

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.07.029

节能型高分子材料在建筑工程中的应用

杨瑞芳,周毅英

(河南质量工程职业学院,河南平顶山 467000)

摘要:综述了建筑用传统节能型高分子材料和新型节能型高分子材料在建筑工程中的应用,其中传统型节能型高分子材料包括聚氨酯、聚苯乙烯、酚醛树脂和相变材料等直接节能保温材料,以及抗菌材料、防潮材料等间接节能材料;新型节能型高分子材料则包括太阳能电池、环境敏感型高分子材料等。直接型节能材料利用自身的保温性能降低建筑物的能耗,而间接型节能材料则通过延长自身使用寿命来降低建筑成本;新型节能材料可以利用清洁能源为建筑物供能,或是通过改变自身性能来适应环境,降低建筑能耗。

关键词:节能高分子材料;建筑工程;保温材料;聚合物太阳能电池;热致变色材料

中图分类号: TQ328 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)07-0147-04

Application of Energy-Saving Polymers on Construction Engineering

Yang Ruifang, Zhou Yiyang

(Henan Quality Polytechnic, Pingdingshan 467000, China)

Abstract : The traditional energy-saving type polymers for construction engineering and novel energy saving polymers for construction were introduced, which traditional energy-saving building materials including direct energy-saving materials as polyurethane, polystyrene, phenolic resin and phase change material, and indirect energy saving material as antibacterial materials, moisture-proof material. The novel energy-saving materials include solar cells, environment sensitive polymers. Direct type energy-saving materials can reduce the energy consumption in construction due to its thermal insulation performance, and indirect type energy-saving materials can reduce the construction cost by prolonging their service life. The new type of energy-saving materials can supply energy for the building by using of clean energy, or reduce the energy consumption of the building by changing its performance to adapt to the environment.

Keywords : energy saving polymer ; building engineering ; thermal insulation material ; polymer solar cell ; heat induced discoloration material

高分子材料具有独特的固有性能,与金属和无机材料相比,其生产成本较低,而且经过改性后无论是在强度还是在功能性上都可以与这两者相媲美。随着高分子学科近一个世纪的发展,越来越多的高分子材料种类被发现,高分子材料已经渗透到各个行业。尤其是在建筑行业,一些高分子材料具有保温、防潮、抗菌等优良的性能,可以大大改善居民的居住环境。

建筑行业是我国的一大支柱产业,据有关资料统计,在500亿平方米的既有建筑物中,大约450亿平方米左右的建筑物为非节能型建筑。建筑物的冬季供暖和夏季制冷措施造成了这些建筑的平均年能耗占我国所有产业总能耗的30%以上。节能建筑受到了广泛的关注,新增建筑物中节能建筑的比例有所提高,不过也仅有10%~20%。高分子材料的功能性使其具有良好的保温效果,将其应用于建筑工程中可以大大降低供暖和制冷的能耗,甚至一些具有储能作用的

高分子材料还可以利用太阳能、风能等清洁能源为建筑物提供能源。笔者从传统节能材料和新型节能材料两个方面进行阐述,详细介绍各类节能型高分子建筑材料的性能特征及研究进展。

1 传统节能型高分子材料

传统节能型高分子材料主要是指保温材料,包括以聚氨酯为代表的第三代保温材料,聚苯乙烯为代表的第二代保温材料,酚醛树脂为代表的第四代保温材料和相变材料为主的第四代保温材料。在建筑工程中,所选的保温材料首先要具有优异的保温性能,其次要具有良好的耐潮性、耐火性和耐化学腐蚀性,进而保证其在使用过程中的尺寸稳定性和寿命,最后这些保温材料还必须具有较好的力学性能,用以保

联系人:杨瑞芳,实验师,研究方向为工程测量、工程施工及相关材料研究

收稿日期:2016-04-12

证施工过程中的可操作性。

硬质聚氨酯泡沫塑料作为第一代保温材料一直受到建筑行业的青睐,这是因为现场喷涂后的聚氨酯材料的热导率仅有 $0.020 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,即使老化后热导率有所上升,也可以保持在 $0.023 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,远远超越其它材料的保温性能。聚氨酯材料具有优异的保温性能的原因是其闭孔率高于 90%,并且材料内部填充物为热导率极低的发泡剂和二氧化碳气体。聚氨酯泡沫塑料这种极高的闭孔率也赋予了材料本身优异的防水和防潮性能,空气中的潮气难以进入材料本身,其尺寸稳定性和使用寿命都得以保障。另外,聚氨酯与金属材料、无机材料、木材、竹纤维、碳纤维、玻璃纤维等纳米材料以及其它复合材料的相容性都较好,适合利用上述材料对其进行复合改性,从而提高其力学性能。聚氨酯复合材料的施工方法有喷涂、浇筑等,所制备的聚氨酯复合材料具有较高的撕裂强度。但由于聚氨酯泡沫塑料防火性能较差,会造成建筑物安全性降低,所以国内外研究学者一直都致力于对其进行改性,制备阻燃性能良好的聚氨酯材料。对聚氨酯阻燃性能的改进方法一般都是将其与阻燃材料进行复合,将其极限氧指数提高至合格水平(聚氨酯本身的极限氧指数为 17%,而国家标准要求为 26%),其中红宝丽公司通过多年的研发实验,不仅成功将聚氨酯的极限氧指数提高至合格水平,甚至还制备出了阻燃性能极高的聚氨酯复合材料(极限氧指数高达 32%)^[1]。

聚苯乙烯作为第二代保温材料,在目前市场上的占有率高达 85% 以上。聚苯乙烯隔热和防水性良好,是一种极具潜力的保温防潮材料。另外,聚苯乙烯具有良好的吸震性能、化学稳定性及力学性能,并且在施工过程中操作简便,可广泛应用于建筑外墙的保温层,但是其较差的阻燃性能在一定程度上限制了其更为广泛的应用。高岩^[2]利用自制的阻燃胶与聚苯乙烯混合制备出高阻燃型聚苯乙烯保温材料,在 $700 \sim 1000^\circ\text{C}$ 的酒精喷灯下进行燃烧试验,30 min 内没有出现燃烧现象。并且将这类阻燃型聚苯乙烯于室温下浸泡在水中,24 h 内未出现失色、脱落等现象,并且这类阻燃型聚苯乙烯依然具有较为优异的保温性能。曾尤等^[3]利用膨胀石墨与聚苯乙烯共混制备复合保温材料,当膨胀石墨含量为 11%~15% 时,所制备的复合材料离火自熄时间可缩短至 1.3 s,并且材料的热导率依然可以控制在 $0.027 \sim 0.028 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。徐子芳等^[4]利用直径为 $2.0 \sim 2.5 \text{ mm}$ 的聚苯乙烯颗粒,掺杂 20%~25% 的粉煤灰、10% 的石灰和 5% 的石膏,所制备的复合型聚苯乙烯保温砖的热导率仅为 $0.505 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

与第一代和第二代保温材料相比,酚醛树脂材料的阻

燃性能得到了很大的提高,并且酚醛树脂也具有十分优异的保温性、较低的化学毒性和燃烧发烟量,这使其不仅可以保证建筑的节能,也可以提高建筑物的安全性。为了将酚醛树脂广泛地应用于建筑行业中,国内外学者致力于提高其力学性能,进而改善其脆性,简化施工过程和降低操作难度。共混型酚醛树脂复合材料是一种典型的改性酚醛树脂,主要是将芳纶纤维、脲醛树脂、麦芽糊等高分子材料,碳纤维、木纤维、玻璃纤维等高强度无机材料以及蒙脱土、二氧化硅等无机纳米材料与酚醛树脂基体进行共混复合,这些填充材料均可以在不同程度上提高酚醛树脂的韧性和力学强度,改善其加工性能和可操作性。例如,陈丽亚等^[5]制备了膨胀珍珠岩与酚醛树脂的复合材料,并添加了适量的增韧剂(2%)、憎水剂(0.6%)和固化剂(4%),制备的酚醛树脂复合材料的热导率仅为 $0.047 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,拉伸强度、弯曲强度和冲击强度分别为 1.65 MPa , 1.44 MPa 和 $1.47 \text{ kJ}/\text{m}^2$,拉伸弹性模量约为 2.50 MPa ,吸湿率仅为 2.03%。位东^[6]研究的酚醛树脂/麦芽糊复合材料和脲醛树脂/酚醛树脂复合材料的压缩强度和脆性都得到了较大的改善。彭定忠^[7]将 A200 亲水纳米二氧化硅与酚醛树脂复合,成功提高了酚醛树脂的力学强度。另外,夹层型酚醛树脂复合材料也是一种典型的改性酚醛树脂材料,这种材料以酚醛树脂为支撑骨架,将板材、蜂窝材料和纤维材料作为夹层增强材料,进而提高材料本身的压缩强度。李居影等^[8]将 Nomex 纸蜂窝作为夹层材料对酚醛树脂进行改性,经过固化后,材料的压缩强度可提高至 4.07 MPa ,横向剪切强度和纵向剪切强度分别提高至 1.42 MPa 和 1.56 MPa ,并且材料的阻燃性能和保温性能都十分优异[B2 级阻燃,热导率为 $0.045 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$]。崔旭等^[9]利用纳米二氧化硅粒子对酚醛树脂进行改性,当二氧化硅含量为 1.5% 时,所制备的改性酚醛树脂的冲击强度高达 $2.25 \text{ kJ}/\text{m}^2$ 以上,极限氧指数最高可达 41%,在高温酒精喷灯下灼烧 10 min 未被烧穿,且没有毒烟产生。另外碳纳米材料也对酚醛树脂具有良好的改性作用,宋丽霞等^[10]在酚醛树脂中添加 10% 左右的碳纳米材料,所制备的复合材料的拉伸强度高达 6.7 MPa ,弯曲强度达 9.8 MPa ,其阻燃性得到明显改善,保温性能依旧优异,热导率约控制在 $0.030 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。

相变高分子材料是新兴的第四代保温材料,主要以固相-液相相变材料为主。这类相变材料的保温机理是:在温度高于其相变温度后,固相转变为液相,发生吸热反应,使室温降低;反之,液相转变为固相,放热使室温升高。最常见的相变材料为石蜡,通常将其与聚烯烃、聚乙二醇或乙烯-乙酸乙烯共聚物等高分子材料进行共混,一方面利用相变材料

起到保温作用,另一方面利用高分子网络来保证其力学性能^[11]。最早应用于建筑工程的相变材料实例发生在德国,而我国目前主要是在其它保温材料中辅以相变高分子材料。周柱武^[12]利用聚丙烯纤维和石蜡制备了一种相变保温材料,当石蜡含量为 58.7% 时,该材料的热导率仅为 0.063 W/(m·K),相变储能率为 3.403 W/kg。北京化工大学的苏磊静^[13]分别以固体石蜡和液体石蜡作为相变材料,以聚乙烯、乙烯/乙酸乙烯酯和乙烯/辛烯共聚物为基体制备了相变保温材料,这些复合材料的相变温度为 20~60℃,相变潜热可高达 116~145 J/g,渗透率可控制在 0.6% 以内,压缩强度高达 12 MPa。

聚合物性能改善通常涉及提高耐化学腐蚀、耐高温性、耐低温性、防潮性、防火性以及延长其使用寿命等,通过这种方式来降低建筑材料的生产成本的材料均为间接型节能高分子材料,间接型节能高分子材料也属于传统节能型高分子材料的一种。例如制备高交联度、超支化或纳米复合的聚氨酯可以提高材料本体的防潮性,从而使其尺寸稳定性和使用寿命都得到了提高^[14-15];利用纳米 Ag、纳米 ZnO、纳米 TiO₂ 作为掺杂组分,与长链支化的季铵盐封端的聚合物复合,可有效提高聚合物的抗菌性和使用寿命^[16]。

2 新型节能型高分子材料

新型节能型高分子材料主要包括储能型和节能型两大类。其中聚合物太阳能电池是典型的储能型高分子材料。聚合物太阳能电池的发现在很大程度上拓宽了太阳能电池器件的类别,与传统的单晶硅或多晶硅太阳能电池相比,聚合物太阳能电池生产成本低、污染小,尤其是聚合物太阳能电池优良的加工性能使其可以制备出柔性、形状各异的太阳能电池器件,不仅简化了在建筑工程施工中的过程,而且还可以保证居住环境的美观^[17-21]。20 世纪 90 年代初期, J. H. Burroughes 等^[22]合成了共轭聚合物聚对苯乙炔,通过对其光电性能的研究,开启了共轭聚合物制备聚合物太阳能电池的新篇章。直到本世纪初期,经过国内外研究学者 20 多年的潜心研究,以聚对苯乙炔为电子给体,富勒烯为电子受体所组装的太阳能电池器件的光电转化效率已经可以达到 4%~5%。

为了进一步提高聚合物太阳能电池的光电转化效率,国内外的研究学者主要从研发新型电子给体材料和电子受体材料、调控活性层相貌、开发新型器件结构几个方面进行研究。其中电子给体材料主要以低能带间隙的聚合物为主,所制备的太阳能电池器件的转化率较高,典型的聚合物材料有噻吩类聚合物、聚茱萸类、吡啶和吡咯类共聚物等,如 3-己基噻吩、苯并噻二唑共聚物、N-十二烷基吡咯和吡啶共聚物

等。具有代表性的电子受体材料主要有梯形聚合物和杂环聚合物,这两类聚合物与电子给体材料具有较为合适的相容性,在一定程度互容的基础上又存在相分离结构,激子分裂界面的产生导致无数异质结的出现,有效分离界面和光电转化效率都得到提高。典型的杂环聚合物有聚对苯撑类聚合物,由于其较差的溶解性,比较适合组装双层 P/N 异质结型聚合物太阳能电池器件;典型的梯形聚合物有聚(苯并咪唑-苯并菲咯啉),自身的平面结构赋予它较为优异的光学性能,其平面结构又提高电子传输效率,应用于太阳能电池中可以有效改善器件的光电性能。

自 20 世纪 90 年代以来,经过 20 多年对材料研发和器件优化的研究,聚合物太阳能电池的光电效率已经得到了突飞猛进的发展。研究发现,只要太阳能电池的光电转化效率高于 7.0%,便可以投入中型生产线进行批量生产,而 2009 年美国的 Solarmer 能源公司所制备的聚合物太阳能电池的光电转化率已经提高至 7.9%,而且相对硅太阳能电池来说,生产成本节省至 20% 左右。同时期, Dou Letian 等^[23]所制备的串联型太阳能电池器件中包含了不同吸收波段的多个电池器件,这种串联电池的光电转换率可高达 8.62%。次年,日本的 Sumitomo Chemical 公司对 Dou Letian 等研制的串联电池进行改性,通过集成吸收红外光波段的聚合物材料,光电转换率达到了 10.6%,并且得到了经美国国家可再生能源实验室的认证。

另外一种新型节能高分子材料是环境敏感型聚合物材料,其中以热致变色材料为主^[24-27]。热致变色聚合物的工作原理是:在材料的相转变温度条件下,聚合物结构发生变化,从而使其外观颜色发生变化。聚 N-异丙基丙烯酰胺的相转变温度约为 31.5℃,处于人体体感舒适温度范围内。当温度低于 31.5℃ 时,聚 N-异丙基丙烯酰胺聚合物链内部含有高密度的氢键,使材料显黑色;当温度高于 31.5℃ 时,聚合物内部氢键密度大大降低,而范德华力密度则相对增高,材料显白色。利用聚 N-异丙基丙烯酰胺制作的建筑外墙或建筑屋顶在高温时显白色,反射空气中的热量,降低建筑内部的温度,而在低温时显黑色,吸收空气中的热量,为建筑内部保温,可以在一定程度上减少建筑供暖和制冷的能耗。

3 结语

传统节能高分子材料包括直接型和间接型两种,其中直接型节能材料主要是指保温材料,主要包括聚氨酯、聚苯乙烯、酚醛树脂和相变材料,这些保温材料应用于建筑工程中有效降低了建筑物供暖和制冷所需的能耗;间接节能材料则主要是通过降低生产成本或延长使用寿命来减小建筑施工过程的成本,包括抗菌、防火、防潮和耐化学腐蚀高分子材

料等。新型高分子材料则主要包括储能材料和环境敏感型聚合物材料,其中储能材料主要是指聚合物太阳能电池,通过利用清洁能源为建筑物提供能源,而环境敏感型聚合物则能通过改变自身性质来适应周围环境,如热致变色材料会受到环境温度影响来改变自身颜色,用于建筑物,从而使建筑物达到节能的效果。随着节能型高分子材料的开发,节能型高分子材料在建筑中的重要性将越来越凸显,必将成为现代建筑的重要材料之一。

参考文献

- [1] 何小芳,等.材料导报,2012,26(7):149-153.
He Xiaofang, et al. Materials Review, 2012, 26(7):149-153.
- [2] 高岩.难燃型可发性聚苯乙烯保温材料的制备[D].长春:吉林大学,2013.
Gao Yan. Preparation of heat insulating of flame-retarding expandable polystyrene[D]. Changchun: Jilin University, 2013.
- [3] 曾尤,等.沈阳建筑大学学报:自然科学版,2012,28(5):878-883.
Zeng You, et al. Journal of Shenyang Jianzhu University: Natural Science, 2012, 28(5):878-883.
- [4] 徐子芳,等.中国矿业大学学报,2011,40(2):264-268.
Xu Zifang, et al. Journal of China University of Mining & Technology, 2011, 40(2):264-268.
- [5] 陈亚丽.膨胀珍珠岩/酚醛树脂复合保温材料制备与性能研究[D].信阳:信阳师范学院,2013.
Chen Yali. Study on preparation and property of composite materials with the expansion perlite and phenol-formaldehyde resin[D]. Xinyang: Xinyang Normal University, 2013.
- [6] 位东.酚醛泡沫保温材料的改性研究[D].长春:长春工业大学,2012.
Wei Dong. Modification of phenolic foam thermal insulation material[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2012.
- [7] 彭定忠.建筑节能,2015,43(2):68-69.
Peng Dingzhong. Building Energy Efficiency, 2015, 43(2):68-69.
- [8] 李居影,等.玻璃钢/复合材料,2015(2):64-67.
Li Juying, et al. Fiber Reinforced Plastics / Composites, 2015(2):64-67.
- [9] 崔旭.高性能酚醛泡沫保温材料的增韧改性研究[D].长春:长春工业大学,2015.
Cui Xu. Study on toughening of high-performance phenolic foam insulation materials[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2015.
- [10] 宋丽霞,等.合成树脂及塑料,2016,33(2):43-45,70.
Song Lixia, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2016, 33(2):43-45, 70.
- [11] 罗超云,等.化工新型材料,2010,38(7):100-102.
Luo Chaoyun, et al. New Chemical Materials, 2010, 38(7):100-102.
- [12] 周柱武.新型相变保温材料的研制与性能[D].合肥:合肥工业大学,2014.
Zhou Zhuwu. Preparation and properties of new phase change thermal insulation material[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2014.
- [13] 苏磊静.石蜡复合定形相变储能材料的结构性能研究[D].北京:北京化工大学,2013.
Su Leijing. Research on structure and performance of paraffin composite shape-stabilized phase change energy storage materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [14] 张凡,等.粘接,2014(2):75-79.
Zhang Fan, et al. Adhesion, 2014(2):75-79.
- [15] 张秀娥,等.中国涂料,2011,26(12):26-31.
Zhang Xiu'e, et al. China Coatings, 2011, 26(12):26-31.
- [16] 刘耀斌,等.化学通报,2010,73(2):118-125.
Liu Yaobin, et al. Chemistry, 2010, 73(2):118-125.
- [17] 曾望东,等.广州化工,2010,38(7):43-46.
Zeng Wangdong, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2010, 38(7):43-46.
- [18] Zhang Hao, et al. Polymer International, 2015, 64:957-962.
- [19] 杨正龙,等.化学进展,2011(12):2607-2616.
Yang Zhenglong, et al. Progress in Chemistry, 2011(12):2607-2616.
- [20] 李永玺,等.功能高分子学报,2014,27(4):432-452.
Li Yongxi, et al. Journal of Functional Polymers, 2014, 27(4):432-452.
- [21] 李永舫.高分子通报,2011(10):33-49.
Li Yongfang. Polymer Bulletin, 2011(10):33-49.
- [22] Burroughes J H, et al. Nature, 1990, 347:539-541.
- [23] Dou Letian, et al. Nature Photonics, 2012, 6:180-185.
- [24] 姜德美.聚二炔热致可逆变色材料及聚苯乙烯复合粒子的制备与性能研究[D].兰州:西北师范大学,2013.
Jiang Demei. Synthesis and characterization of reversible thermochromatic material of polydiacetylene and polystyrene composite particles[D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2013.
- [25] 冯宗财,等.高分子材料科学与工程,2015(9):23-27.
Feng Zongcai, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2015(9):23-27.
- [26] 吴国龙,等.光致变色高分子组合物:中国,102585423A[P].2012-07-18.
Wu Guolong, et al. Photo induced discoloration polymer composition: CN, 102585423 A[P]. 2012-07-18.
- [27] 邱明艳,等.高分子材料科学与工程,2015(9):53-57.
Qiu Mingyan, et al. Polymer Materials Science and Engineering, 2015(9):53-57.