophobic coatings, and analyze the potential application value of hydrophobic thermal insulation functional coatings in packaging, so as to provide reference for preparation of new multifunctional coatings and their application in paper packaging. The working principles and realization methods of three types of thermal insulation coatings, namely barrier type, reflective type and radiation type, were sorted out and summarized. Several common hydrophobic surface formation mechanism models and preparation methods were systematically introduced. The research progress on application of hydrophobic thermal insulation functional coatings was reviewed. The preparation and coating technology of coatings was matured. The hydrophobic thermal insulation functional coatings could be coated on corrugated boxes, white cardboard and other surfaces for thermal insulation packaging of food. The application of hydrophobic thermal insulation functional coatings to paper packaging boxes to protect the quality of temperature-sensitive food and save the cost of cold chain transportation has great potential and broad development prospects.

KEY WORDS: hydrophobic; thermal insulation; functional coatings

作为全球生鲜农产品生产、消费和贸易大国,我国冷库储存量只满足生鲜产品不到20%的需求,果蔬、肉类、水产品等生鲜类产品冷藏运输率仅为35%、57%、69%,远低于西方发达国家90%的水平,且这些国家在配送环节损耗率普遍低于5%,由于储存、

运输、配送等环节的温控不当,使得我国生鲜类农产品的产后损耗率高达30%~40%,远超发达国家^[1]。

针对以上问题,若从商品出库全程采用冷藏车进行点对点配送,不仅会增加能耗,还会增加巨大的运输成本,而采用普通配送方式则会出现冷链脱节现

收稿日期: 2022-09-13

作者简介: 段真利(1997—),女,上海理工大学硕士生,主攻隔热疏水包装材料、功能包装涂料。

通信作者: 陈景华(1970—),女,博士,上海理工大学副教授,主要研究方向为印刷包装材料。

象,导致产品温度出现较大变化,由此造成的经济损失比没有冷链更大,因此有效的隔热包装箱是解决此类问题的关键^[2]。目前常用的保温包装箱多为发泡聚乙烯(EPE)、发泡聚丙烯(EPP)、发泡聚苯乙烯(EPS)以及铝箔复合泡沫塑料箱体,此类箱体虽可防水隔热,但其存在降解困难、回收困难等问题,不符合现代绿色包装的理念。隔热疏水涂料作为一种新型功能涂料,具有防水隔热、适应性强、不受基体材料限制、涂层具有良好强度和韧性等诸多优点^[3],因此,通过对纸包装箱涂刷隔热疏水涂料替代物流运输以及家庭配送环节所用的泡沫塑料类保温箱,不仅具有环保性、低成本性,还可保持食品的温度,这对包装行业具有重要意义。

目前针对隔热疏水涂料的研究及应用多集中于建筑领域^[4-12](如内外墙防护、玻璃房隔热等)、化工工业领域(高温管道、储油罐、输油管道、高温机械设备等)、纺织领域^[13-19]等,而针对包装领域^[20-23]的应用研究较少。隔热疏水包装对降低冷链物流运输的能源消耗、保障食品品质、提升消费者体验感、降低白色污染等方面具有重要的意义。综上所述,梳理和归纳现有隔热疏水功能性涂料的制备方法可为以后加入新材料(如抗菌剂、阻燃剂等)制备多种功能协同作用的新一代功能型涂料的研发提供理论参考。同时,通过总结现有隔热疏水涂料的研究进程,有助于把握隔热疏水功能涂料的发展动态,为其在包装领域的应用研究奠定基础。文中从涂料隔热性能、疏水性能的制备方法出发,综述目前隔热疏水涂料在日常生活中的应用研究现状,以期隔热疏水涂料在包装领域的应用研究提供借鉴。

1 隔热涂料分类及制备方法

照射到物体表面上的光可能被吸收、反射或透过,为降低基体温度,隔热涂料针对上述3种传热途径进行相应的设计,主要分为阻隔、反射、辐射以及结合3种隔热机理的复合型隔热涂料^[4]。

1.1 阻隔型隔热涂料

阻隔型隔热涂料通常是采取在涂料中添加发泡剂引入空气或者添加具有中空结构的隔热填料等方法来降低涂层的热传导,被动隔断热量传递,其涂层隔热原理见图1。

由于添加发泡剂获得的孔结构较脆弱且由于孔隙率过高容易吸水,涂层使用寿命并不理想,因此,目前常用的是将成膜树脂与具有多孔结构和低导热系数的隔热填料共混的方法制备隔热涂料,此方法形成的涂层较为致密,既能隔热保温也能尽可能降低疏松结构对涂层防腐防水的负面影响。热量在涂层内部传导过程见图2,根据傅里叶定律可得式(1)。

$$Q = \frac{\lambda}{b} \cdot S \cdot (T_1 - T_2) = \frac{T_1 - T_2}{\frac{b}{\lambda S}} \quad (1)$$

式中: T_1 和 T_2 表示涂层内外两侧温度; S 为涂层横截面积; b 为涂层厚度; Q 为涂层导热速率; λ_s 为涂层导热系数; $R=b/\lambda_s$ 为涂层热阻。由式(1)可知涂料导热系数越低、涂层厚度越厚,涂层的导热速率就越低。因此,在涂料中加入低导热系数的隔热填料(见表1)以及增加涂刷厚度均能有效增加涂层的隔热效果。

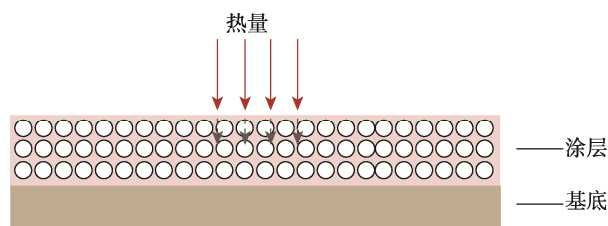


图1 阻隔型涂层隔热机理示意图
Fig.1 Schematic diagram for thermal insulation mechanism of barrier type coating

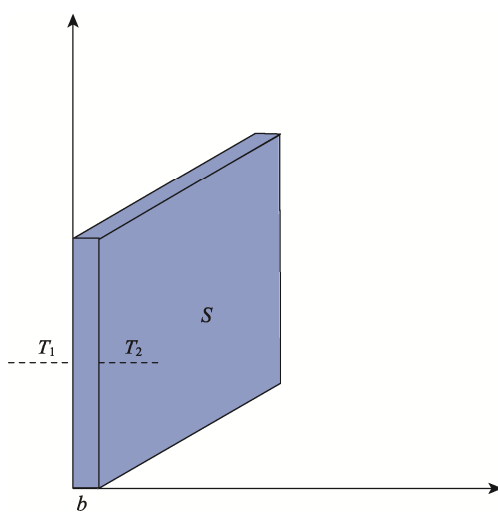


图2 阻隔型隔热涂料热传导示意图
Fig.2 Schematic diagram for heat conduction of barrier type thermal insulation coating

表1 几种常见的阻隔型隔热填料的热导率
Tab.1 Thermal conductivity of several common barrier type thermal insulation fillers

类别	导热系数/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)
SiO ₂ 气凝胶	0.012 ~ 0.02
有机气凝胶	0.013 ~ 0.02
海泡石	0.042 ~ 0.058
膨胀珍珠岩	0.048 ~ 0.052
膨胀蛭石	0.069 ~ 0.073
空心微珠	0.03 ~ 0.1

众多学者^[6-9]制备了添加阻隔型隔热填料的涂料, 并对其隔热效果进行了论证。其中陈中华等^[7]利用单因素分析法对比研究了不同成膜乳液、隔热填料、涂料用量对涂层导热系数的影响。发现成膜乳液的导热系数对涂层整体隔热影响不大, 涂层主要就是隔热填料起作用, 当涂层厚度为 2 mm, SiO₂ 气凝胶添加量为 3% 时涂层隔热效果最好, 涂层导热系数低至 0.061 W/(m·K), 这主要是由于 SiO₂ 气凝胶具有纳米级孔隙结构, 且孔隙率高达 80%~99.8%, 使其具有极低的导热系数, 其添加量越多、涂层越厚整体隔热效果越好。此类隔热涂料与现有的泡沫塑料隔热包装箱(如 EPE、EPP、EPS 等)的隔热原理类似, 都是利用中空泡孔结构来隔绝热量, 因此绿色环保的阻隔型隔热涂料可成为泡沫塑料箱的有益替代品, 用于解决塑料泡沫降解难的问题。

1.2 反射型隔热涂料

反射型隔热涂料主要是针对可见光及近红外区段内的能量起作用, 靠添加具有高反射率、高孔隙率、低导热系数的功能填料, 在涂层内部构建封闭的孔隙结构, 促使进入涂层内部的热量发生二次反射和散射, 从而减少涂层以及基体对热量的吸收, 实现隔热。此类隔热涂料作用机理见图 3。

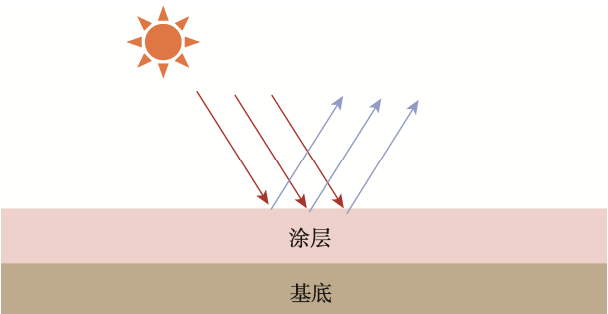


图 3 反射型涂层隔热机理示意图
Fig.3 Schematic diagram for thermal insulation mechanism of reflective coating

众多研究者^[10-12]研究了含有反射功能填料的隔热涂料, Lu 等^[12]以金红石型 TiO₂、煅烧高岭土、沉淀硫酸钡和中空玻璃微珠为功能填料, 制备出了具有高反射率、高耐候性和高耐染色性的水基彩色热反射隔热涂料。涂料中金红石型 TiO₂ 与中空玻璃微珠两者协同作用, 共同影响涂层的隔热性能。不同粒径的中空玻璃微珠交错紧密排列形成真空层, 大大增强了金红石型 TiO₂ 涂层对于光辐射热的反射和阻隔作用。反射型涂层对光的反射能力由多因素共同决定, 如填料折射率、粒径、形状、用量以及涂层厚度等。一般涂层的颜色越浅, 其反射太阳光的能力越强。表 2 中比较了几种常见反射填料的折射率, 使用时根据实际情况选择性添加。

表 2 常用反射填料的折射率
Tab.2 Refractive index of commonly used reflective fillers

类型	折射率 <i>n</i>
金红石型 TiO ₂	2.72
锐钛型 TiO ₂	2.45
CoO	2.40
ZnS	2.37
ZnO	2.20
锌钡白	1.84
Al ₂ O ₃	1.70
滑石粉	1.59
中空玻璃微珠	1.55
SiO ₂	1.54

1.3 辐射型隔热涂料

辐射型隔热涂料主要是利用涂料中添加的具有高辐射率材料的物理特性, 将涂层和基体吸收的热量经过辐射以一定波长射入空气中, 从而降低热量在基体表面的储存, 实现隔热(如图 4 所示)。红外辐射率的材料主要通过一些具有反型尖晶石结构的过渡金属氧化物、碳化物、氮化物、硼化物和硅化物等复配得到, 如 SiC、CuO、MnO₂ 和 Fe₂O₃ 等均具有较高的辐射率^[24]。由于辐射型隔热涂料能主动降低材料内部热传递, 因此其隔热效果要优于反射型隔热涂料, 但高辐射率材料的制备过程复杂且成本较高, 所以此类涂料在建筑、纺织、包装等日常领域使用较少, 目前主要应用于高温领域。

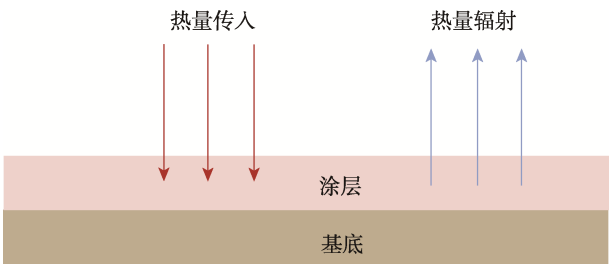


图 4 辐射型图层隔热机理示意图
Fig.4 Schematic diagram for thermal insulation mechanism of radiation coating

制备具有高红外辐射能力的隔热填料是辐射型隔热保温涂料的关键技术, 也是未来主要的研究方向, 许多研究人员^[25-27]制备了具有热辐射功能的涂料。Termkleebbuppa 等^[27]采用溶胶-凝胶法将 Cu(II) 离子掺杂到 ZnO 中合成了一种新型的热反射 CZO 纳米材料, 并将其应用在玻璃衬底上。发现掺铜 15% 的 ZnO 对红外辐射的绝缘性最好, 热源一侧玻璃衬底表面温度(*t*₂)为 85.5 °C, 另一侧温度(*t*₃)为 50.6 °C,

两侧温差可达 34.9 °C (冷却 59%) (图 5), 溶胶-凝胶法合成的 CZO 具有良好的性能。

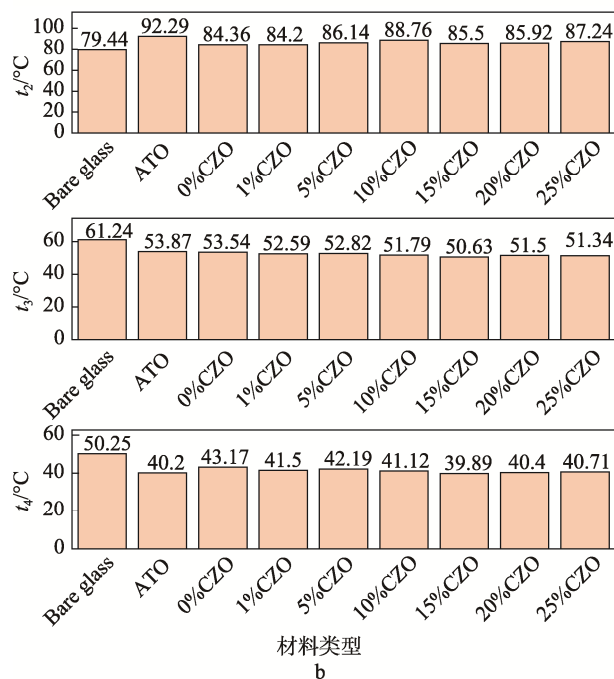
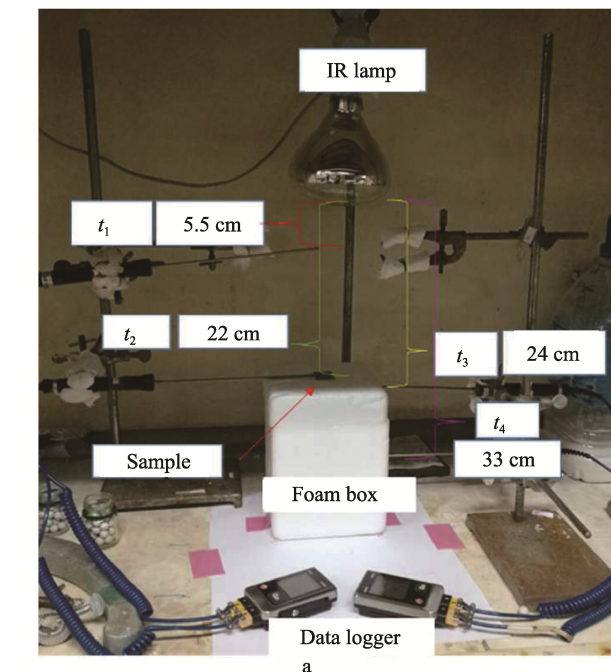


图 5 t_2 、 t_3 、 t_4 下的平均温度图^[27]

(光源平均温度为 70 °C)

Fig.5 Average temperature graph of t_2 , t_3 and t_4 ^[27]
(average temperature of the light source is 70 °C)

1.4 复合型隔热涂料

随着生活质量的提高, 单独一种作用机理的隔热涂料难以满足人们高质量的需求, 因此研发具有复合功能的高质量隔热保温涂料成为一种趋势。单独的 3 种隔热机理的涂料各有优缺点, 而复合型隔热涂料可在同一体系中包含以上 2~3 种隔热机理, 可更好地

减少基体表面涂层对热量的吸收和累积。3 种类型的隔热机理协同作用、优势互补, 在热量传递各个环节进行合理有效的分工, 从而更好地实现隔热 (如图 6 所示)。许多学者^[28-30]研究了复合型隔热涂料, 郭艳秋等^[30]以纳米 TiO_2 为反射隔热层, ZrO_2 为辐射隔热功能层, FEVE 氟碳树脂为基体制备了反射辐射复合隔热涂层。发现顶层涂布质量分数为 25% 的 TiO_2 , 底层涂布质量分数 25% 的 ZrO_2 , 制备的复合涂层隔热降温效果最好, 温差为 25.3 °C, 此时复合涂层的半球发射率为 0.93。反射层、辐射层双层协同作用, 赋予涂层更显著的隔热效果。

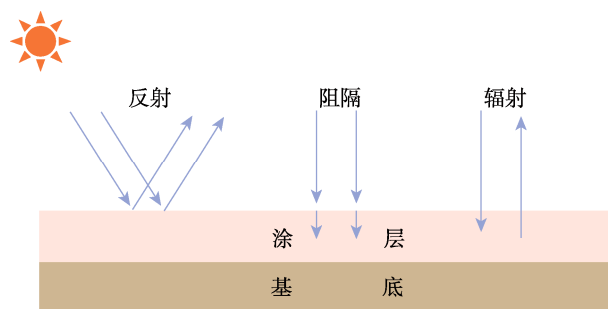


图 6 隔热机理示意图

Fig.6 Schematic diagram of thermal insulation mechanism

2 疏水表面的理论模型及制备方法

人们对于包装纸、纸箱功能性的要求促使疏水纸质材料成为研究热点, 其可被用于防水包装、油水分离、防腐等各个领域。人们对于疏水表面的研究源于自然界中的疏水现象, 如“荷叶效应”, 类似的还有水稻叶、玫瑰花瓣等, 见图 7。

2.1 疏水表面的理论模型

固体表面在固液接触过程中会被润湿, 按照润湿的程度及润湿的优良可将润湿行为区分为沾湿、浸湿、铺展 3 种。Young's 方程^[31]、Wenzel 模型^[32]、Cassie 模型^[33]等可用来解释润湿现象。Young's 方程描述的是液体对成分均一且固体表面完全光滑的理想表面的润湿现象, 见图 8a^[31]。Wenzel 模型是假设固体表面能被液体完全润湿, 并渗透到粗糙结构的孔隙中, 见图 8b。Wenzel 模型下可以通过增加基材粗糙度 (γ) 值来增加材料的亲水性或疏水性。Cassie 模型认为液滴只能润湿突出部分的粗糙结构并与凹槽和固体表面间储存的空气接触^[34], 见图 8c。Cassie-Baxter 模型下, 只表现出随材料 γ 值增加, 材料表面疏水性增强^[35], 因此 Cassie-Baxter 模型一般被用于解释超疏水现象。Wenzel 和 Cassie 并非完全对立, 2 种状态在一定条件下可以相互转换^[36-38], 在状态转变过程中, 若粗糙结构凹槽被部分润湿则呈现一种新的混合状态, 见图 8d。



图 7 自然界中的疏水现象
Fig.7 Hydrophobic phenomena in nature

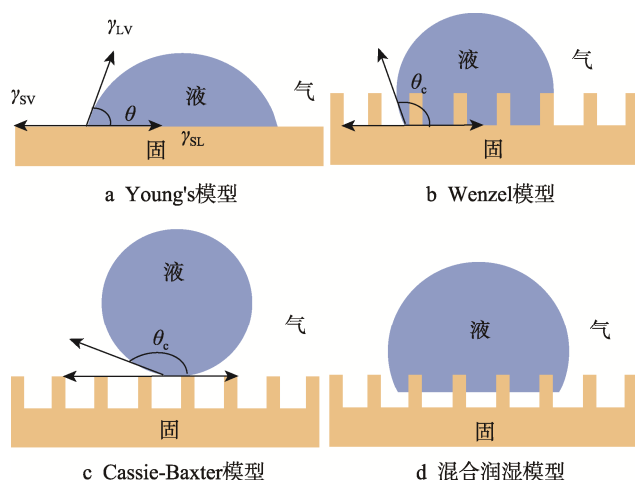


图 8 疏水理论模型
Fig.8 Theoretical model of hydrophobicity

2.2 疏水表面制备方法

工程领域大多以构建超疏水表面为目的, 根据 Cassie-Baxter 疏水理论模型可总结出构造超疏水表面的 2 个重要途径: 先构造粗糙表面, 再用低表面能物质修饰; 对低表面能物质表面进行粗糙化处理^[40-42]。目前已有多种方法可用于构建超疏水表面, 可分为自上而下法和自下而上法两大类。

1) 自上而下法。此类方法一般是指利用机械或激光等手段在基材表面雕刻或蚀刻微/纳米粗糙结构。由于其制备的粗糙结构与基材是一个整体, 因此基材的性能会对粗糙表面的可加工性和质量产生影响。目前比较常用的有模板印刷法和刻蚀法。杨玉山等^[43]以玫瑰花瓣为基底材料, 聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 溶液为模版复制玫瑰花瓣结构, 然后将聚乙烯醇缩丁醛混合溶液均匀涂在基材表面, 采用模版印刷的方法将 PDMS 模版上的类玫瑰花瓣粗糙结构成功复制到基材表面, 得到了接触角高达 157.5°的疏水表面, 且经过旋转 90°、180°后, 水滴仍可牢牢吸附在基材表面 (图 9)。

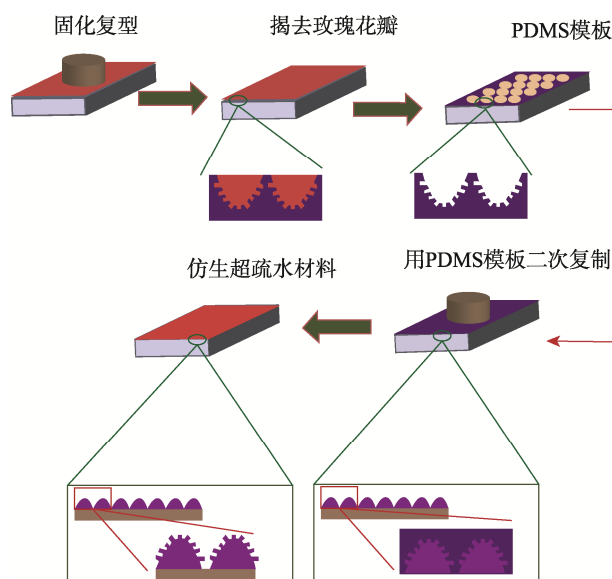
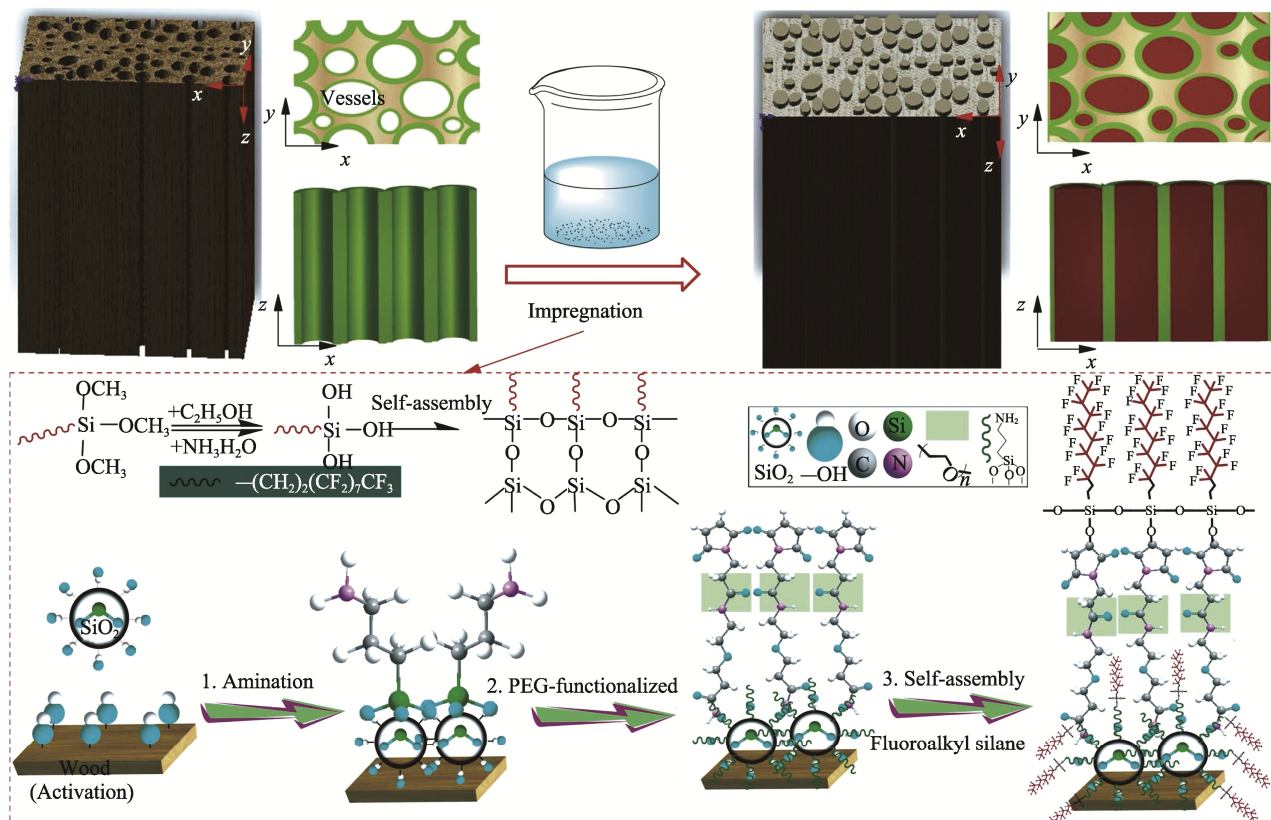


图 9 仿生玫瑰花瓣表面结构的制备
过程示意图

Fig.9 Schematic diagram for preparation
process of bionic rose petal surface structure

2) 自下而上法。此类方法是以原子、分子或其他纳米级原材料为切入点, 通过诸如沉积或者接枝共聚等方法, 将微小颗粒型材料固定至基体表面, 从而制造出想要的纳米结构。目前应用较广泛的有接枝共聚法、溶胶-凝胶法、化学气相沉积 (CVD) 法等。Yang 等^[44]利用溶胶-凝胶法制备了拥有微-纳米结构的聚乙二醇功能性 $\text{SiO}_2/\text{PVA}/\text{PAA}$ 含氟混合溶液, 随后将基材浸泡在该混合溶液中, 使化合物与基材基团发生缠结, 同时这些化合物包裹着 SiO_2 微球以自组装的方式沉积在基材表面, 从而得到水接触角高达 159°且具有坚固粗糙结构和优异耐久性的超疏水材料 (制备机理见图 10)。

以上分别从自上而下和自下而上 2 个方面介绍构建疏水表面的方法, 这 2 种类型的方法在制备工艺、生产成本、表面耐久性等方面各不相同, 表 3 对几种典型制备方法的优缺点进行对比总结。目前针对纸基材料疏水表面的构建常用的方法有涂布法 (滚涂、

图 10 溶胶-凝胶法制备疏水表面过程示意图^[44]Fig.10 Schematic diagram for process of preparing hydrophobic surfaces by sol-gel method^[44]

浸涂、喷涂)、层层组装、化学气相沉积等。王玉峰等^[45]采用辊式涂布技术将硅烷偶联剂改性和 PDMS 修饰后的纳米 TiO_2 涂料涂布在纸基材料上,制备了接触角高达 154.5° 的超疏水纸,该疏水改性纸可在冷冻、冷藏以及高温条件下使用。其制备原理见图 11。

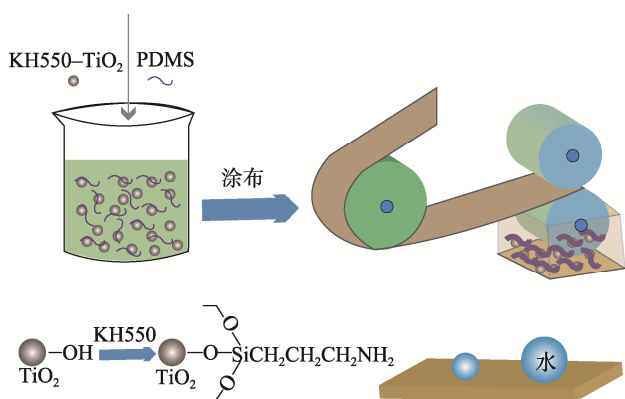


图 11 涂布法制备疏水纸示意图

Fig.11 Schematic diagram for preparation of hydrophobic paper by coating method

3 疏水隔热涂料的应用研究现状

隔热疏水涂料作为一种新型功能性涂料,不仅具有防水隔热、不受基体形状和大小限制等优点,而且

施工便利、适应性强,在航空航天、军事装备、石油化工、房屋建筑、纺织品、产品包装等各个领域均有广泛的应用前景。

3.1 在建筑领域的应用研究

我国炎热夏季,空调以及风扇等制冷装置每年的耗电占到我国全年能耗的 27%,而严寒冬季的采暖设备能耗占到建筑能耗的 30%~50%^[28]。夏季降温和冬季升温设备的使用不仅造成了严重的能源浪费,还带来了一系列环境问题,因此,在建筑领域使用隔热疏水涂料不仅能够有效遏制能源的浪费,还能有效缓解全球性环境问题。

众多研究者^[46-58]制备了可用于建筑领域的隔热疏水涂料,其中王焕焕^[50]、Al 等^[51]、Sanpo 等^[52]均制备了 SiO_2 气凝胶型隔热疏水涂料, Sanpo 等^[52]研究证实,与原树脂涂层相比,添加 SiO_2 气凝胶的涂层具有相当的风化稳定性和耐久性。温差 (TD) 测量结果显示,在封闭室内涂有气凝胶涂层的表面,温度从 90°C 下降到 64°C ,下降幅度高达 26°C ,而在通风区域进行 TD 测量,温度可以从 50°C 降低到 36°C (室温为 31°C)。这是由于 SiO_2 气凝胶具有纳米级孔隙结构和“无限传热路径”,一方面其纳米级孔隙结构可有效增加反射界面,另一方面大量气凝胶开孔结构的孔壁相当于无数个热辐射的反射面和折射面,可大大抑制由

表 3 不同疏水表面构建方法的优缺点
Tab.3 Advantages and disadvantages of different hydrophobic surface construction methods

类型	制备方法	优点	缺点
自上而下法	自然基底模板法	基底材料来源广泛, 操作简单, 成本低	难以大规模生产, 复制过程中结构易变形
	人工基底模板法	可大规模生产, 操作方便, 可重复使用	刻蚀设备昂贵, 剥离时容易破坏结构
	等离子体刻蚀法	操作简单, 表面均匀性好	设备昂贵, 反应条件苛刻
	化学刻蚀法	成本低, 适合工业化生产, 界面结合强度高	化学试剂污染环境, 破坏基材结构、强度降低
自下而上法	接枝共聚法	操作简单, 性能稳定, 耐久性好	耗时长, 成本高, 污染环境
	溶胶-凝胶法	各种体系已基本成熟, 制备工艺简单, 反应条件温和, 成本低	溶胶和凝胶过程难以控制, 溶液稳定性差
	CVD 法	实验参数可调控, 制备的涂层更均匀精细	设备昂贵, 需要高温条件, 有污染环境的气体
	浸涂、喷涂法	适合大面积生产, 操作简单, 成本低	需要专门的设备, 涂层与基材附着力差
	层层自组装法	操作简便, 组装程度、结构容易控制	耗时较长, 制备效率低
	水热法	制备原理简单, 可通过调节反应条件控制材料的形貌和尺寸	需要专门的设备, 对温度、压力要求高, 不适合大面积制备

于辐射导致的热量散失从而实现隔热^[50]。此外, 为了保证 SiO₂ 气凝胶优异的性能, 溶胶-凝胶时多会加入一些硅烷改性剂引入疏水基团, 其所具有的疏水性可同时赋予涂料防水的功能。其涂料隔热机理见图 12。此类 SiO₂ 气凝胶涂层不仅具有优良的隔热性能, 还可防止水分在涂层表面凝结, 且涂层稳定性和耐久性较好, 使用寿命较长。

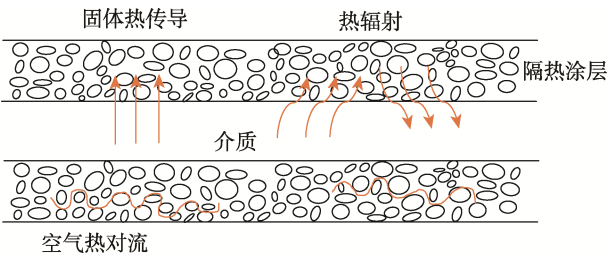


图 12 SiO₂ 气凝胶涂料隔热机理示意图
Fig.12 Schematic diagram for thermal insulation mechanism of SiO₂ aerogel coating

除 SiO₂ 气凝胶外, 中空玻璃微珠、海泡石粉、膨胀珍珠岩、粉煤灰等均可作为隔热功能填料单独或与其他隔热功能填料复合使用, 以此提高涂料的综合性能。如王焕焯等^[53]以纳米 SiO₂ 气凝胶、中空玻璃微珠为隔热填料, 并辅以其他组分制备了导热系数低至 0.053 9 W/(m·K) 的隔热涂料。该涂层不仅隔热保温性能好、力学性能强, 并且具有优良的防水耐腐蚀性

能。张书瑶等^[54]制备了 TiO₂ 改性贝壳粉并与 SiO₂ 气凝胶、海泡石、空心玻璃微珠等材料进行共混, 制备了具有良好太阳反射、隔热保温和防水性的功能涂料。此外, 该涂料还具有附着力高、绿色环保、耐抗性好、性质稳定等优点。Song 等^[58]制备了经硅烷偶联剂表面改性的超细粉煤灰 (UFA) 基超疏水复合涂层, 涂层表面水滴接触角高达 154.34°。涂层块体浸泡 4 h 后的抗压强度和导热系数分别高于 4.0 MPa 和 0.225 W/(m·K)。该涂层不仅能防水, 而且具有优异的隔热性能和力学性能, 将此涂层应用于泡沫混凝土, 具有简单、廉价、不需要精密仪器、可大面积应用的优点。

3.2 在纺织领域的应用研究

早期的隔热涂料主要应用于航空航天、军工、建筑以及化工等领域, 随着新技术以及新材料的不断涌现, 研究人员运用新方法对现有涂料进行技术优化, 使得隔热涂料在纺织领域得到应用^[13-19]。涂有隔热涂料的织物能阻隔或反射太阳光, 减少热量的传递, 降低能源消耗。这类织物可应用于夏季衣物, 使人们在炎热的夏季免受高温危害, 降低户外工作者中暑的风险; 也可应用于窗帘, 避免夏季阳光照射下室内温度过高的问题, 减少空调使用, 降低能耗; 此外, 还可根据需求制备出各种隔热用品, 如帐篷、遮阳伞、蓬盖布等^[13]。

Shams-ghahfarokhi 等^[14]采用氟碳整理方法, 制

备了硅气凝胶和碳氟化合物的混合样品,并将其喷涂在聚酯织物上。在16和24 h内,与未喷涂的织物相比,热传导从71.65%下降到38.35%和30.99%。此外,硅气凝胶颗粒的存在使得样品具有超疏水性能,水接触角高达 152.2° ,且样品具有很好的耐磨性。Lin^[15]制备了一种OPU/SiO₂气凝胶涂料,OPU和SiO₂气凝胶协同作用可显著降低棉织物的传热系数(图13),其表面温度比未涂层织物高4℃。OPU/SiO₂气凝胶涂层织物具有较好的防水隔热性能,而且力学性能优异。

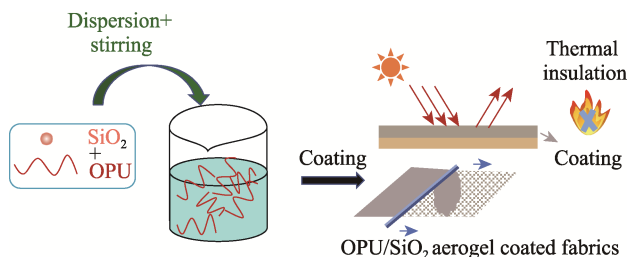


图13 OPU/SiO₂气凝胶涂层织物的制备工艺示意图
Fig.13 Schematic diagram for preparation process of OPU/SiO₂ aerogel coated fabric

为了进一步提升隔热涂料的综合性能,Liu等^[16]、李金哲等^[17]对涂料进行改性研究,Liu等^[16]利用TiO₂@ATO在可见光和近红外范围内的高折射特性,引入不同形状的包覆Sn(Sb)O₂(ATO)的TiO₂颗粒,并将其涂覆于芳纶非织造布上(图14)。TiO₂@ATO/AN地热防护效果明显优于硝酸根碱,且与原始氯化铵和商业化纳米ATO(ATO/AN)涂层的氯化铵相比,用酒精灯加热TiO₂@ATO/AN的加热速率要低得多。该研究为耐热非织造材料在热防护领域的应用开

辟了巨大的可能性。

3.3 在包装领域的应用研究

隔热疏水功能纸基材料不仅能很好地隔绝热量传递,还能防止水分对于包装商品的侵害,这类材料的研发能有效解决全程冷藏车配送的高成本以及传统塑料隔热包装箱的白色污染等问题,提高包装箱的综合防护效果和环境适应能力,这对温敏产品的包装热防护具有重要意义^[20]。

目前关于隔热涂料在包装中的应用仅有少数人研究,周鹤等^[20]制备了SiO₂气凝胶疏水隔热涂料,并将其涂布于瓦楞纸板上,制备了具有疏水保温功能的改性瓦楞纸板。当SiO₂气凝胶添加质量分数为2%时,改性瓦楞纸板具有优良的防水隔热性能,水接触角为 91.75° ,比原瓦楞纸板提高了 6.25° 。当湿膜厚度为60 μm时,与未涂布的原瓦楞纸板相比,温度可降低13.6℃,该保温包装箱不仅保留了原瓦楞纸板优异的力学性能,而且具有优良的防水隔热性能,将其用于生鲜产品的运输,可大大降低冷藏运输成本。陈晨伟等^[21]发明了一种隔热保温包装纸,该包装纸为多层结构(图15),包括纸质基体和疏水隔热涂布层组成,其中起隔热保温作用的主要是气凝胶和碳酸氢钠发泡剂,两者协同作用共同隔绝热量,外层为PVB疏水层,可有效防止外界水分侵袭,提高包装纸的防潮性。此发明所制备的隔热包装纸不仅具有疏水隔热保温的作用,还可与食品直接接触,一方面可以更好地维持食品品质,另一方面可以提升消费者在食用过程中的舒适度,其在食品接触级包装材料领域具有广泛的发展前景。

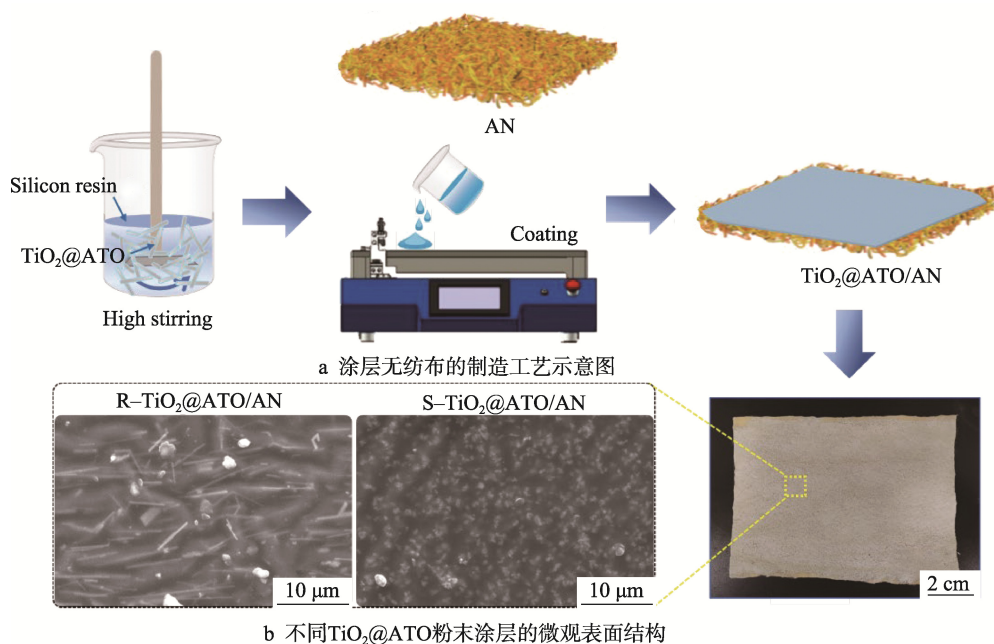


图14 涂层无纺布的制造工艺及涂层的微观表面结构示意图^[51]

Fig.14 Manufacturing process of coated nonwoven fabric and schematic diagram of microscopic surface structure of coating^[51]

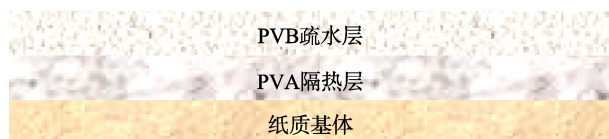


图 15 多层结构隔热保温包装纸
Fig.15 Multi-layer structure thermal insulation wrapping paper

王广林^[22]以低密度聚乙烯(LDPE)树脂为基材,对SiO₂气凝胶采用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷进行表面改性后,将其与LDPE共混制成隔热疏水涂料,随后通过流延成膜法制成膜材料并测试其性能。硅烷偶联剂改性使得SiO₂气凝胶涂层具有良好的疏水性,静态接触角可达98.97°。相比于LDPE涂膜, SiO₂气凝胶添加量为6%的涂膜导热系数降低了63%,其涂膜导热系数最低可达0.07 W/(m·K)。该研究制备的功能涂膜,具有优异的隔热性能,而且能防止水分侵袭,该涂膜的制备为隔热疏水涂料在生鲜食品隔热保温保鲜包装中的应用提供了实验基础。张鑫等^[23]制备了PCMs/W-VO₂相变微胶囊,并以此为隔热控温填料,以水性丙烯酸树脂为主要成膜物质,并通过加入改性纳米SiO₂制备了PCMs/W-VO₂智能控温疏水涂料,并以白纸板为基材通过涂布法制备了PCMs/W-VO₂智能控温包装纸,相比包装原纸,其红外透射率降低了32%,隔热温差可达10.7℃,该涂料不仅具有优异的防水性能,还能达到控温效果,是一款智能型涂料。

4 结语

从现今市场对隔热疏水包装纸类材料的需求出发,发现隔热疏水功能涂料在包装领域具有广阔的发展前景。文中归纳了涂料隔热疏水的工作机理和制备方法,最后梳理了近年来疏水隔热功能涂料的研究现状,以期对疏水隔热功能涂料在包装上的应用研究提供借鉴。

在高新技术的推动下,各种新型材料不断涌现,使得隔热疏水涂料朝着多功能、高性能、多元化等方向不断发展。由于涂布材料使用环境的不同,涂层除了具备隔热保温的功能之外,还需具备耐酸碱、防水、耐玷污、耐腐蚀等功能,从而延长其使用寿命,降低使用成本。涂布改性法是使得纸质材料具有功能性的有效方法,开发绿色环保、尝试更多功能相结合且适用于纸基材料的疏水隔热涂料,降低隔热保温包装箱的价格,避免纸张强度受损,增强纸质材料的可回收性等都是未来主要的研究方向。

参考文献:

[1] 高文, 韩啸, 赵宇恒. 田头仓储: 撬动生鲜农产品营销大变局[N]. 农民日报, 2022-03-04(8).

GAO Wen, HAN Xiao, et al. Tiantou Warehousing: Leveraging the Great Changes of Fresh Agricultural Product Marketing[N]. Farmer's Daily, 2022-03-04(8).

[2] KUN C. Transformation and Upgrading of Aquatic Products Cold Chain Logistics from the Perspective of New and Traditional Kinetic Energyconversion[J]. Journal of Physics: Conference Series, 2021, 1972: 012076.

[3] 海晨晨, 刘新状, 刘晓通. 保温隔热涂料的应用与研究进展概述[J]. 住宅产业, 2021(8): 10-12.

HAI Chen-chen, LIU Xin-zhuang, LIU Xion-tong. Application and Research Progress of Thermal Insulation Coatings[J]. Residential Industry, 2021(8): 10-12.

[4] 刘冠廷. 环保型涂料的隔热保温性能研究及机理分析[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2018.

LIU Guan-ting. Research and Mechanism Analysis of Thermal Insulation Performance of Environmentally Friendly Coatings[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2018.

[5] PAN Y I. Research Progress and Application Status of Thermal Insulation Coatings[C]// 5th International Conference on Energy Materials and Environment Engineering (ICEMEE), Kuala Lumpur, MALAYSIA, 2019, 295: 032048.

[6] 郭金辉. 水性纳米隔热保温涂料的制备与性能研究[J]. 绿色环保建材, 2020(4): 1.

GUO Jin-hui. Preparation and Properties of Water-borne Nano Thermal Insulation Coatings[J]. Green environmental Protection Building Materials, 2020(4): 1.

[7] 陈中华, 吴梓轩, 刘文杰. 水性阻隔型隔热涂料的制备与性能研究[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(18): 978-983.

CHEN Zhong-hua, WU Zi-xuan, LIU Wen-jie. Preparation of Waterborne Thermal Barrier Insulating Paint and Study on Its Properties[J]. Electroplating & Finishing, 2019, 38(18): 978-983.

[8] 吕文东, 栾焕光, 王淦, 等. 新型气凝胶复合保温隔热涂料的研制[J]. 材料研究与应用, 2019, 13(2): 128-132.

LV Wen-dong, LUAN Huan-guang, WANG Gan, et al. Development of a New Aerogel Composite Thermal Insulation Coating[J]. Materials Research and Application, 2019, 13(2): 128-132.

[9] 丁丽平. 纳米隔热保温涂料的制备与性能研究[J]. 化工管理, 2018(21): 19-20.

Ding Li-ping. Preparation and Properties of Nanometer Thermal Insulation Coatings[J]. Chemical Enterprise Management, 2018(21): 19-20.

[10] 隋清羽, 王盛群, 张涛, 等. TiO₂遮光剂对气凝胶涂料绝热性能的影响[J]. 沈阳理工大学学报, 2021, 40(2):

- 49-55.
- SUI Qing-yu, WANG Sheng-qun, ZHANG Tao, et al. Impact of TiO_2 on the Thermal Insulation Performance of Aerogel Thermal Insulation Coatings[J]. Transactions of Shenyang Ligong University, 2021, 40(2): 49-55.
- [11] 李宗魁, 张兴亮, 王磊, 等. 水性纳米隔热保温工业涂料的研制与应用[J]. 中国涂料, 2022, 37(2): 32-39.
- LI Zong-kui, ZHANG Xing-liang, WANG Lei, et al. Development and Application of Waterborne Nano Thermal Insulating Industrial Coatings[J]. China Coatings, 2022, 37(2): 32-39.
- [12] LU Guo-zhong, HE Jin-tai, ZHANG Jia-yang, et al. Preparation and Study of High Reflectance Color Solar Heat-Reflective Insulation Coatings[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019, 585: 012036.
- [13] 吴强, 马苏扬, 周一丹. 织物用隔热涂层材料及其涂层技术的研究进展[J]. 化工新型材料, 2012, 40(9): 9-11.
- WU Qiang, MA Su-yang, ZHOU Yi-dan. Research Progress of the Material and Technology of Fabric Heat Insulating Coating[J]. New Chemical Materials, 2012, 40(9): 9-11.
- [14] SHAMS-GHAHFAROKHI F, KHODDAMI A, et al. A New Technique to Prepare a Hydrophobic and Thermal Insulating Polyester Woven Fabric Using Electro-Spraying of Nano-Porous Silica Powder[J]. Surface & Coatings Technology, 2019, 366: 97-105.
- [15] LIN L, LI Z, et al. Optically Active Polyurethane/silica Aerogel Coated Cotton Fabrics for Thermal Protection[J]. Frontiers in Materials, 2021, 8: 681678.
- [16] LIU W, SUN Q. Evaluation on Thermal Protection Performance of TiO_2 @ATO Coated Aramid Nonwoven[J]. Coatings, 2022, 12(5): 657.
- [17] 李金哲, 赵永欢, 郑长勇, 等. SiO_2 - Al_2O_3 复合气凝胶自清洁隔热涂层织物的制备及性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2022, 39(6): 848-855.
- LI Jin-zhe, ZHAO Yong-huan, ZHENG Chang-yong, et al. Preparation and Properties of SiO_2 - Al_2O_3 Composite Aerogel Self-Cleaning Thermal Insulation Coated Fabrics[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University (Natural Sciences Edition), 2022, 39(6): 848-855.
- [18] 刘美娟, 刘星. 微胶囊技术在蓄热调温非织造布壁纸上的应用[J]. 产业用纺织品, 2016, 34(2): 8-13.
- LIU Mei-juan, LIU Xing. Application of Microencapsulation Technology to Thermo-Regulated Nonwoven Wallpaper[J]. Technical Textiles, 2016, 34(2): 8-13.
- [19] 赵洪杰, 祝成炎, 金肖克, 等. 机织物/隔热涂层三明治结构复合材料的制备及红外隐身性能[J]. 现代纺织技术, 2022, 30(1): 61-69.
- ZHAO Hong-jie, ZHU Cheng-yan, JIN Xiao-ke, et al. Preparation of a Composite Material with Woven Fabric/Thermal Insulation Coating Sandwich Structure and Its Infrared Stealth Performance[J]. Advanced Textile Technology, 2022, 30(1): 61-69.
- [20] 周鹤, 陈景华, 吕剑, 等. SiO_2 气凝胶改性瓦楞纸板性能研究[J]. 包装工程, 2021, 42(9): 108-114.
- ZHOU He, CHEN Jing-hua, LYU Jian, et al. Effects of SiO_2 Aerogels Hydrophobic Insulation Coating on Properties of Corrugated Cardboard[J]. Packaging Engineering, 2021, 42(9): 108-114.
- [21] 陈晨伟, 谢晶, 王佳熙, 等. 一种隔热保温包装纸及其制备方法: 中国, 109667192A[P]. 2019-04-23.
- CHEN Chen-wei, XIE Jing, WANG Jia-xi, et al. Heat-Insulation Packaging Paper and Preparation Method Thereof: China, 109667192A[P]. 2019-04-23.
- [22] 王广林, 杨福馨, 柴莉, 等. SiO_2 气凝胶隔热保温包装材料的制备及其性能研究[J]. 功能材料, 2022, 53(2): 2087-2093.
- WANG Guang-lin, YANG Fu-xin, CHAI Li, et al. Preparation and Properties of SiO_2 Aerogel Thermal Insulation Packaging Material[J]. Journal of Functional Materials, 2022, 53(2): 2087-2093.
- [23] 张鑫. 纳米掺杂钨二氧化钒智能控温包装纸的制备及性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2019.
- ZHANG Xin. Preparation and Properties of Intelligent Temperature Control Packaging Paper Doped with Nano-Tungsten Vanadium Dioxide[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2019.
- [24] 王盛群. 纳米气凝胶绝热涂料的制备与绝热性能研究[D]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2021.
- WANG Sheng-qun. Preparation and Thermal Insulation Properties of Nano Aerogel Thermal Insulation Coatings[D]. Shenyang: Shenyang Ligong University, 2021.
- [25] 郭艳秋, 聂佳, 赵巍, 等. 纳米反射/辐射隔热涂料的制备及其性能[J]. 应用化工, 2021, 50(12): 3270-3274.
- GUO Yan-qiu, NIE Jia, ZHAO Wei, et al. Preparation and Properties of Nano-Reflective/Radiation Insulation Coatings[J]. Applied Chemical Industry, 2021, 50(12): 3270-3274.
- [26] 王晓. 辐射型反射隔热涂料热特性分析及工程应用研究[D]. 成都: 西南交通大学, 2021.
- WANG Xiao. Analysis of Thermal Characteristics of Radiant Reflective Heat Insulation Coating and Engineering Application Research[D]. Chengdu: Southwest Jiaotong University, 2021.

- [27] TERMKLEEBUPPA S, YODYINGYONG S, et al. Copper-Zinc Oxide Synergistic Approach as Low-Emissivity Material for Energy-Saving Windows[C]// 6th International Conference on Advanced Engineering and Technology (ICAET), Incheon, South Korea, 2019, 811.
- [28] 吴梓轩. 水性复合型隔热涂料的制备及性能研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2020.
- WU Zi-xuan. Preparation and Study of Properties of Waterborne Composite Thermal Insulation Coating[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2020.
- [29] 王芯玉, 王刚, 刘名瑞, 等. 水性反射辐射复合隔热涂料的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2020, 48(5): 112-116.
- WANG Xin-yu, WANG Gang, LIU Ming-rui, et al. Study on Preparation and Property of Water-Borne Heat-Insulated Coating with Radiative and Solar-Reflection Property[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(5): 112-116.
- [30] 郭艳秋, 聂佳, 赵巍, 等. $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2/\text{FEVE}$ 复合隔热涂料的制备及其性能[J]. 化工新型材料, 2022, 50(7): 125-129.
- GUO Yan-qiu, NIE Jia, ZHAO Wei, et al. Preparation and Performance of $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2/\text{FEVE}$ Composite Thermal Insulation Coating[J]. New Chemical Materials, 2022, 50(7): 125-129.
- [31] YOUNG T. An Essay on the Cohesion of Fluids[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805(95): 65-87.
- [32] WENZEL R N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1936, 28(8): 988-994.
- [33] CASSIE A B D, BAXTER S. Wettability of Porous Surfaces[J]. Transactions of the Faraday Society, 1944, 40(0): 546-551.
- [34] 仇洪波. 基于仿生学的木材超疏水表面改性研究进展[J]. 中国塑料, 2022, 36(2): 182-196.
- QIU Hong-bo. Research Progress in Superhydrophobic Wood Surface Based on Bionic Technology[J]. China Plastics, 2022, 36(2): 182-196.
- [35] HU M, ZUO W. Superhydrophobic Surface Directly Created by Electrospinning Based on Hydrophilic Material[J]. Journal of Materials Science, 2006, 41(12): 3793-3797.
- [36] 李晓, 盛丽萍, 王宇轩. 多功能和耐久性超疏水表面的研制进展[J]. 湖南师范大学自然科学学报, 2021, 44(1): 61-68.
- LI Xiao, SHENG Li-ping, WANG Yu-xuan. Developments of Multifunctional and Durable Superhydrophobic Surfaces[J]. Journal of Natural Science of Hunan Normal University, 2021, 44(1): 61-68.
- [37] 赵美蓉, 周惠言, 康文倩, 等. 超疏水表面制备方法的比较[J]. 复合材料学报, 2021, 38(2): 361-379.
- ZHAO Mei-rong, ZHOU Hui-yan, KANG Wen-qian, et al. Comparison of Methods for Fabricating Superhydrophobic Surface[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(2): 361-379.
- [38] LIU M, WANG S, JIANG L. Nature-Inspired Superwettability Systems[J]. Nat Rev Mater, 2017, 2(7): 17036.
- [39] EXTRAND C W. Contact Angles and Hysteresis on Surfaces with Chemically Heterogeneous Islands[J]. Langmuir, 2003, 19(9): 3793-3796.
- [40] PATANKAR N A. Transition between Superhydrophobic States on Rough Surfaces[J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2004, 20(17): 7097-7102.
- [41] QUERE D. Non-Sticking Drops[J]. Reports on Progress in Physics, 2005, 68(11): 2495-2532.
- [42] 程金茹, 刘忠, 惠岚峰, 等. 疏水纸及超疏水纸的制备与应用进展[J]. 天津造纸, 2021, 43(2): 9-15.
- CHENG Jin-ru, LIU Zhong, HUI Lan-feng, et al. Preparation and Application of Hydrophobic Paper and Superhydrophobic Paper[J]. Tianjin Paper Making, 2021, 43(2): 9-15.
- [43] 杨玉山, 沈华杰, 邱坚. 基于模板印刷法的仿生超疏水木材的研制[J]. 西南林业大学学报(自然科学), 2018, 38(6): 187-191.
- YANG Yu-shan, SHEN Hua-jie, QIU Jian, et al. Development of Biomimetic Superhydrophobic Wood Based on Template Printing Method[J]. Journal of Southwest Forestry University (Natural Science), 2018, 38(6): 187-191.
- [44] YANG Y, SHAN L, SHEN H, et al. Manufacturing of Robust Superhydrophobic Wood Surfaces Based on PEG Functionalized $\text{SiO}_2/\text{PVA}/\text{PAA}/\text{Fluoropolymer}$ Hybrid Transparent Coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2021, 154: 106186.
- [45] 王玉峰, 李玉磊, 滕玉红, 等. 涂布法构建纸基绿色牢固超疏水表面[J]. 数字印刷, 2020(6): 69-76.
- WANG Yu-feng, LI Yu-lei, TENG Yu-hong, et al. Eco-Friendly and Robust Superhydrophobic Surface Fabrication on Paper Substrate by Roll Coating[J]. Digital Printing, 2020(6): 69-76.
- [46] LI M, ZHAO Z, FANG X, et al. Transparent Hydrophobic Thermal Insulation $\text{Cs}_x\text{WO}_3\text{-ZnO-SiO}_2$ Coatings: Energy Saving, Anti-dust and Anti-fogging Performance[J]. Materials Research Express, 2021, 8(2):

- 025004.
- [47] ZHANG Y, LI S Y. The Application of Broken Expanded Polystyrene Particles in Thermal Insulation Coating Material[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 770: 012022.
- [48] PAN B, REN P, ZHOU T, et al. Microstructure and Property of Thermal Insulation Coating on the Carbon Fiber Reinforced Epoxy Resin Composites[J]. Journal of Inorganic Materials, 2020, 35(8): 947-952.
- [49] YAN X, WANG L, QIAN X, et al. Influence of the PVC of Glass Fiber Powder on the Properties of a Thermochromic Waterborne Coating for Chinese Fir Boards[J]. Coatings, 2020, 10(6):588.
- [50] 王焕焕. SiO₂ 气凝胶隔热保温涂料的研究及保温结构优化设计[J]. 涂料工业, 2020, 50(8): 81-87.
- Wang Huan-huan. Research Progress of SiO₂ Aerogel-Based Thermal Insulation Coatings and Optimization Design of Thermal Insulation Structure[J]. Paint & Coatings Industry, 2020, 50(8): 81-87.
- [51] Al Zaidi K I, DEMIREL B, ATIS C D, et al. Investigation of Mechanical and Thermal Properties of Nano SiO₂/Hydrophobic Silica Aerogel Co-Doped Concrete with Thermal Insulation Properties[J]. Structural Concrete, 2020, 21(3): 1123-1133.
- [52] SANPO N, JITPUTTI J, PEERANUT P, et al. Silica Aerogel Thermal Insulation Coating as Commodity Usage[C]// 6th International Conference on Advanced Engineering and Technology (ICAET), Incheon, South Korea, 2019, 811: 012009.
- [53] 王焕焕, 狄志刚, 马胜军, 等. SiO₂气凝胶隔热保温涂料的研制及配套体系的研究[J]. 涂料工业, 2022, 52(3): 57-64.
- WANG Huan-huan, DI Zhi-gang, MA Sheng-jun, et al. Development of SiO₂-Based Aerogel Thermal Insulation Coatings and Study on Coating System[J]. Paint & Coatings Industry, 2022, 52(3): 57-64.
- [54] 张书瑶, 吴树聪, 李宇彬. 二氧化硅汽凝胶/二氧化钛改性贝壳粉水性隔热涂料的制备及性能研究[J]. 化工管理, 2022(9): 76-78.
- ZHANG Shu-yao, WU Shu-cong, LI Yu-bin. Study on the Characteristics and Preparation of Water-Based Heat Insulation Coating Based on Silica Vapor Gel/Titanium Dioxide Modified Shell Powder[J]. Chemical Enterprise Management, 2022(9): 76-78.
- [55] GAO J, ZHU T, GUO J, et al. Research on Interface Modification and Thermal Insulation/Anticorrosive Properties of Vacuum Ceramic Bead Coating[J]. Coatings, 2022, 12(3): 304.
- [56] 李小玉, 梁嘉杰, 李丹, 等. TiO₂包覆空心玻璃微珠的制备及其在隔热涂料中的应用[J]. 新型建筑材料, 2020, 47(2): 129-132.
- LI Xiao-yu, LIANG Jia-jie, LI Dan, et al. Preparation of Hollow Glass Beads Containing Titanium Dioxide and Its Application in Heat-Insulated Coatings[J]. New Building Materials, 2020, 47(2): 129-132.
- [57] 章诚, 陈泽旭, 周如东, 等. 中空玻璃微珠表面处理对水性隔热涂料性能的影响研究[J]. 涂料工业, 2020, 50(12): 50-53.
- ZHANG Cheng, CHEN Ze-xu, ZHOU Ru-dong, et al. Effect of Surface Treatment of Hollow Glass Beads on the Performance of Waterborne Heat-Insulating Coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2020, 50(12): 50-53.
- [58] SONG Hui-ping, TANG Ming-xiu, LEI Xu, et al. Preparation of Ultrafine Fly Ash-Based Superhydrophobic Composite Coating and Its Application to Foam Concrete[J]. Polymers, 2020, 12(10): 2187.

责任编辑: 曾钰婵