

勃姆石溶胶改性HGMs的制备及其水性复合涂层的性能

王召阳 巩桂芬 崔巍巍 王一迪 楼晨霞

Preparation of boehmite sol modified HGMs and properties of water-based composite coatings

WANG Zhaoyang, GONG Guifen, CUI Weiwei, WANG Yidi, LOU Chenxia

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230614.007>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

空心玻璃微珠/硬质聚氨酯泡沫复合材料的制备及性能

Preparation and properties of hollow glass microspheres/rigid polyurethane foam composites

复合材料学报. 2020, 37(9): 2094–2104 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200115.002>

SiO₂或TiO₂纳米粒子/含氟聚丙烯酸酯复合涂层的制备及其防腐蚀性能

Preparation and corrosion resistance of SiO₂ or TiO₂ nano particles/fluorinated polyacrylate polymer composite coatings

复合材料学报. 2020, 37(8): 1832–1840 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191206.003>

普鲁士蓝/氟化超支化聚氨酯复合涂层材料及其光热转换超疏水性能

Prussian blue/fluorinated hyperbranched polyurethane composite coating material and its photothermal conversion superhydrophobic properties

复合材料学报. 2021, 38(12): 4014–4022 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20210215.002>

纳米ZnO-氧化石墨烯及ZnO-氧化石墨烯/水性聚氨酯复合涂层的抗菌性能

Antibacterial properties of nano ZnO-graphene oxide and ZnO-graphene oxide/waterborne polyurethane composite coating

复合材料学报. 2018, 35(7): 1930–1938 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20171013.002>

石墨表面TiC涂层对高定向石墨/Cu复合材料热导率和抗弯强度的影响

Effect of TiC coating on the thermal conductivity and flexural strength of graphite/Cu composites with preferred orientation

复合材料学报. 2017, 34(11): 2523–2529 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170401.002>

磷酸铝-聚醚砜层状复合材料的隔热及介电性能

Thermal insulation and dielectric properties of aluminium phosphate-polyethersulphone layered composites

复合材料学报. 2017, 34(9): 1919–1925 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20161130.003>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

勃姆石溶胶改性 HGMs 的制备及其水性复合涂层的性能



分享本文

王召阳, 巩桂芬*, 崔巍巍, 王一迪, 楼晨霞

(哈尔滨理工大学 材料科学与化学工程学院, 哈尔滨 150040)

摘要: 保温隔热对节能减排、减少能源消耗有着重大战略意义。本文以勃姆石溶胶对空心玻璃微球 (Hollow glass microspheres, HGMs) 进行表面改性, 引入气腔结构以提高涂层保温隔热性能, 制备可连续生产的高性能水性复合涂层。通过 FTIR、XRD、SEM 等表征手段对复合微球的微观形貌及结构进行分析。采用热失重分析、热导率、红外热成像等技术手段, 系统研究涂层的微观结构、综合性能、保温隔热机制。结果表明: 勃姆石溶胶成功对 HGMs 进行表面改性, HGMs@Al₂O₃ 保留 HGMs 的基本结构与特征, 增强与水性聚合物基体的界面相容性, 解决 HGMs 与水性基体界面粘结性差、致使其热导率波动大的实际问题。与未添加隔热填料的复合涂层相比, 当 HGMs@Al₂O₃ 含量为 7wt% 时达逾渗阈值, 涂层综合性能最佳, 显著提高复合涂层保温隔热性, 导热系数降低 58.7%; 复合涂层最大热分解温度提高 11%, 在 100℃ 热场环境下, 能达到温度差为 18.1℃ 的隔热效果, 应用潜力及商业化前景巨大。

关键词: 保温隔热; 复合涂层; 空心玻璃微球; 耐热性; 热导率; 热传输速率

中图分类号: TB332; TQ619.6

文献标志码: A

文章编号: 1000-3851(2024)02-0775-12

Preparation of boehmite sol modified HGMs and properties of water-based composite coatings

WANG Zhaoyang, GONG Guifen*, CUI Weiwei, WANG Yidi, LOU Chenxia

(School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China)

Abstract: Thermal insulation is of great strategic importance for energy saving and emission reduction, and energy consumption. In this paper, the surface modification of hollow glass microbeads (HGMs) with boehmite sol was used to introduce the air cavity structure to improve the thermal insulation performance of the coating and to prepare a high-performance water-based composite coating that can be produced continuously. The microscopic morphology and structure of the composite microspheres were analyzed by FTIR, XRD, SEM and other characterization methods. Thermal weight loss analysis, thermal conductivity, infrared thermography and other technical means were used to systematically study the microstructure, comprehensive performance, thermal insulation and heat preservation mechanism of the coating. The results show that the surface modification of HGMs is successfully carried out by boehmite sol, and HGMs@Al₂O₃ retains the basic structure and characteristics of HGMs, enhances the interfacial compatibility with the aqueous polymer matrix, and solves the practical problem of poor interfacial bonding between HGMs and the aqueous matrix, resulting in large fluctuations of its thermal conductivity. Compared with the composite coating without added thermal insulation filler, when the content of HGMs@Al₂O₃ is 7wt%, it reaches the over-permeability threshold, and the comprehensive performance of the coating is the best,

收稿日期: 2023-04-26; 修回日期: 2023-05-29; 录用日期: 2023-06-02; 网络首发时间: 2023-06-15 12:14:14

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230614.007>

基金项目: 国家自然科学基金 (51603057)

National Natural Science Foundation of China (51603057)

通信作者: 巩桂芬, 博士, 教授, 硕士生导师, 研究方向为保温复合材料、锂离子电池隔膜材料 E-mail: gfg-hust@163.com

引用格式: 王召阳, 巩桂芬, 崔巍巍, 等. 勃姆石溶胶改性 HGMs 的制备及其水性复合涂层的性能 [J]. 复合材料学报, 2024, 41(2): 775-786.

WANG Zhaoyang, GONG Guifen, CUI Weiwei, et al. Preparation of boehmite sol modified HGMs and properties of water-based composite coatings[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2024, 41(2): 775-786(in Chinese).

which significantly improves the thermal insulation of the composite coating and reduces the thermal conductivity by 58.7%. The application potential and commercialization prospect are huge.

Keywords: thermal insulation; composite coating; hollow glass microspheres; heat resistance; thermal conductivity; thermal transfer rate

近年来能源过度开发, 全球面临严重能源危机, 保温隔热是减少能源消耗、提高能源利用率的强有力措施^[1-5]。传统隔热材料包括矿棉^[6]、玻璃纤维、聚氨酯泡沫^[7]及挤压聚苯乙烯(PS)泡沫保温板^[8]等, 往往存在制备工艺复杂、耐火性差、热导值波动大等缺陷^[9]。近年来, 隔热涂料因其施工程序简单、性能稳定等优点引起广泛研究。隔热涂层是一种热惰性材料, 其导热系数低、受热不易膨胀^[10], 能显著提高基材热阻, 实现阻隔声子的直接传导与热对流, 达到保温隔热、节能减排的目的^[11]。近年来, 大量科研人员在涂层领域进行深入研究^[12], 在有机涂层中加入纳米填料(气凝胶纳米粉、TiO₂、蛭石^[13]、SiC、纳米负热膨胀填料等)被认为是提高涂层热障能力的有效手段^[14]。

空心玻璃微球(Hollow glass microspheres, HGMs)作为一种耐高温的保温材料, 空心腔内部含有稀薄气体, 广泛应用于塑料、橡胶、涂料等工业领域^[15-17], 具有导热率低、熔点高、电阻率高、分散性好等特点。由于低热收缩系数及各向同性^[18], 可以有效控制复合涂层的收缩, 在各个方向上不翘曲。尽管基于HGMs的复合涂层热导率极低, 因其自身独特的球壁结构使其具有最低的表面能, 与水性基体有着天然排斥力^[19], 始终存在明显两相分离间隙, 致使复合材料整体热导值波动大。同时, HGMs球壁质脆, 在受到大冲击载荷的条件下使HGMs骨架结构碎裂^[20], 严重降低涂层的热障效果。为解决上述问题, 大量学者以HGMs作为保温隔热填料, 调整了其含量、粒子尺寸及形式^[21-22], 但隔热效果仍有限。在最新研究中, Song等^[23]以聚醚丁腈酮(PPENK)树脂为基体, 用硅烷偶联剂KH-550对HGMs进行表面改性, 在HGMs表面构造活性位点, 增强基体与HGMs的界面相容性, 结果显示, 经表面改性的HGMs/PPENK涂层表现出更好的保温隔热性及耐热性。Gao等^[24]以环氧硅树脂为成膜材料, 采用有机-无机杂化聚合物对HGMs表面进行改性以解决物质界面相容性问题, 结果表明: 经改性的HGMs粒子排列整齐、分散性显著提高, 涂层导热系数达0.1587 W/(m·K)且具有优异耐热性及耐

腐蚀性。Niazi等^[25]使用HGMs及气相SiO₂共掺作为隔热填料并制备隔热涂层, 同时探究对力学性能的影响, 经研究发现: 当填充10wt%HGMs、12wt%气相SiO₂与纯聚酯基体相比, 性能提高了约20%, 且涂层越厚, 热障能力越强。然而, 这些工作未从本质上改善HGMs与水性基体之间的作用。因此, 在保持HGMs优良保温隔热性能的前提下, 提高HGMs与水性基体的界面结合力仍需进一步研究^[26]。

基于上述研究背景, 为制备隔热性能优异、综合性能良好的水性隔热涂层, 本文以聚乙烯吡咯烷酮(PVP)为HGMs表面活性剂, 采用溶胶-凝胶工艺制备勃姆石溶胶, 合成HGMs@Al(OH)₃微球, 经梯度煅烧制备出HGMs@Al₂O₃复合微球, 形成外亲水、内疏水的核-壳结构, 在水性基体与HGMs之间形成“桥接”, 解决水性涂层热导率波动大的缺陷。HGMs表面高硬度Al₂O₃颗粒富集, 改善球壁脆性。制备不同含量HGMs@Al₂O₃水性复合涂层, 重点讨论HGMs@Al₂O₃含量对复合涂层隔热性能的影响。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

水性丙烯酸酯乳液(HS-6121), 浙江化神新材料科技有限公司; HGMs(BR60), 河南恒源新材料有限公司; 异丙醇铝(AIP), 福晨(天津)化学试剂有限公司; 云母片(2.6 μm), 汇丰新材料有限公司; 重钙, 河南铂润新材料有限公司; 增稠剂(ASE-60)、消泡剂(DP-633)、流平剂(2020), 江苏无锡可信化工; PVP(K90), 无锡市亚泰联合化工有限公司; 羟乙基纤维素(HEC), 河北晴俊化工有限公司; 无水乙醇, 天津天力化学试剂有限公司; 去离子水(自制); γ-氨丙基三乙氧基硅烷(分析纯, ≥99.0%), 南京辰工有机硅材料有限公司。

1.2 制备方法

采用PVP对HGMs进行表面活化。具体如下: 将10 g HGMs分散在100 mL无水乙醇中进行超声搅拌, 反复离心3次浮选。取离心管上层固体分散液抽滤, 将产物置于80℃下干燥5 h得到粉体。将粉体置于100 mL无水乙醇分散液中, 95℃下超

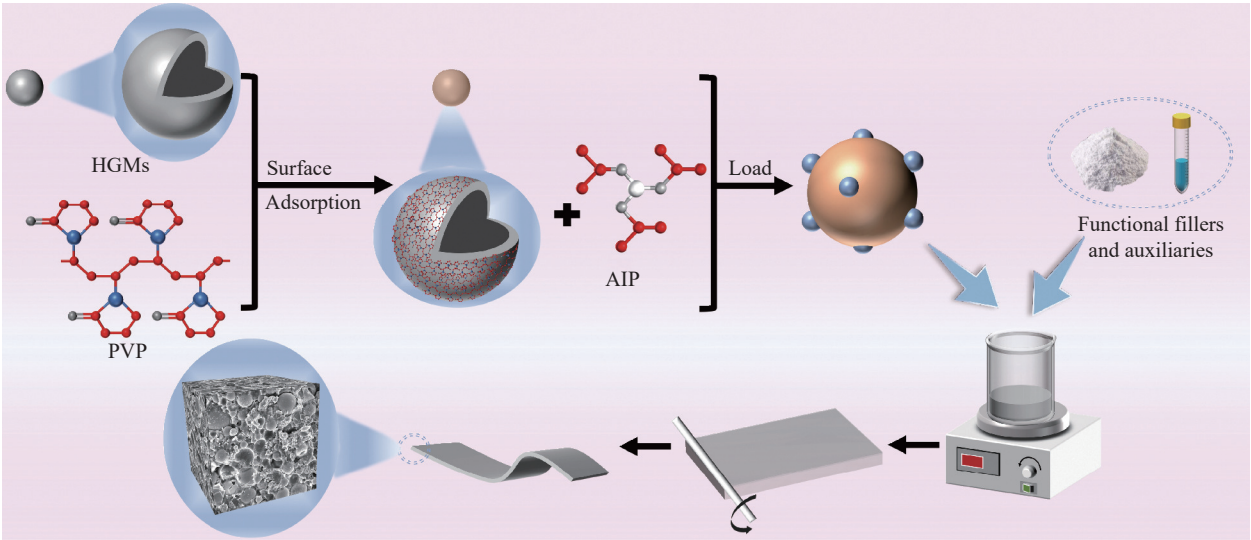
声搅拌，加入 2 g PVP 进行反应；进行上述离心、抽滤、干燥处理，得到表面活化的微球 HGMs-PVP。

以溶胶-凝胶法在上述 HGMs-PVP 上原位生长纳米颗粒。具体如下：取表面处理的 HGMs-PVP 粒子，于体积比为 1 : 2 (C₂H₅OH : H₂O) 复配溶剂中进行超声分散，以二分法加入 AIP (30 min 内完成) 2 g，制备勃姆石溶胶，并在 HGMs-PVP 表面吸附，反应 8 h 进行上述离心、抽滤、干燥处理，得到勃姆石溶胶改性的 HGMs@Al(OH)₃ 复合微球。

取上述 HGMs@Al(OH)₃ 复合微球在马弗炉中

500℃、700℃、900℃ 梯度煅烧，降温冷却后得核-壳 HGMs@Al₂O₃ 复合微球。

以一定百分含量在水性丙烯酸酯乳胶漆中依次加入 HGMs@Al₂O₃、7wt% 云母片、10wt% 重钙粉、3wt% HEC 及 0.2wt% γ-氨丙基三乙氧基硅烷 (KH550)、增稠剂、消泡剂及流平剂，在高速分散机中混合制备，得到 HGMs@Al₂O₃ 水性复合涂料，见图 1。对基材可采用刷涂、喷涂的方式。后续研究中仅改变隔热填料种类及含量，其他成分及用量不变。



PVP—Polyvinylpyrrolidone; AIP—Aluminium isopropoxide

图 1 空心玻璃微球 (HGMs)@Al₂O₃ 水性复合涂层的制备示意图

Fig. 1 Preparation diagram of hollow glass microspheres (HGMs)@Al₂O₃ water-based composite coating

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 化学结构分析

采用美国 Thermo Fisher 公司 NICOLET iS10 型傅里叶红外光谱仪在室温下对改性的 HGMs 进行化学结构分析。采用荷兰 PANalytical B.V.公司 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪对 HGMs@Al₂O₃ 粉体进行结构表征。

1.3.2 微观形貌与相结构分析

利用荷兰飞利浦公司 SIRION200 型场发射扫描电子显微镜、日本电子株式会社 JEM-2100 型透射电子显微镜对 HGMs、HGMs@Al₂O₃、水性复合涂层进行微观形貌观察与界面分析。

1.3.3 复合涂层的基本性能测试

(1) 附着力测试

按标准 GB/T 9286—1998《色漆及清漆漆膜的划格试验》^[27]，用艾锐普公司 QFH-A 型百格刀进行测试。

(2) 铅笔硬度测试

按标准 GB/T 6739—2006《色漆及清漆：铅笔法测定漆膜硬度》^[28]，用艾锐普公司 QHQ-A 型铅笔硬度计进行测试。

(3) 耐弯曲性和耐冲击性测试

按标准 GB/T 6742—2007^[29]、GB/T 1732—2020^[30]进行测试。

1.3.4 复合涂层的疏水性分析

采用上海中晨数字公司 JC2000 D1 型接触角测量仪对复合涂层的表面疏水性进行分析。

1.3.5 涂层的耐洗刷性及耐磨性分析

采用沧州精弘工程仪器公司 QFS 型涂料耐洗刷测定仪对涂层的耐洗刷性进行分析。济南晨达试验机公司 CL-100 型摩擦磨损试验机对复合涂层进行耐磨性研究。

1.3.6 涂层的耐热性分析

采用德国 NETZSCH 公司 STA449 F5 型同步热

分析仪 (TG-DSC) 测试水性复合涂层的质量变化与热效应, 分析涂层的热稳定性。

1.3.7 涂层的隔热性能分析

德国 NETZSCH 公司 LFA-447 型激光导热仪测试导热系数来表征复合涂层的隔热性能。采用上海 FOTRIC 公司 FOTRIC326 C 型红外热像仪对复合涂层的隔热性能进行进一步研究。

2 结果与讨论

2.1 PVP 活化 HGMs 化学结构分析

图 2 表征了 PVP 改性 HGMs 表面化学官能团的变化, PVP 的 FTIR 图谱在 $2\,941\text{ cm}^{-1}$ 及 $2\,815\text{ cm}^{-1}$ 处出现 PVP 中 $-\text{CH}_2-$ 的对称及非对称伸缩振动峰, $1\,641\text{ cm}^{-1}$ 处为 PVP 的 $-\text{CO}-$ 伸缩振动峰。HGMs 和 HGMs-PVP 的 FTIR 图谱存在相同红外特征峰: 464 cm^{-1} 处有尖而平的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键弯曲振动峰; 798 cm^{-1} 处有尖而窄的 $\text{Si}-\text{O}$ 对称伸缩振动峰; $1\,082\text{ cm}^{-1}$ 处存在宽而强的 $\text{Si}-\text{O}$ 非对称伸缩振动强峰; $3\,347\text{ cm}^{-1}$ 存在 $\text{Si}-\text{OH}$ 伸缩振动峰。

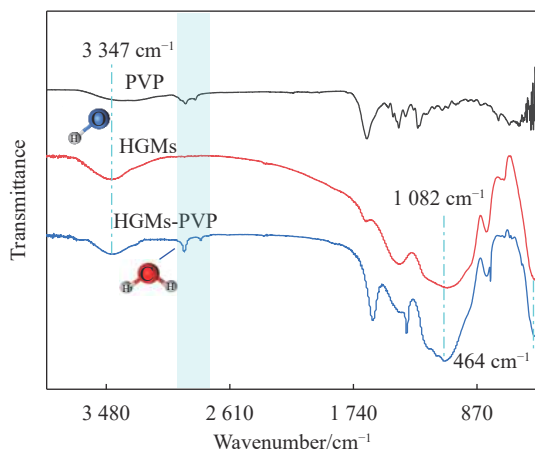


图 2 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 改性 HGMs 的 FTIR 图谱

Fig. 2 FTIR spectra of polyvinylpyrrolidone (PVP) modified HGMs

采用 PVP 对 HGMs 进行表面改性后, 对比 HGMs 和 HGMs-PVP 图谱, HGMs-PVP 图谱出现不同的红外特征吸收峰: $2\,941\text{ cm}^{-1}$ 处出现尖而窄的 $-\text{CH}_2-$ 对称伸缩吸收振动峰; $2\,815\text{ cm}^{-1}$ 处存在较弱的 $-\text{CH}_2-$ 非对称伸缩振动吸收峰; $1\,641\text{ cm}^{-1}$ 为 PVP 中 $-\text{CO}-$ 官能团的伸缩振动吸收峰; $1\,362\text{ cm}^{-1}$ 处为羟基面内弯曲振动吸收峰, 以上均为 PVP 官能团特征峰。从 HGMs 和 HGMs-PVP 图谱中可以看出, 与纯 HGMs 对比, 使用 PVP 改性的 HGMs 在 $3\,455\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{Si}-\text{OH}$ 的伸缩振动峰、 464 cm^{-1} 处的 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 弯曲振动峰、

$1\,082\text{ cm}^{-1}$ 处的 $\text{Si}-\text{O}$ 非对称伸缩振动峰变弱并发生蓝移, 说明 HGMs 表面的 $-\text{OH}$ 官能团与 PVP 双键耦合, 消耗 $-\text{OH}$ 官能团, 证明 PVP 成功活化 HGMs。

2.2 勃姆石溶胶改性 HGMs 微区相结构分析

图 3 为 HGMs 及 HGMs@ Al_2O_3 的 X 射线衍射谱图变化, HGMs 主要成分为 SiO_2 与极少量非晶态物质。在 HGMs 的 XRD 图谱中, $2\theta=22^\circ$ 处有宽衍射尖峰 (023), 为非晶态 SiO_2 的 X 射线特征衍射峰, 而在 $2\theta=22^\circ$ 至 55° 范围内, 未出现 α/β -方石英及 α/β -鳞石英等结构, 证明 HGMs 的球壁成分为非晶态无定形二氧化硅, HGMs 微球表面具有 SiO_4 四面体基本组成单元, 表现出各向同性。对比 HGMs 及 HGMs@ Al_2O_3 的 XRD 图谱发现, HGMs@ Al_2O_3 的 XRD 图谱在 $2\theta=44.48^\circ$ 、 66.78° 出现 α - Al_2O_3 三方晶系衍射特征宽峰 (113) 及 γ - Al_2O_3 立方晶系衍射特征宽峰 (214), 且在 $2\theta=22^\circ$ 处非晶态 SiO_2 衍射特征峰的峰强减弱, 以上说明, 勃姆石溶胶在 HGMs 表面转变为 Al_2O_3 颗粒, 与 HGMs 球壁发生化学键位耦合作用, 暴露在 X 射线下的非晶态 SiO_2 成分减少, 谱图峰强减弱。

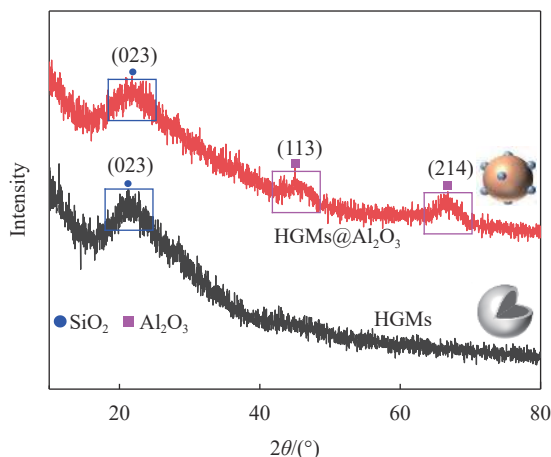


图 3 HGMs@ Al_2O_3 复合微球的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of HGMs@ Al_2O_3 composite microspheres

2.3 HGMs@ Al_2O_3 复合微球的微观形貌分析

图 4 为表面改性处理 HGMs 的 SEM 及 TEM 图像, 从图 4(a) 可以看出, HGMs 表面均匀光滑、无颗粒等负载物。图 4(b) 中可见: HGMs 表面被 PVP 包覆上薄层且壁厚增加。PVP 使 HGMs 表面黏度增加, 对纳米粒子更具吸附性。图 4(c) 为勃姆石溶胶包覆 HGMs 煅烧后的球表面, 与图 4(a) 对比, HGMs 表面富集均匀、致密的 Al_2O_3 颗粒, 粒径在 $50\sim 200\text{ nm}$ 附近且呈现核壳结构。粒子生成可用协同自组装机制^[31]解释。从图 4(d)

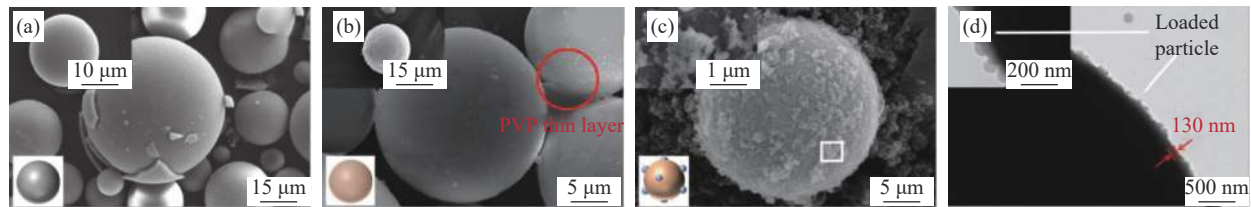


图 4 HGMs 与 HGMs@Al₂O₃ 微球的 SEM 及 TEM 图像: (a) 纯 HGMs; (b) PVP 活化 HGMs; (c) HGMs@Al₂O₃ 微球; (d) HGMs@Al₂O₃ 的 TEM 图像

Fig. 4 SEM and TEM images of HGMs and HGMs@Al₂O₃ microspheres: (a) Pure HGMs; (b) PVP activated HGMs; (c) HGMs@Al₂O₃ microspheres; (d) TEM image of HGMs@Al₂O₃

TEM 图像可见，PVP 在 HGMs 表面覆盖薄层且厚度在 130 nm 左右。表面富集的纳米 Al₂O₃ 颗粒、PVP、基材表面形成了稳定的相结构，未出现相分离，说明 Al₂O₃、PVP、HGMs 之间产生化学键位耦合，以上结果表明：HGMs@Al₂O₃ 复合微球的结构稳定、界面稳定。

2.4 涂层的基本性能

表 1 为涂层在马口铁镀锡板上基本性能。可知，未添加 HGMs@Al₂O₃ 复合微球的涂层附着力为 1 级，随复合微球填充量增加，涂层附着力变为 0 级，即附着力增强。当填充量超 7wt% 时，涂

层附着力变为 1 级。这是由于丙烯酸酯树脂乳液含大量—OH、—COOH 官能团，易与基材表面氧原子、氢氧原子形成化学键，且自身流动性、润湿性强，使涂料在固化前完全贴近基材表面孔隙，相互扩散以致界面消失，因此丙烯酸乳液有较强附着力。随 HGMs@Al₂O₃ 加入，增强了乳液内聚力及粘结性，与基材表面接近时，产生范德华力作用，更利于乳液向基材孔、缝中渗透，从而提高附着力与基材界面的粘结强度，而过高填充量使增强相润湿不充分，与树脂基体界面粘结性下降，以致涂料综合性能降低。

表 1 添加不同隔热填料及含量的水性复合涂层在马口铁片镀锡板上的基本性能

Table 1 Basic properties of composite coatings with different fillers and contents at normal temperature and pressure					
Test item	Thickness/ μm	Adhesive force (ISO)	Pencil hardness	Bending strength/mm	Impact resistance/cm
0wt%	300 \pm 2.7	1	HB	≤ 2	<50
4wt%HGMs	308 \pm 1.7	0	2H	≤ 2	<50
4wt%HGMs@Al ₂ O ₃	307 \pm 3.2	0	3H	≤ 2	>50
5wt%HGMs	305 \pm 2.1	0	3H	≤ 2	<50
5wt%HGMs@Al ₂ O ₃	307 \pm 1.8	0	4H	≤ 2	>50
6wt%HGMs	304 \pm 2.8	0	3H	5	50
6wt%HGMs@Al ₂ O ₃	305 \pm 1.2	0	5H	≤ 2	>50
7wt%HGMs	306 \pm 1.5	0	3H	5	50
7wt%HGMs@Al ₂ O ₃	304 \pm 1.8	0	6H	≤ 2	>50
8wt%HGMs	307 \pm 1.5	1	3H	5	50
8wt%HGMs@Al ₂ O ₃	307 \pm 0.7	1	6H	5	>50

由图 5 可见，随 HGMs@Al₂O₃ 复合粒子填充量增加，涂层硬度、耐冲击性均明显改善。HGMs 作为填料时，涂层最大硬度为 3H，而 HGMs@Al₂O₃ 作为填料时，涂层最大硬度达 6H，这是由于纳米 α/γ -Al₂O₃ 颗粒硬度高，从而改善 HGMs 球壁结构形貌，高硬度的纳米颗粒得以发挥作用，载有高硬度颗粒的 HGMs 富集在复合涂层表面，增强涂层整体硬度。纳米 Al₂O₃ 颗粒尺寸小，表面的活性点易与树脂基体的—OH 官能团形成化学键，增强了 HGMs 大颗粒与乳液界面相容性；与树脂基体的界面结合力增强，使涂层的耐冲击

性能得到较大提高。以上结果表明：当 HGMs@Al₂O₃ 粒子含量为 7wt% 时，复合涂层硬度为 6H，耐冲击高度达 72 cm。

2.5 涂层的疏水性能

材料表面的亲疏水性测试结果如图 6 所示。不掺杂 HGMs@Al₂O₃ 复合微球时，复合涂层水接触角 CA 为 70°，表面属亲水性 (CA<90°)。对比 HGMs 及 HGMs@Al₂O₃ 作为填料时表面亲疏水性变化，可知随 HGMs 含量增加，复合涂层表面由亲水 (CA=70°) 变为疏水 (CA=90.25°)，但接触角在 90°附近，疏水效果不明显，不具备明显的表面自

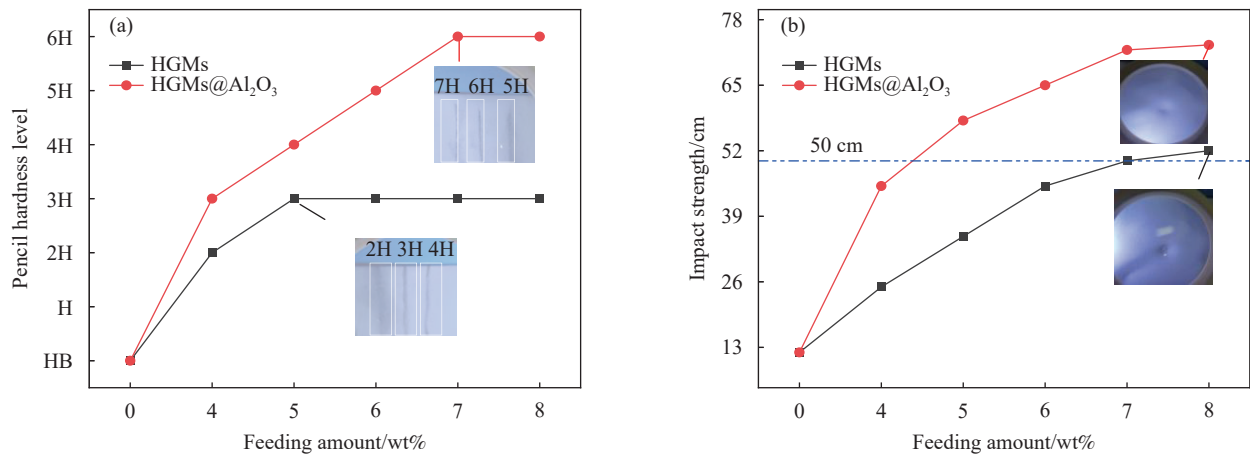


图5 HGMs、HGMs@Al₂O₃ 涂层的硬度 (a) 及耐冲击高度 (b) 测试

Fig. 5 Hardness (a) and impact resistance height (b) tests of HGMs and HGMs@Al₂O₃ coatings

洁力。这是由于纯 HGMs 作填料时，其凸起的光滑表面为水滴负载提供条件，有利于水滴在涂层表面扩散。随 HGMs@Al₂O₃ 复合粒子填充量增加，复合涂层表面变为疏水性 (CA>90°)，当填充量达 7wt% 时，复合涂层水接触角达 120.5°。这是由于 Al₂O₃ 颗粒在 HGMs 球壁表面进行富集包覆，使 HGMs 球壁由光滑变粗糙，表面微小颗粒凸起结构可以吸附空气形成隔离层，托起落在涂层表面的水滴，粗糙粒子覆在涂层表面起到疏水作用。HGMs@Al₂O₃ 粒子含量超 8wt% 时，在聚合物树脂内部产生粒子团聚作用，降低复合涂层耐水性。为验证复合涂层表面有一定自洁力，于去离子水中浸泡，取出后液滴不在涂层内部扩散，在表面形成分散液滴并滑落，如图 7 所示。

面摩擦系数。由于金属氧化物亲水且表面自带—OH 官能团，HGMs@Al₂O₃ 与树脂乳液形成交联点，涂料黏度进一步提高，涂层成膜更致密，表面缺陷减少，提高了复合涂层耐洗刷性。HGMs@Al₂O₃ 含量超 8wt% 时，复合涂层内部粒子团簇导致团聚问题，使涂层耐洗刷性降低。

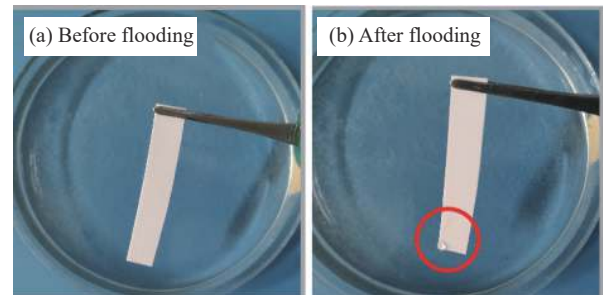
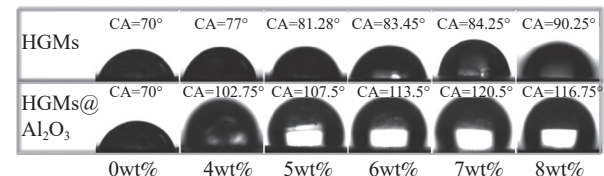


图6 HGMs 和 HGMs@Al₂O₃ 涂层水接触角 (CA) 照片

Fig. 6 Photographs of water contact angle (CA) of HGMs and HGMs@Al₂O₃ coatings

图7 7wt% HGMs@Al₂O₃ 含量的涂层浸水前后照片

Fig. 7 Photos of coating with 7wt% HGMs@Al₂O₃ content before and after immersed in water

2.6 涂层的耐洗刷性与耐磨性分析

由图 8 可见，随 HGMs@Al₂O₃ 含量提高，涂层耐洗刷性呈先增后降的趋势，HGMs@Al₂O₃ 含量为 7wt% 时，涂层耐洗刷次数达 1 940 次，提高了 122.9%。而当纯 HGMs 为隔热填料含量为 6wt% 时，涂层耐洗刷次数最高达 1 720 次。造成以上现象的原因是：涂层表面富集的球形 HGMs@Al₂O₃ 颗粒充当了“润滑剂”的作用，降低涂层表

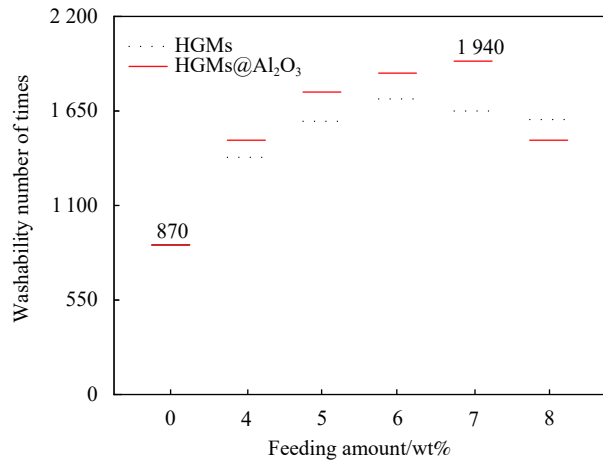


图8 HGMs、HGMs@Al₂O₃ 涂层的耐洗刷性

Fig. 8 Scrub resistance of HGMs and HGMs@Al₂O₃ coatings

图 9 可以发现：填料含量为 0wt% 时，涂层磨损质量及摩擦系数分别为 2.1 mg、0.23，随 HGMs、HGMs@Al₂O₃ 粒子添加，涂层磨损质量及摩擦系数呈先降后升趋势，HGMs@Al₂O₃ 含量为 7wt% 时，涂层磨损质量及摩擦系数分别为 0.9 mg、0.11，分别降低了 57.1%、52.1%。这是由于增强相 Al₂O₃ 的高耐磨性使涂层表面阻力降低，降低冲蚀介质

对涂层表面的切削作用，当 Al₂O₃ 的堆积密度达一定值时，提高涂层整体的耐磨性，为复合材料分担磨损载荷。HGMs@Al₂O₃ 含量为 8wt% 时，在涂层内部出现应力集中，在磨损过程中，过量的 HGMs@Al₂O₃ 微球与树脂界面结合力弱，微球脱落起到磨粒作用，使材料微裂纹扩散，耐磨性能失效，这与耐洗刷性测试结果吻合，印证上述结论。

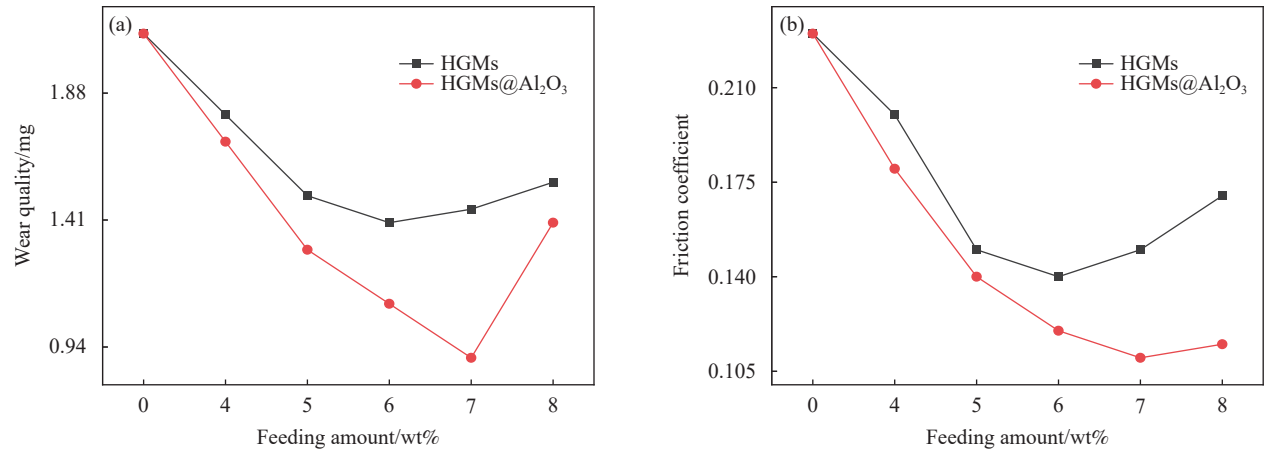


图 9 HGMs、HGMs@Al₂O₃ 涂层的磨损质量 (a) 及摩擦系数 (b)

Fig. 9 Wear quality (a) and friction coefficient (b) of HGMs and HGMs@Al₂O₃ coatings

2.7 涂层的力学性能分析

对比 HGMs 及 HGMs@Al₂O₃ 分别作为掺杂填料时复合涂层的力学性能，如图 10(a) 所示，可以发现随 HGMs@Al₂O₃ 加入，涂层拉伸强度呈先升后降趋势，且拉伸强度保持在 2.3~3.52 MPa，HGMs@Al₂O₃ 掺杂量在 7wt% 时拉伸强度最高可提升 53%。而纯 HGMs 使复合涂层拉伸强度提升不明显，且当填充量超 6wt% 时，由于涂层中所含树脂相对较少，对填料封盖效果较差，涂层体系

致密性降低，复合材料内部存在缺陷，在载荷作用下出现应力集中，致使涂层拉伸强度急剧下降。

由图 10(b) 可知，隔热填料含量为 0wt% 时，涂层断裂伸长率为 152%，而纯 HGMs 作为隔热填料时，涂层断裂伸长率下降明显，这与 Di 等^[32]的研究结果一致。HGMs@Al₂O₃ 作为隔热填料，涂层断裂伸长率下降较小，含量超 7wt% 时，降至 40%。这是由于 HGMs 表面与水性基体存在斥力，分子链之间的相互制约机制“复杂化”，受

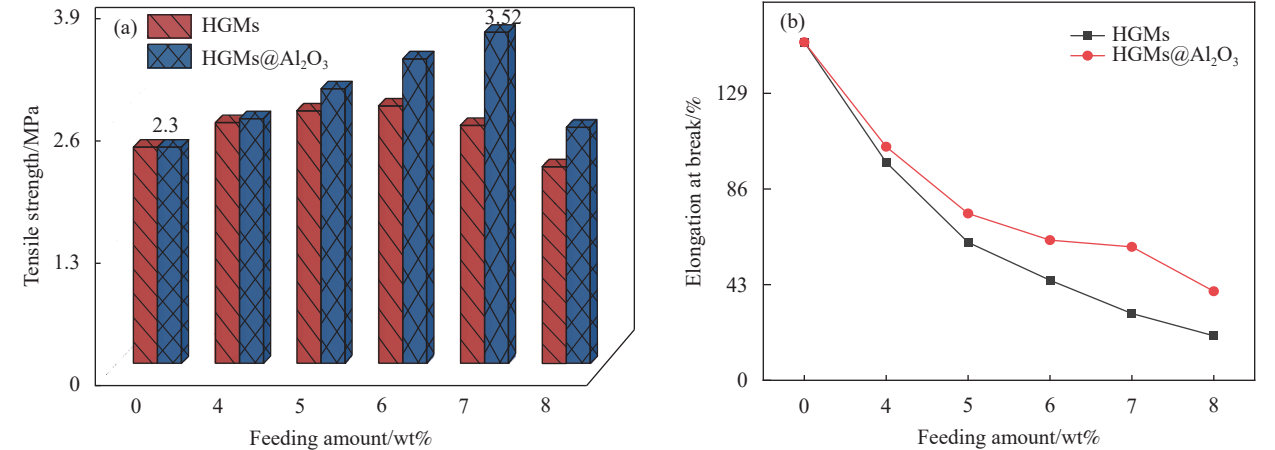


图 10 HGMs、HGMs@Al₂O₃ 涂层的拉伸强度 (a) 及断裂伸长率 (b)

Fig. 10 Tensile strength (a) and elongation at break (b) of HGMs and HGMs@Al₂O₃ coatings

到载荷作用时的解缠结速率减缓。同时基体与填料浸润效果不佳,大晶粒对塑性形变有反向作用,不易与丙烯酸树脂乳液形成性能连续、稳定的界面,相容性较差,导致复合涂层力学性能下降。HGMs@Al₂O₃ 复合微球的加入,连续相和分散相的界面稳定,涂层粘结强度相对增加,其以上结果表明:涂层的刚性增加、韧性下降。经勃姆石溶胶所转变的 Al₂O₃,在聚合物基体与 HGMs 之间起到“桥接”作用,延缓断裂伸长率下降趋势。

2.8 涂层的耐热性能

由图 11(a)可见,在温度测试范围内,随 HGMs@Al₂O₃ 微球含量增加,涂层降解温度随之增高,微球含量超 7wt% 时,涂层耐热性严重下降。HGMs@Al₂O₃ 复合涂层降解分两个阶段:第一阶段, HGMs@Al₂O₃ 微球含量为 7wt% 时,最大热降解温度为 192.0℃,与微球含量为 0wt% 相比提高了 21.5℃,质量损失约 4.8wt%,主要为结合水、复合涂层内部小分子组分的挥发。第二阶段, HGMs@Al₂O₃ 微球含量为 7wt% 时,涂层最大热降解温度为 411.8℃,与微球含量为 0wt% 对比提高约 40.9℃,质量损失约 30.8wt%,主要为高分子链降解阶段,在 320.4℃ 降解峰主要为—COOH 官能团热裂解脱羧反应,生成挥发性水。在 411.8℃ 发生—CH₂—、C=C 裂解反应生成亚甲基衍生物气体。热重分析结果表明: HGMs@Al₂O₃ 微球增强涂层耐热性,是由于 Al₂O₃ 颗粒耐热性能优异,表面亲水增强复合材料凝聚,起到“粘接”作用。

2.9 复合涂层的微观形貌分析

由图 12(a)可见树脂与填料结合紧密,浸润性

良好,无空隙等缺陷,粘结效果良好。从图 12(b)~12(e)可见:随 HGMs@Al₂O₃ 粒子含量增加,复合涂层截面出现球体结构且粗糙不平,与树脂基体形成交联,整体呈现错落有致的复合结构,含量在 4wt%~7wt% 的 HGMs@Al₂O₃ 复合微球涂层分布均匀、空隙致密,其颗粒大部分被丙烯酸树脂乳液浸润构成三维空心高热阻隔热结构,延长了传热路径,有助于提高复合涂层保温隔热性能。HGMs@Al₂O₃ 含量达 8wt% 时,超过逾渗阈值,由图 12(f)中圆形框内可见: HGMs@Al₂O₃ 填充量过高,与纳米级填料颗粒堆叠形成微米级团簇,造成复合涂层内部出现粒子团聚问题,晶粒异常生长导致复合材料强应力集中,热导率呈各向异性,材料力学性能下降明显。

2.10 涂层的保温隔热性能

2.10.1 复合涂层的热导率

改善聚合物隔热性能,提高聚合物体系热阻,可阻止因热损失而造成的热量损耗。热传递实质是高温物体向低温物体传递能量的一种形式,通过载流子的运动及声子得以实现^[33-34],声子定向运动携带能量,即热传导。在聚合物大分子链内部,非晶相的缺陷、杂质、声子与声子之间散射,皆降低声子传播自由程,增加声子损耗,进而提高材料热阻,达到保温隔热的目的。由于聚合物自身隔热性能差,通过引入低热导率的填料在聚合物树脂基体中形成高热阻网络,对自由气体的气相热传导形成阻碍作用,增加声子的能量损耗,来改善复合材料隔热性能。

采用 LFA-447 型激光导热仪来定量研究勃姆石溶胶改性 HGMs 水性复合涂层的隔热性能,测

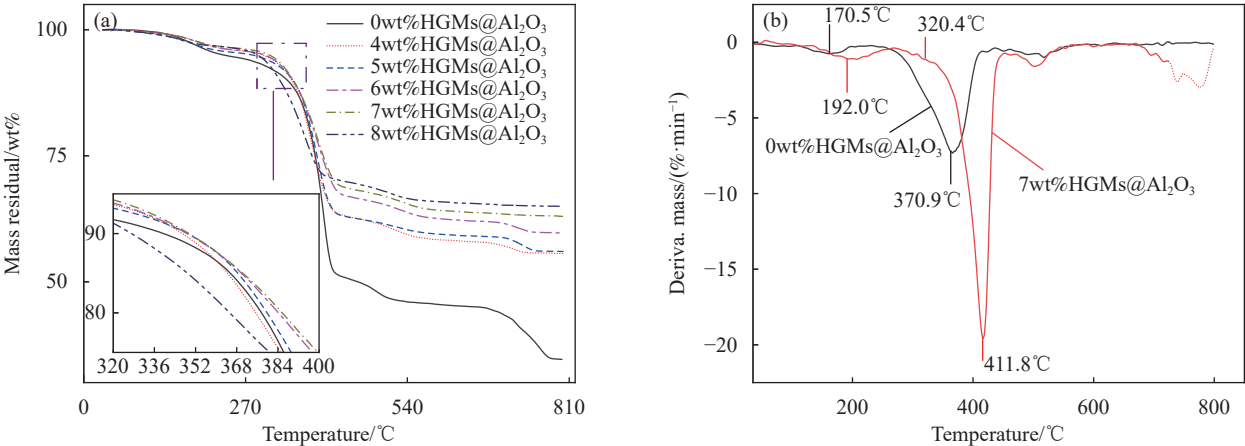


图 11 HGMs@Al₂O₃ 涂层的 TG 曲线 (a) 及 DTG 曲线 (b)

Fig. 11 TG curves (a) and DTG curves (b) of HGMs@Al₂O₃ coating

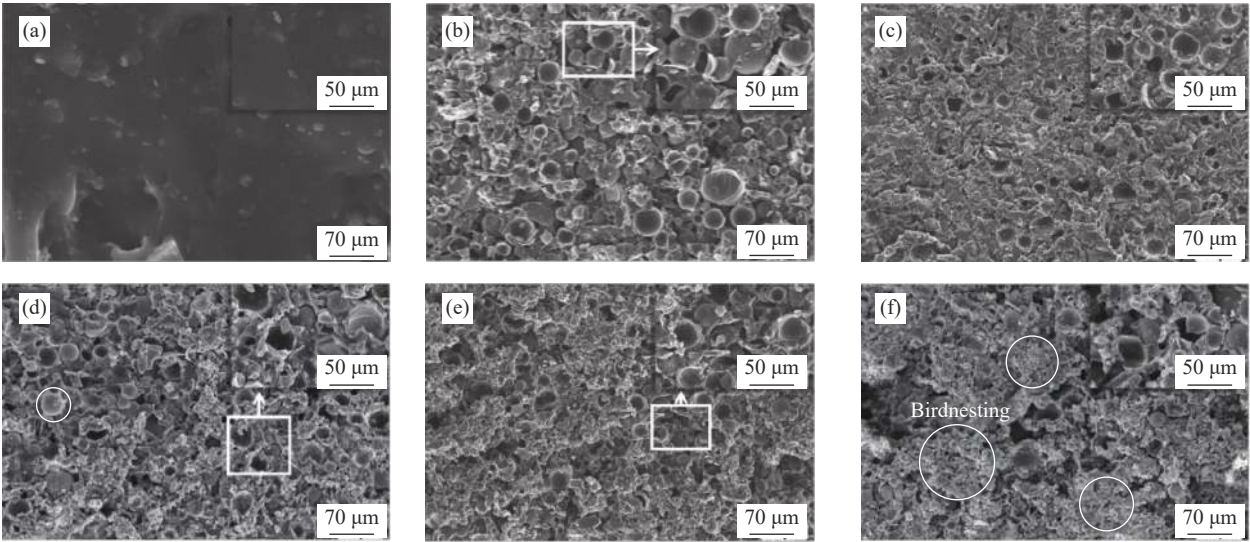


图 12 不同 HGMs@Al₂O₃ 含量复合涂层的断面 SEM 图像: (a) 0wt%; (b) 4wt%; (c) 5wt%; (d) 6wt%; (e) 7wt%; (f) 8wt%

Fig. 12 SEM images of fracture of composite coatings with different HGMs@Al₂O₃ contents: (a) 0wt%; (b) 4wt%; (c) 5wt%; (d) 6wt%; (e) 7wt%; (f) 8wt%

试结果如图 13(a) 所示。可以发现，随隔热填料增加，复合涂层热导率随之下降，与纯 HGMs 作为隔热填料相比，HGMs@Al₂O₃ 水性复合涂层热导率下降较大；隔热填料填充含量 0wt% 时热导率为 0.235 W/(m·K)，对比之下，HGMs@Al₂O₃ 复合涂层填充含量达 7wt% 时，导热系数降至 0.097 W/(m·K)，这是由于 HGMs 导热系数极低，涂层体系内均匀分散延长传热路径，且内部气腔含稀薄气体，在复合涂层内部构建三维隔热气腔，提高界面热阻，对载有能量的声子传播形成缓冲层，降低热传导效率；由勃姆石溶胶转变的 Al₂O₃ 颗粒，增强聚合物树脂基体与 HGMs 相容性，阻止气体穿透涂层，提高复合涂层整体保温隔热性能；图 13(a) 可以发现，随 HGMs@Al₂O₃ 复合微球在聚合物基体中填充量增加，复合材料导热系数

(热导率) 下降趋势变缓，这是由于丙烯酸乳液涂层热导率在 0.219~0.263 W/(m·K)，而 HGMs 热导率 0.070~0.037 W/(m·K)，因此复合涂层最低热导率不低于 0.037 W/(m·K)。当 HGMs@Al₂O₃ 含量超 7wt% 逾渗阈值时，水性基体与填料已不是统一的连续相，内部粒子出现团聚，热导率数值波动较大不能代表复合涂层热导率。

热导率变化指数(*n*)是描述隔热填料含量及导热系数关系的重要参数，可定量描述复合涂层的隔热性能的变化，计算公式如下：

$$n = \frac{\lambda - \lambda_0}{\lambda_0} \times 100\% \tag{1}$$

其中： λ 为涂层导热系数； λ_0 为隔热填料为 0wt% 涂层导热系数。

图 13(b) 可以发现，随 HGMs@Al₂O₃ 粒子含量

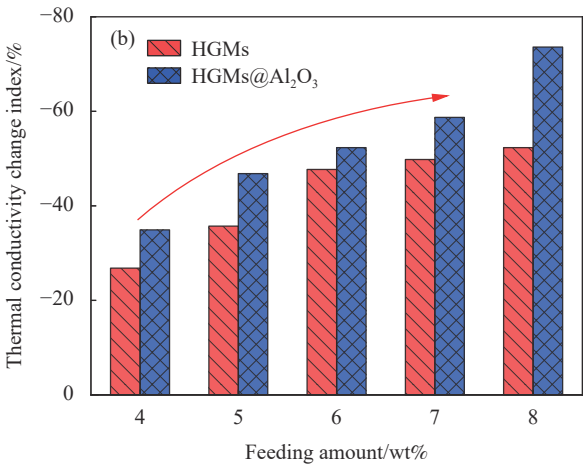
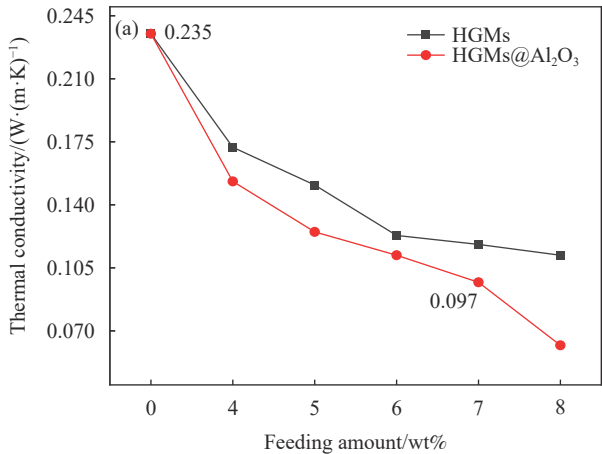


图 13 HGMs、HGMs@Al₂O₃ 涂层的热导系数 (a) 及热导率变化指数 (b)

Fig. 13 Thermal conductivity (a) and thermal conductivity change index (b) of HGMs and HGMs@Al₂O₃ coatings

增加，水性复合涂层热导率明显降低。与丙烯酸乳液基体胶膜对比，纯 HGMs 填充量到 7wt% 时，复合涂层热导率降低了 47.1%，HGMs@Al₂O₃ 复合微球作为隔热填料时，涂层热导率降低 58.7%。这是由于经勃姆石溶胶转化的 Al₂O₃ 纳米颗粒增强基体与 HGMs 的界面相容性，使复合涂层引入的气腔结构稳定性更高。图 13(b) 证明 Al₂O₃、HGMs、聚合物基体三者间存在协同作用，进一步降低涂层热导率，降低热量传递，有助于阻隔材料外部热量。

2.10.2 复合涂层的隔热机制分析

为进一步表征复合涂层在复杂室外环境下的保温隔热性能，采用红外热像仪可视化研究复合涂层的热传递机制。如图 14(a) 所示，模拟 100℃ 室外热场环境，采用相同尺寸的 7 种不同圆形样片覆盖在加热台承载板之上，红外热像仪记录随时间变化的表面温度，比较样品传热速率。结果

表明，隔热填料含量为 0wt% 时，复合涂层加热 160 s 后出现红色高温区域，随 HGMs@Al₂O₃ 含量提高，出现红色区域时间延长。这是由于隔热填料含量提高，涂层内部空心结构堆砌致密，从而增强声子的传播自由程，延长热传导路径。当隔热填料含量达到临界值时，空心结构互相接触，增加了捕获声子的概率，使复合涂层变为高温区域的时间延长。结果表明：HGMs@Al₂O₃ 涂层在室外复杂环境下性能稳定。对比 8wt%HGMs、8wt%HGMs@Al₂O₃ 两圆片可知，8wt%HGMs@Al₂O₃ 涂层隔热性能优异，证明勃姆石溶胶对 HGMs 的改性有效降低涂层向高温区域变化的速率。此外，HGMs@Al₂O₃ 复合微球与 HGMs 相比，增强了空心结构与聚合物基体的界面相容性，提高了声子向高热阻、低热导区域的传播概率，在保温隔热领域更具优势。这与上述热导率结论吻合。图 14(b) 直观表明 HGMs@Al₂O₃ 降低涂层内部热导率。

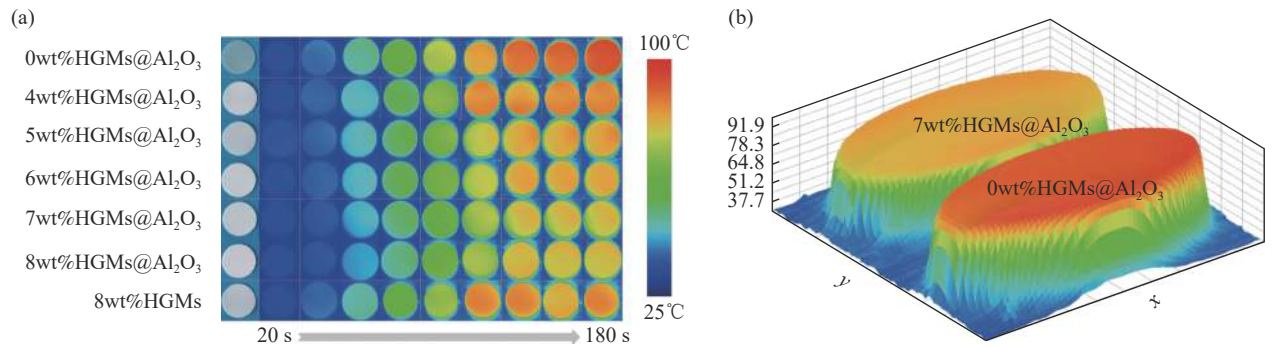


图 14 HGMs、HGMs@Al₂O₃ 涂层的红外热成像图 (a) 及温度平衡时 3D 图 (b)

Fig. 14 Infrared thermograms (a) and 3D diagrams at temperature equilibrium (b) for HGMs and HGMs@Al₂O₃ coatings

结合图 15 可定量描述涂层隔热性能变化。可以发现，加热时样品表面温度分布不同，复合涂层加热 120 s 后温度平衡，此时各样片温度不同，证明随 HGMs@Al₂O₃ 含量增加，复合涂层隔热性能增强。在涂层达到温度平衡后，表面温度稳定，说明 HGMs@Al₂O₃ 复合微球与水性基体呈统一的连续相，热导值波动较小。当复合微球含量为 7wt% 时，涂层在 100℃ 氛围下有 18.1℃ 隔热效果。对比 8wt%HGMs、8wt%HGMs@Al₂O₃ 两曲线可知，HGMs@Al₂O₃ 复合微球相较于 HGMs 做填料时，具有更好的保温隔热效果且平衡温度稳定。与最新研究的泡沫材料^[35]、隔热涂料^[36]相比，HGMs@Al₂O₃ 涂层对厚度依赖性低，在相同的厚度下隔热效率更高。究其原因，核-壳结构内外部

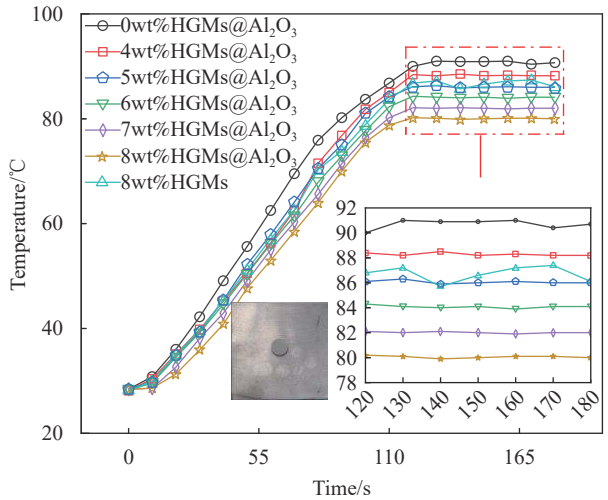


图 15 HGMs@Al₂O₃ 涂层圆片中心点温度随时间变化曲线

Fig. 15 Temperature variation curves of HGMs@Al₂O₃ coated disc center point with time

之间润湿性存在差异,有助于保留 HGMs 球壁、空心腔结构的完整性,使空心骨架在涂层中堆砌密度更高。图 14(a) 中圆片边缘及中心处颜色相同,说明复合涂层为各向同性材料,各个方向的隔热性能良好。

3 结论

通过活性吸附与溶胶-凝胶工艺制备内疏水、外亲水、高强度一体化的空心玻璃微球(HGMs)@Al₂O₃ 复合微球,研究其在保温隔热领域对水性涂层性能的影响,主要结论如下:

(1) FTIR、XRD、SEM 及 TEM 结果表明: Al₂O₃ 颗粒于 HGMs 表面成功富集形成复合微球,且具有完整空心结构;

(2) 与纯 HGMs 相比, HGMs@Al₂O₃ 作为填料时,水性复合涂层综合性能更佳。其中, HGMs@Al₂O₃ 含量为 7wt% 时,涂层拉伸强度及断裂伸长率分别为 3.52 MPa、60%;最大热分解温度提高 11%,涂层表现出优异的耐热性;

(3) HGMs@Al₂O₃ 复合微球显著提高涂层保温隔热性能。其中导热系数为 0.097 W/(m·K),热导率变化指数-58.7%;涂层在 100℃ 的热场氛围中,具备 18.1℃ 稳定的隔热效果,使涂层热导率波动大的问题得以解决。HGMs@Al₂O₃ 水性复合涂层在保温隔热领域具有潜在应用前景。

参考文献:

[1] ADEKOYA O B, OLIYIDE J A, FASANYA I O. Renewable and non-renewable energy consumption-ecological footprint nexus in net-oil exporting and net-oil importing countries: Policy implications for a sustainable environment[J]. *Renewable Energy*, 2022, 189: 524-534.

[2] DOUGLAS L D, RIVERA-GONZALEZ N, COOL N, et al. A materials science perspective of midstream challenges in the utilization of heavy crude oil[J]. *ACS Omega*, 2022, 7(2): 1547-1574.

[3] SU C W, PANG L D, TAO R, et al. Renewable energy and technological innovation: Which one is the winner in promoting net-zero emissions[J]. *Technological Forecasting and Social Change*, 2022, 182: 121798.

[4] RABBAT C, AWAD S, VILLOT A, et al. Sustainability of biomass-based insulation materials in buildings: Current status in France, end-of-life projections and energy recovery potentials[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 156: 111962.

[5] TIAN J, YANG Y, XUE T, et al. Highly flexible and compress-

ible polyimide/silica aerogels with integrated double network for thermal insulation and fire-retardancy[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2022, 105: 194-202.

[6] YANG S J, ZHANG L W. Research on properties of rock-mineral wool as thermal insulation material for construction[J]. *Advanced Materials Research*, 2012, 450: 618-622.

[7] KOWALCZYK Ł, KOROL J, CHMIELNICKI B, et al. One more step towards a circular economy for thermal insulation materials—Development of composites highly filled with waste polyurethane (PU) foam for potential use in the building industry[J]. *Materials*, 2023, 16(2): 782.

[8] OUYANG D, YAN H, SONG J, et al. Combustion characteristics and fire hazard of polystyrene exterior wall thermal insulation materials[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023, 140(8): e53503.

[9] SHAO H, XU H, ZHU W, et al. Thermal-mechanical properties of polystyrene insulation board under defect condition and their influence on lining structure of conveyance channel[J]. *Cold Regions Science and Technology*, 2023, 206: 103752.

[10] ZHANG H, WANG F, LIANG J S, et al. Current situation and development trend in thermal insulation coatings[C]//4th 2016 International Conference on Material Science and Engineering (ICMSE 2016). Paris: Atlantis Press, 2016: 340-345.

[11] WEI Z Y, MENG G H, CHEN L, et al. Progress in ceramic materials and structure design toward advanced thermal barrier coatings[J]. *Journal of Advanced Ceramics*, 2022, 11(7): 985-1068.

[12] DAROLIA R. Thermal barrier coatings technology: Critical review, progress update, remaining challenges and prospects[J]. *International Materials Reviews*, 2013, 58(6): 315-348.

[13] LI T T, CHUANG Y C, HUANG C H, et al. Applying vermiculite and perlite fillers to sound-absorbing/thermal-insulating resilient PU foam composites[J]. *Fibers and Polymers*, 2015, 16: 691-698.

[14] FRALEONI-MORGERA A, CHHIKARA M. Polymer-based nano-composites for thermal insulation[J]. *Advanced Engineering Materials*, 2019, 21(7): 1801162.

[15] ZHAO C, DIAO S, YUAN Y, et al. Preparation and properties of hollow glass microsphere/silicone rubber composite material with the transition layer of silicone resin[J]. *Silicon*, 2021, 13: 517-522.

[16] LU X, QU J, HUANG J. Mechanical, thermal and rheological properties of hollow glass microsphere filled thermoplastic polyurethane composites blended by normal vane

- extruder[J]. *Plastics, Rubber and Composites*, 2015, 44(8): 306-313.
- [17] ZHANG Z, WANG K, MO B, et al. Preparation and characterization of a reflective and heat insulative coating based on geopolymers[J]. *Energy and Buildings*, 2015, 87: 220-225.
- [18] WINKEL D, SCHNETTLER A. Investigations on the dielectric strength of syntactic foam at cryogenic temperature and the impact of the filler material on the volume shrinkage[C]//2012 IEEE International Symposium on Electrical Insulation. San Juan: IEEE, 2012: 582-586.
- [19] FLYNN BOLTE K T, BALARAMAN R P, JIAO K, et al. Probing liquid-solid and vapor-liquid-solid interfaces of hierarchical surfaces using high-resolution microscopy[J]. *Langmuir*, 2018, 34(12): 3720-3730.
- [20] HU Y, MEI R, AN Z, et al. Silicon rubber/hollow glass microsphere composites: Influence of broken hollow glass microsphere on mechanical and thermal insulation property[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 79: 64-69.
- [21] SWETHA C, KUMAR R. Quasi-static uni-axial compression behaviour of hollow glass microspheres/epoxy based syntactic foams[J]. *Materials & Design*, 2011, 32(8-9): 4152-4163.
- [22] BANG J H, LIM S H, PARK E, et al. Chemically responsive nanoporous pigments: Colorimetric sensor arrays and the identification of aliphatic amines[J]. *Langmuir*, 2008, 24(22): 13168-13172.
- [23] SONG L, ZONG L S, WANG J Y, et al. Preparation and performance of HGM/PPENK-based high temperature-resistant thermal insulating coatings[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2021, 39(6): 770-778.
- [24] GAO J, ZHU T, ZHANG Z, et al. Research on Interface modification and thermal insulation/anticorrosive properties of vacuum ceramic bead coating[J]. *Coatings*, 2022, 12(3): 304.
- [25] NIAZI P, KAREVAN M, JAVANBAKHT M. Mechanical and thermal insulation performance of hollow glass microsphere (HGMS)/fumed silica/polyester microcomposite coating[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2023, 176: 107387.
- [26] SHARMA J, POLIZOS G. Hollow silica particles: Recent progress and future perspectives[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(8): 1599.
- [27] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 色漆和清漆漆膜的划格试验: GB/T 9286—1998[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
- National Technical Committee for Standardization of Coatings and Pigments. Scratch test for color and varnish films: GB/T 9286—1998[S]. Beijing: China Standard Press, 1998.
- [28] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 色漆和清漆: 铅笔法测定漆膜硬度: GB/T 6739—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- National Technical Committee for Standardization of Coatings and Pigments. Colored paints and varnishes: Determination of film hardness by the pencil method: GB/T 6739—2006[S]. Beijing: China Standard Press, 2006.
- [29] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 色漆和清漆弯曲实验(圆柱轴): GB/T 6742—2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- National Technical Committee for Standardization of Coatings and Pigments. Color paint and varnish bending test (cylindrical shaft): GB/T 6742—2007[S]. Beijing: China Standard Press, 2007.
- [30] 全国涂料和颜料标准化技术委员会. 漆膜耐冲击测定法: GB/T 1732—2020[S]. 北京: 中国标准出版社, 2020.
- National Technical Committee for Standardization of Coatings and Pigments. Paint impact resistance measurement method: GB/T 1732—2020[S]. Beijing: China Standard Press, 2020.
- [31] TAGLIARO I, COBANI E, CARIGNANI E, et al. The self-assembly of sepiolite and silica fillers for advanced rubber materials: The role of collaborative filler network[J]. *Applied Clay Science*, 2022, 218: 106383.
- [32] DI Z, MA S, WANG H, et al. Modulation of thermal insulation and mechanical property of silica aerogel thermal insulation coatings[J]. *Coatings*, 2022, 12(10): 1421.
- [33] ZHANG S, LI Z, YAO Y, et al. Heat transfer characteristics and compatibility of molten salt/ceramic porous composite phase change material[J]. *Nano Energy*, 2022, 100: 107476.
- [34] HE Y L, XIE T. Advances of thermal conductivity models of nanoscale silica aerogel insulation material[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 81: 28-50.
- [35] HAN T L, GUO B F, ZHANG G D, et al. Facile synthesis of hollow glass microsphere filled PDMS foam composites with exceptional lightweight, mechanical flexibility, and thermal insulating property[J]. *Molecules*, 2023, 28(6): 2614.
- [36] MA Z, ZHANG J, MALUK C, et al. A lava-inspired micro/nano-structured ceramifiable organic-inorganic hybrid fire-extinguishing coating[J]. *Matter*, 2022, 5(3): 911-932.