http://pmse.scu.edu.cn

中空玻璃微球/有机硅复合涂层的制备及其辐射制冷性能

范维维[1], 魏 欢[1], 高 强[1], 赵建明[1], 范浩军[1,2]

(1. 四川大学 皮革化学与工程教育部重点实验室,四川 成都 610065; 2. 先进高分子材料全国重点实验室(四川大学),四川 成都 610065)

摘要:聚合物辐射制冷涂层在户外服役过程中易受外界灰尘、酸雨、化学品、紫外辐照等因素影响,导致其辐射制冷效果大幅下降。文中采用中空玻璃微球(HGM)为功能填料、聚二甲基硅氧烷(PDMS,俗称有机硅)为聚合物基材,制备了含中空玻璃微球的有机硅辐射制冷涂层(PDMS-HGM),并对涂层的微观形貌、疏水自洁性、光学性能、户外辐射制冷效果及持久性进行了研究。结果表明,当 HGM 质量分数为 30%时,填料能够较好地分散于 PDMS 基体中,形成均匀、致密的两相结构。与 PDMS 相比,PDMS-HGM30 的静态水接触角由 116°增加至 142°,滚动角由 21°下降至 12°,疏水性和自清洁效果明显提升。PDMS-HGM30 复合涂层的太阳光反射率和大气透明窗口红外发射率分别达到 88.2%和 95.0%,日间亚环境降温为 8.1 ℃,经表面污染物冲刷、酸碱溶液浸泡、紫外光辐照处理后,其辐射制冷效果仍能保持在 91%以上,展现出良好的户外长效辐射制冷效果。

关键词:有机硅涂层;中空玻璃微球;被动辐射制冷;疏水自洁;户外耐持久性

中图分类号:TB64 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2025)09-0040-08

受到全球变暖的影响,人们对空调、风扇等制冷设备的需求不断增加,加剧了全球温室效应和能源消耗[1,2]。近年来,被动辐射制冷聚合物涂层材料因其无需耗能、可持续的特点,受到了广泛关注[3,4]。聚二甲基硅氧烷(PDMS,俗称有机硅)是一种具有良好疏水性、防污性和耐候性的非极性聚合物,常作为聚合物涂层基体用于合成革、织物涂层、建筑防水等领域[5-7]。然而大多数 PDMS 涂层的透光率高、太阳光反射率低,难以直接作为日间辐射制冷涂层材料[8,9],另外,有机硅涂层表面疏水性、防污性和使用持久性不足,也限制了其在辐射制冷涂层中的应用。

为了提高聚合物涂层的辐射制冷性能,常用的方法有涂层结构设计和引入具有高折射率(如二氧化锆、氧化锌、二氧化钛等)、宽带隙(如二氧化硅、氧化铝、碳酸钙等)填料[10-13]。Tao 等[12]在聚氯乙烯(PVC)树脂中引入了体积分数为 67% 的碳酸钙($CaCO_3$)填料,所制备的 PVC/$CaCO_3$ 的太阳光反射率和红外发射率分别提升至 80.8%和 84.0%,户外降温幅度比空白对照 PVC 高 3.5 ℃,但表面温度仍比环境温度高 1.8 ℃,辐射制冷效果有限,并且该辐射制冷材料中的填料用量大,不仅会影响材料的加工性能,还会影响其它应用性能。Liu 等[13]设计制备了一种具有多层结构的辐射制冷涂层,由超疏水二氧化硅纳米球顶层、聚偏氟乙烯(PVF)中间层和金属银(Ag)底层组成,可在白天实现 3.3 ℃的降温,涂层表面水接触角达到 154°,可有效保护涂层表面不受粉尘污染,但该涂层的辐射制冷效果尚需进一步提升,同时该方法所涉及的操作工艺复杂,应用范围受限。

中空玻璃微球(HGM)是一种含硅、铝、锆、钙等多种氧化物的无机材料,能够有效增强聚合物涂层的宽带吸收;HGM 具有微米尺寸和中空球形结构,可增加入射太阳光在材料内部的传播路径并增强入射光的散射效应,从而提高涂层的太阳光反射能力;

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0137
收稿日期: 2024-11-26
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22178238); 浙江省尖兵领雁攻关计划(2022C01190)
通讯联系人: 范浩军, 主要从事环境友好涂层材料及合成革绿色低碳制造技术的研究, E-mail: fanhaojun@scu.edu.cn

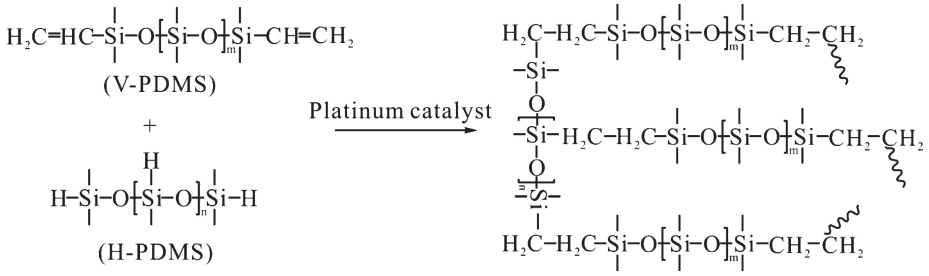


Fig. 1　Schematic diagram of the hydrosilylation reaction between V-PDMS and H-PDMS

若将 HGM 填料引入到涂层中,可为涂层提供粗糙的微纳表面结构和良好的疏水及防污性,有助于提高制冷涂层的服役持久性[14-16]。

本文选用 PDMS 作为基体树脂,HGM 作为功能填料,通过物理共混和刮涂成膜法制备了兼具疏水自洁和长效辐射制冷的有机硅涂层。采用一系列测试手段系统研究了 HGM 添加量对涂层微观形貌、疏水自洁性、光学性能和户外辐射制冷性能的影响,通过自清洁、耐酸碱、耐紫外等性能测试,进一步研究了辐射制冷涂层的户外耐持久性。适宜添加量的 HGM 填料能够较好的分散在 PDMS 基体中,形成均匀、致密的两相结构;具有微米级中空球形结构和多种无机氧化物组成的 HGM 不仅能提高有机硅涂层的疏水自洁性,还能赋予涂层良好的户外长效辐射制冷效果,为有机硅材料在被动辐射制冷涂层领域中的应用提供了思路。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

中空玻璃微球(HGM,密度为 0.4 g/cm^3,粒径为 10 μm)、铂(0)-1,3-二乙烯-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物溶液、1-乙炔基-1-环己醇:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;正己烷:分析纯,成都市科隆化学品有限公司;乙烯基聚二甲基硅氧烷(V-PDMS,50000 cSt)、含氢聚二甲基硅氧烷(H-PDMS,氢含量 0.8%):浙江润禾有机硅新材料有限公司。

扫描电子显微镜(SEM):Apreo S HiVoc 型,美国 Theromo Fisher Scientific 公司;接触角测定仪:OCA-H200 型,德国 Dataphysics 公司;紫外/可见/近红外分光光度计(UV-VIS-NIR):PE1050 型,美国 PEI 公司;傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):Nicolet 6700 型,美国 PEI 公司;多路温度测试仪:DC5508C 型,中山市中翔仪器有限公司;太阳总辐射检测仪:YGY-TBQ 型,武汉辰云科技有限公司。

1.2　有机硅辐射制冷涂层的制备

以 V-PDMS 和 H-PDMS 为主要反应单体,HGM 为无机填料,在铂催化剂作用下,通过 V-PDMS 的—CH═CH$_2$ 与 H-PDMS 的—Si—H 的硅氢加成反应[17],生成以—CH$_2$—CH$_2$—Si—单元键接的聚合物(Fig.1),制备了不同 HGM 质量分数的有机硅辐射制冷涂层。将 180 phr V-PDMS、24 phr H-PDMS、0.0003 phr 铂(0)-1,3-二乙烯-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷络合物溶液和 0.00125 phr 1-乙炔基-1-环己醇混合,在室温条件下搅拌均匀,制备得到 PDMS 前驱体;然后在 PDMS 基体中添加一定量的 HGM 填料,室温条件下充分分散后,进行刮涂成膜,最后将涂层先后在温度为 70 ℃和 100 ℃的烘箱中充分固化 0.5 h,得有机硅辐射制冷涂层薄膜(长、宽和厚分别为 100 mm,100 mm 和 1 mm),其中添加质量分数为 0%,20%,30%和 40%的 HGM 的 PDMS 涂层分别简写为 PDMS,PDMS-HGM20,PDMS-HGM30 和 PDMS-HGM40。

1.3　测试与表征

1.3.1　*微观形貌表征*:使用扫描电子显微镜观察样品表面的微观形貌。将裁剪后的样条在液氮中脆断,然后对断面进行喷金处理,工作电压为 15 kV。

1.3.2　*疏水自洁性分析*:使用接触角测量仪测试样品表面的静态接触角和滚动角。在室内 25 ℃环境中,将表面平整的样品粘贴于载玻片上,采用坐滴法,在样品表面进行滴液测试,液滴大小为 5 μL,记录静态水接触角数值;缓慢抬升设备平台,记录水滴开始滚动时仪器显示的角度(即滚动角数值),每个样品选取 5 个不同点位进行测试,取测试结果的平均值。

采用以下 2 种方法测试涂层的自清洁性:(1)利用红色彩砂作为固体污染物,将彩砂均匀铺撒在 PDMS 和 PDMS-HGM30 涂层表面,并倾斜放置在培养皿中,然后用装有甲基蓝水溶液的滴管,在涂层上端冲刷附着彩砂的涂层表面,对比观察涂层表面冲刷前后的变化;(2)取水(甲基蓝染色)、果汁、墨水液滴从涂覆 PDMS-HGM30 的载玻片上端滴落,观察涂层表面是否有液滴滑行痕迹。

1.3.3 光学性能测试:使用配有积分球的紫外/可见/近红外分光光度计测试涂层的太阳光反射率。首先以 $BaSO_4$ 标准白板进行校准,再将样品放入夹具,在波长范围为 0.3~2.5 μm 测试。样品的太阳光平均反射率由式(1)计算[11]

$$R_s = \frac{\int_{0.3}^{2.5} R(\lambda) I_{solar}(\lambda) \mathrm{d}\lambda}{\int_{0.3}^{2.5} I_{solar}(\lambda) \mathrm{d}\lambda} \tag{1}$$

式中:R_s——太阳辐射波段内的平均反射率;λ——波长;$R(\lambda)$——测试涂层的光谱反射率;$I_{solar}(\lambda)$——ASTM G 173-03 标准中的太阳光谱辐照度。

使用配有镀金积分球的傅里叶变换红外光谱仪测试涂层的红外反射率。对于不透明样品,根据基尔霍夫定律,红外发射率 $\varepsilon(\lambda)$用 1−R(反射率)进行计算,每个样品记录的波长范围为 2.5~15 μm,再按照式(2)和式(3)计算样品在红外大气透明窗口的平均发射率(8~13 μm)[11,15]

$$\varepsilon_{LWIR} = \frac{\int_{8}^{13} \varepsilon(T,\lambda) I_{bb}(T,\lambda) \mathrm{d}\lambda}{\int_{8}^{13} I_{bb}(T,\lambda) \mathrm{d}\lambda} \tag{2}$$

式中:ε_{LWIR}——样品在大气透明窗口的平均红外发射率;$\varepsilon(\lambda)$——所测样品的红外发射率;$I_{bb}(T,\lambda)$——黑体在温度 T 的光谱辐照度。

$$I_{bb}(T,\lambda) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(hc/(\lambda k_B T)) - 1} \tag{3}$$

式中:h——普朗克常数;c——真空中的光速;λ——波长;K_B——玻尔兹曼常数;T——300 K。

1.3.4 户外辐射制冷性能测试:采用自主搭建装置测试样品的户外辐射制冷性能。以汽车模型作为测试模拟物,将所制备涂层包裹于汽车模型表面,使用热电偶实时记录样品下表面温度,同时使用太阳总辐射检测仪实时监测太阳光辐照强度,测试地点为成都无太阳遮挡物的屋顶,测试时间区间为 14:00~15:00。

1.3.5 耐持久性测试:通过冲刷污染物、浸酸碱溶液、紫外(UV)辐照等方式测试辐射制冷涂层的耐持久性。对于自清洁处理,将彩砂均匀铺撒在 PDMS-HGM30 涂层表面,然后用水冲刷涂层表面污染物,循环 50 次;对于耐酸碱测试,将 PDMS-HGM30 浸泡于 5% 硫酸水溶液 3 d,再置于 5% 氢氧化钠水溶液中 3 d;对于耐紫外测试,将 PDMS-HGM30 置于 300 W 紫外灯下 5 d。上述样品随后经去离子水冲洗、干燥后,对比测试涂层的户外辐射制冷性能。辐射制冷效果保持率由通过冲刷污染物、浸酸碱溶液、紫外辐照等方式处理后涂层与初始涂层的亚环境降温幅度的比值计算得到。

2 结果与讨论

2.1 涂层微观形貌分析

Fig.2 为 PDMS, PDMS-HGM20, PDMS-HGM30 和 PDMS-HGM40 涂层断面的 SEM 图像。可以看出,未添加填料的 PDMS 涂层表面相对光滑、平整(Fig.2(a))。与 PDMS 相比,含 HGM 填料复合涂层的表面粗糙程度均有不同程度的增加。随着 HGM 用量的增加,所制备涂层表面填料的聚集程度呈递增趋势。当 HGM 质量分数低于 30% 时,如 PDMS-HGM30,HGM 填料能够较好地分散于 PDMS 聚合物基体中,同时形成均匀、致密的两相结构(Fig.2(c))。当 HGM 质量分数增加至 40% 时,PDMS-HGM40 表面出现明显的聚集现象,分散均匀性下降(Fig.2(d))。

2.2 涂层疏水性

Fig.3 为所制备涂层的静态水接触角和滚动角。PDMS 的静态水接触角和滚动角分别为 116°和 21°。与 PDMS 相比,含 HGM 填料的 PDMS-HGM20, PDMS-HGM30 和 PDMS-HGM40 涂层表面的静态水接触角呈现明显增加趋势,分别为 123°, 142° 和 145°,滚动角均有不同程度的下降,分别为 18°, 12° 和 11°,这主要归因于 PDMS 涂层中引入了疏水的球形 HGM 填料,并在复合涂层表面形成了微纳粗糙结构。所制备的涂层中,PDMS-HGM30 具有较高的静

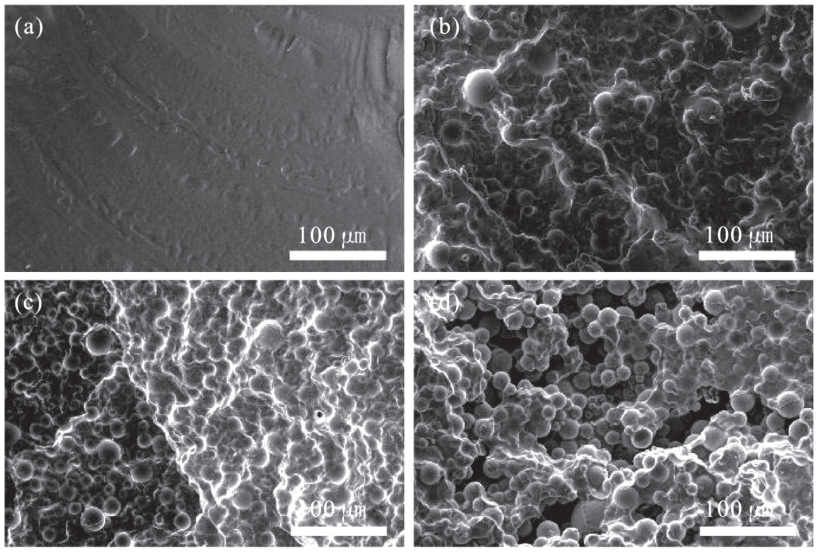


Fig. 2　SEM image of (a) PDMS, (b) PDMS-HGM20, (c) PDMS-HGM30 and (d) PDMS-HGM40 coatings

态水接触角和较低的滚动角,与之相比,填料含量较高的 PDMS-HGM40 的水接触角和滚动角增幅较小,其原因主要是涂层中 HGM 填料分散效果差,未形成均匀、致密的粗糙涂层表面。

Fig.4 为附着红色彩砂 PDMS 和 PDMS-HGM30 涂层表面经甲基蓝水溶液冲刷过程的照片。可以看出,用甲基蓝水溶液冲洗后 PDMS 涂层表面仍有固体污染物(红色彩砂)附着,同时存在水滴附着现象(Fig.4(a))。与 PDMS 相比,利用载水滴管可将贴附在 PDMS-HGM30 涂层表面的红色彩砂冲洗掉,并且涂层表面无彩砂和液滴残留(Fig.4(b))。Fig.5 为水、果汁、墨水液滴在 PDMS-HGM30 涂层表面的滑动过程照片。可见,所有液滴均能快速从涂层表面上端滑落到下端,并且在滑行过程中涂层表面无液滴残留痕迹。以上结果表明,该涂层具有良好的疏水自洁和耐沾污效果,这有利于提高涂层的辐射制冷持久性。

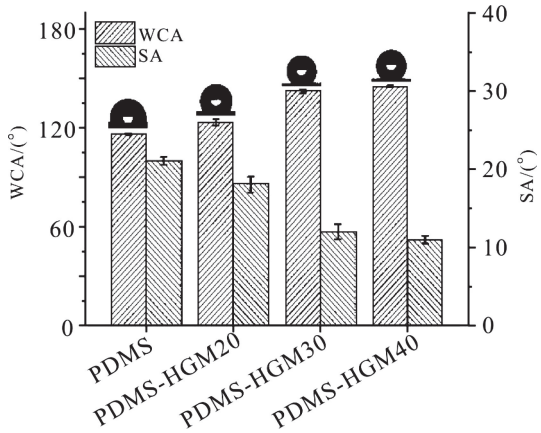


Fig. 3　Static water contact angle and sliding angle of prepared coatings

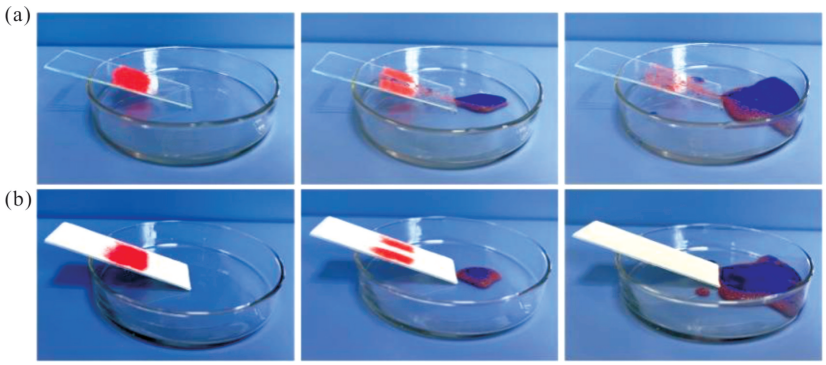


Fig. 4　Self-cleaning experiment of (a) PDMS and (b) PDMS-HGM30 coatings by rinsing red sand with methyl blue dyed water

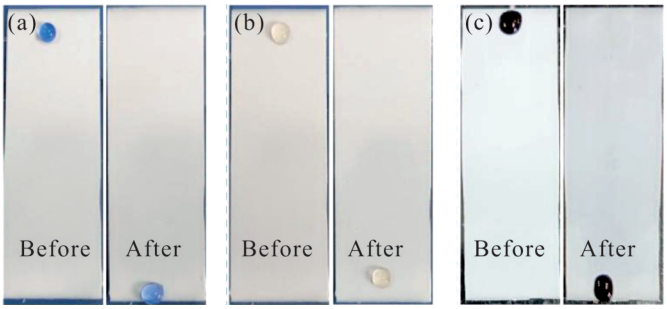


Fig. 5 Sliding behaviors of (a) water, (b) juice and (c) ink liquid drops on the PDMS-HGM30 coatings

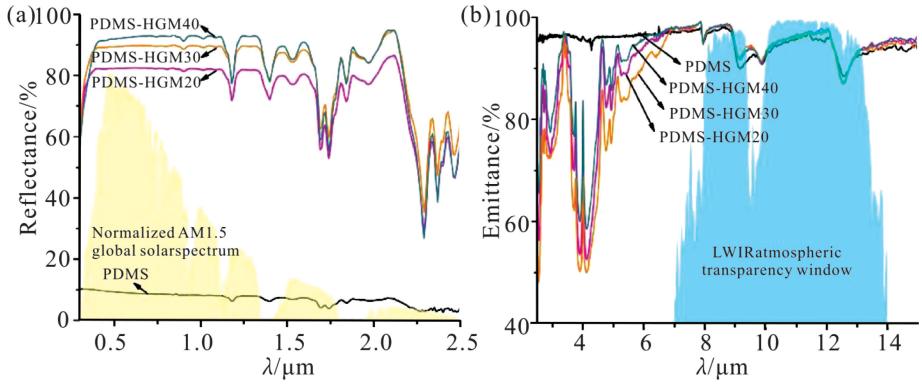


Fig. 6 (a) Spectral solar reflectance and (b) spectral LWIR emittance of PDMS, PDMS-HGM20, PDMS-HGM30 and PDMS-HGM40 coatings. The global solar spectrum (ASTM G173) and LWIR atmospheric transparency window are presented as references

2.3 光学性能

太阳光反射率和红外发射率是评价涂层被动辐射制冷性能的关键参数[1]。Fig.6 为所制备涂层的太阳光反射率和红外发射率结果。在所制备的涂层中,PDMS 的太阳光反射率相对较低,为 8.5%,这主要归因于其高透光性,难以反射大部分入射光[18]。与 PDMS 相比,PDMS-HGM20,PDMS-HGM30 和 PDMS-HGM40 涂层的太阳光反射率均有不同程度的增加,分别提高至 80.8%,88.2% 和 90.1%,说明填料的引入可有效提高涂层的太阳光反射率。具体原因是基于高折射率和 Mie 散射效应[14],入射的太阳光大部分经涂层表面反射到外部环境,其它入射的太阳光在通过 HGM 的中空结构时改变传播路径,多重散射能力增强,有利于进一步提高涂层的太阳光反射率。此外,PDMS-HGM30 的太阳光反射率仅略低于 PDMS-HGM40,主要是因为质量分数为 30% 的 HGM 在聚合物基体中具有更好的分散性,能够在较低填料用量情况下赋予涂层较高的光反射能力。

由 Fig.6(b)可以看出,PDMS,PDMS-HGM20,PDMS-HGM30 和 PDMS-HGM40 涂层在大气透明窗口的红外发射率分别为 94.2%,94.9%,95.0% 和 95.0%。所有涂层样品的红外发射率均高于 90%,说明所制备涂层能够有效地将吸收的热量通过大气透明窗口发射到寒冷外太空[3],其高红外发射率主要归因于 PDMS 基体本身在红外区域的分子振动吸收能力强。此外,所制备复合涂层的红外发射率略高于 PDMS,主要归因于复合涂层中较强的声子-极化共振和分子振动作用[19]。

2.4 户外辐射制冷效果

如上所述,将 HGM 引入 PDMS 中能显著提高涂层的太阳光反射率和红外发射率,有助于提升涂层的辐射制冷性能。为测试涂层的实际户外降温效果,以汽车模型作为测试模拟物,将所制备涂层包裹于汽车模型表面,使用热电偶实时记录样品下汽车表面温度变化,Fig.7(a)为户外辐射制冷测试中的实验装置图片。Fig.7(b)为环境温度与所制备涂层下表面温度变化曲线(平均太阳辐照强度为 902 W/m^2)。与环境温度相比,PDMS-HGM20,PDMS-HGM30 和

PDMS-HGM40 的平均温度分别从 58.8 ℃降至 53.5 ℃,50.7 ℃和 50.1 ℃,而 PDMS 涂层的平均温度升高至 65.1 ℃。PDMS-HGM20, PDMS-HGM30 和 PDMS-HGM40 的亚环境降温幅度分别为 5.3 ℃, 8.1 ℃和 8.7 ℃,这主要归因于复合涂层较高的太阳光反射率和红外发射率。其中 PDMS-HGM30 的降温幅度接近于 PDMS-HGM40,说明 HGM 质量分数为 30% 时,即能赋予 PDMS 涂层较好的辐射制冷效果。

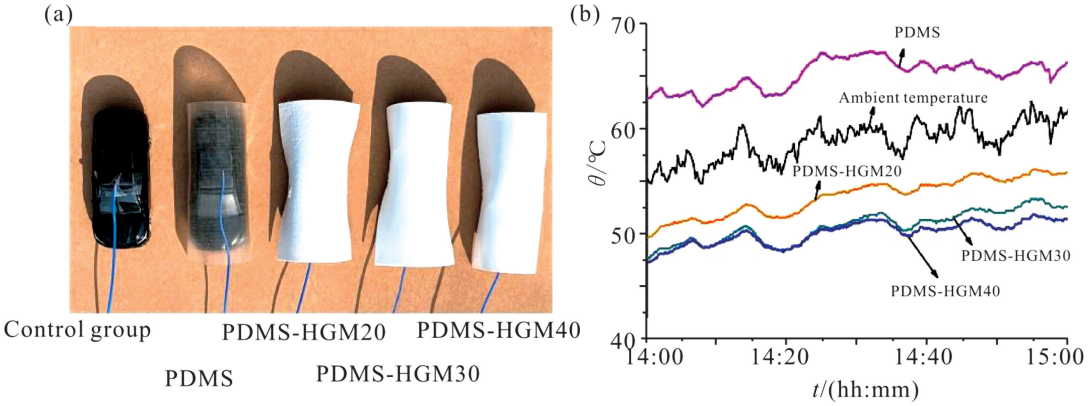


Fig. 7　Outdoor radiative cooling testing: (a) photograph of six experiment models; (b) temperature change of the ambient environment and experimental coating samples

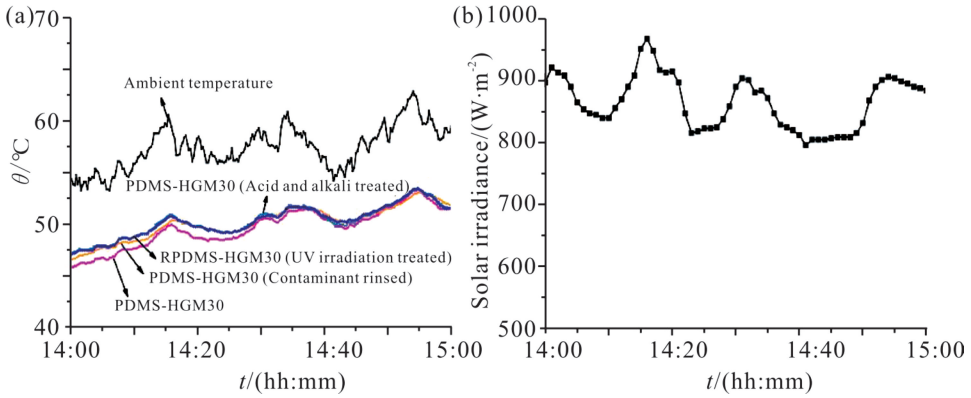


Fig. 8　(a) Outdoor cooling properties of the representative PDMS-HGM30 coating before and after self-cleaning treatment, acid-alkali solution immersion, UV irradiation; (b) solar irradiance curve for the outdoor cooling experiment

2.5　户外持久性

通过冲刷污染物、浸泡酸碱溶液、UV 辐照等方式测试了涂层的辐射制冷持久性。Fig.8 (a) 为 PDMS-HGM30 涂层处理前后户外辐射制冷测试结果,所对应的太阳辐照强度曲线如 Fig.8 (b) 所示。结果表明,在太阳辐照强度为 864 W/m^2 时,未经处理的 PDMS-HGM30 涂层亚环境降温幅度为 7.8 ℃。经表面污染物反复冲刷、酸碱溶液浸泡、UV 辐照等处理后的 PDMS-HGM30 涂层亚环境降温幅度分别为 7.3 ℃,7.1 ℃和 7.2 ℃,所对应的辐射制冷效果保持率分别为 93.6%,91.0% 和 92.3%,具有较好的辐射制冷持久性。其原因一方面是具有疏水自洁性的 PDMS-HGM30 涂层表面球形填料堆叠的粗糙结构可以捕获一层空气,形成的空气隔层能够有效防止涂层受外界污物附着或腐蚀性溶液的腐蚀;另一方面是涂层中的中空球形填料可有效反射大部分入射光,展现出良好的抗紫外老化效果。

3　结论

本文以 V-PDMS 和 H-PDMS 为主要反应单体,HGM 为功能填料,通过铂催化的硅氢加成反应制备了具有良好疏水、耐酸碱和抗紫外老化的 PDMS-

HGM 辐射制冷涂层。当涂层中 HGM 的添加质量分数为 30%时,填料能够较好地分散于 PDMS 中,并且可显著提高涂层的疏水、耐酸碱、抗紫外老化和被动辐射制冷性能。与 PDMS 相比,PDMS-HGM30 涂层的静态水接触角增加至 142°,滚动角下降至 12°,太阳光反射率和大气透明窗口红外发射率分别提升至 88.2%和 95.0%,日间亚环境降温达到 8.1 ℃。此外,PDMS-HGM30 涂层经自清洁、酸碱溶液浸泡、UV 辐照处理后,其辐射制冷效果仍能保持 91%以上,展现出良好的长效辐射制冷效果,在合成革、帐篷布、基站设施、建筑等功能涂层领域具有潜在的应用前景。

参考文献:

[1] Yu X, Chan J, Chen C. Review of radiative cooling materials: performance evaluation and design approaches[J]. Nano Energy, 2021, 88: 106259.

[2] 郭晨玥, 潘浩丹, 徐琪皓, 等. 天空辐射制冷技术发展现状与展望[J]. 制冷学报, 2022, 43(3): 1-14.
Guo X Y, Pan H D, Xu Q H, *et al*. Current status and future perspectives of radiative sky cooling[J]. Journal of Refrigeration, 2022, 43(3): 1-14.

[3] Zhang Q, Wang S, Wang X, *et al*. Recent progress in daytime radiative cooling: advanced material designs and applications[J]. Small Methods, 2022, 6: 2101379.

[4] 万中伊欣, 刘东青, 余金山. 日间辐射制冷材料研究进展[J]. 材料导报, 2022, 36(3): 220-228.
Wan Z Y X, Liu D Q, Yu J S. Research progress of daytime radiative cooling materials[J]. Materials Reports, 2022, 36(3): 220-228.

[5] Eduok U, Faye O, Szpunar J. Recent developments and applications of protective silicone coatings: a review of PDMS functional materials[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 111: 124-163.

[6] 王文凯, 范浩军, 王振亚, 等. 有机硅合成革涂层的原位构建及其性能[J]. 精细化工, 2022, 39(5): 979-987.
Wang W K, Fan H J, Wang Z Y, *et al*. In situ construction and performance of organosilicon synthetic leather coating[J]. Fine Chemicals, 2022, 39(5): 979-987.

[7] 李恒, 范浩军, 林智贤, 等. 有机硅改性水性聚氨酯涂层耐磨自消光性能研究[J]. 涂料工业, 2022, 52(8): 1-8.
Li H, Fan H J, Lin Z X, *et al*. Research on abrasive resistance and self-matting properties of silicone-modified waterborne polyurethane coating[J]. Paint & Coatings Industry, 2022, 52(8): 1-8.

[8] Sun Y, Javed M, Ji Y, *et al*. Design and preparation of flexible double-layered daytime radiative cooling composite film with antifouling property[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2022, 245: 111836.

[9] Wolf M P, Salieb B G B, Patrick H. PDMS with designer functionalities-properties, modifications strategies, and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 83: 97-134.

[10] Mastai Y, Diamant Y, Aruna S T, *et al*. TiO_2 Nanocrystalline pigmented polyethylene foils for radiative cooling applications: synthesis and characterization[J]. Langmuir, 2001, 17: 7118-7123.

[11] Du T, Niu J, Wang L, *et al*. Daytime radiative cooling coating based on the Y_2O_3/TiO_2 microparticle-embedded pdms polymer on energy-saving buildings[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14: 51351-51360.

[12] Tao Y, Mao Z, Yang Z, *et al*. $CaCO_3$ as a new member of high solar-reflective filler on the cooling property in polymer composites[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2021, 27: 275-287.

[13] Liu J, Ma W, Deng X, *et al*. Superhydrophobic nanoparticle mixture coating for highly efficient all-day radiative cooling[J]. Applied Thermal Engineering, 2023, 228: 120490.

[14] Sun Y, He H, Huang X, *et al*. Superhydrophobic SiO_2-glass bubbles composite coating for stable and highly efficient daytime radiative cooling[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15: 4799-4813.

[15] Zhou J, Ding C, Zhang X, *et al*. High-durable, radiative-cooling, and heat-insulating flexible films enabled by a bioinspired dictyophora-like structure[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2023, 15: 57514-57524.

[16] Gong Q, Lu L, Chen J, *et al*. A novel aqueous scalable eco-friendly paint for passive daytime radiative cooling in sub-tropical climates[J]. Solar Energy, 2023, 255: 236-242.

[17] Li H, Zhao J, Luo H, *et al*. Construction and performance of waterborne organosilicon anti-fouling coating based on hydrosilylation[J]. Progress in Organic Coatings, 2023, 185: 107918.

[18] Jeon H, Na J H, Kim Y S, *et al*. Electrospinning-assisted radiative cooling composite films[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2023, 255: 112316.

[19] Huang M C, Yang M, Guo X J, *et al*. Scalable multifunctional radiative cooling materials[J]. Progress in Materials Science, 2023, 137: 101144.

Preparation and Radiative Cooling Property of Hollow Glass Microsphere/Silicone Composite Coating

Weiwei Fan[1], Huan Wei[1], Qiang Gao[1], Jianming Zhao[1], Haojun Fan[1,2]

(*1. Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. National Key Laboratory of Advanced Polymer Materials, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

ABSTRACT: Polymer radiative cooling coating materials are susceptible to the external dust, acid rain, chemicals, ultraviolet irradiation effects during their service time, resulting in a significantly reduction in radiative cooling capacity. In this work, hollow glass microsphere (HGM) was selected as functional fillers, and introduced into polydimethylsiloxane (PDMS) matrix to prepare silicone radiative cooling coating (PDMS-HGM). The microstructure, hydrophobic, self-cleaning, optical, and outdoor durable radiative cooling properties of the coating were investigated. The results show that the HGM filler can be well dispersed in the PDMS matrix when the mass fraction is 30%, resulting in uniform and dense two-phase structure. In comparison with PDMS, the static water contact angle of PDMS-HGM30 increases from 116° to 142°, and the relevant sliding angle decreases from 21° to 12°, suggesting the improvement of hydrophobicity and self-cleaning. The solar reflectance and infrared emissivity at the atmospheric transparent window of PDMS-HGM30 composite coating reach 88.2% and 95.0%, respectively, and the sub-ambient temperature is 8.1 ℃. After the treatment of surface contaminant rinsing, 5% acid and alkali soaking, ultraviolet irradiation, etc., the radiative cooling capacity of the PDMS-HGM30 coating still maintains above 91%, indicating good outdoor durable radiative cooling performance.

Keywords: silicone coating; hollow glass microsphere; passive radiative cooling; hydrophobicity and self-cleaning; durability