



# PET/MgCO<sub>3</sub>/PEG 日间被动辐射 制冷膜的制备与性能

李晶晶, 杜雷雷, 李仁宏

(浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018)

**摘要:** 为了探究 3D 打印工艺对日间被动辐射制冷(Passive daytime radiative cooling, PDRC)材料性能的影响,以聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)为聚合物基质、碳酸镁(MgCO<sub>3</sub>)为红外发射填料、聚乙二醇(PEG)为致孔剂,制备了 PET/MgCO<sub>3</sub>/PEG(PMP)膜;并采用 SEM、UV-VIS-NIR、FTIR 等手段对 PMP 膜的形貌结构、光谱特性、PDRC 性能、力学性能及自清洁性能进行了表征。结果表明:在 PET 中加入 MgCO<sub>3</sub> 和 PEG 形成了微纳米级多孔结构,使材料在紫外可见近红外波段的平均反射率从 11.84% 提高到 86.17%,中红外波段的发射率从 88.66% 提高到 92.66%;与对照组相比,PMP 膜实现了测试箱内约 17.00 °C 的降温;PMP 膜断裂强度为 6 MPa,断裂伸长率为 35%,水接触角为 82.14°,户外暴露 3 个月 after 在紫外可见近红外波段的反射率仅下降约 2%。该研究可为 PDRC 材料的制备方法提供理论依据。

**关键词:** 日间被动辐射制冷;3D 打印;碳酸镁;聚乙二醇;多孔结构膜

**中图分类号:** TS102.52

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2025)03-0157-09

**引文格式:** 李晶晶,杜雷雷,李仁宏. PET/MgCO<sub>3</sub>/PEG 日间被动辐射制冷膜的制备与性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2025,53(2):157-165.

**Reference Format:** LI Jingjing, DU Leilei, LI Renhong. Preparation and properties of a PET/MgCO<sub>3</sub>/PEG film for passive daytime radiative cooling[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University,2025,53(2):157-165.

## Preparation and properties of a PET/MgCO<sub>3</sub>/PEG film for passive daytime radiative cooling

LI Jingjing, DU Leilei, LI Renhong

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** To investigate the influence of 3D printing technology on the performance of daytime passive radiative cooling (PDRC) materials, the paper prepared a PET/MgCO<sub>3</sub>/PEG (PMP) film using polyethylene terephthalate (PET) as the polymer matrix, magnesium carbonate (MgCO<sub>3</sub>) as the filler for infrared emission, and polyethylene glycol (PEG) as the pore-forming agent. The morphology, spectral characteristics, PDRC properties, mechanical properties and self-cleaning performance of the PMP film were characterized using such methods as SEM, UV-VIS-NIR, FTIR. The results showed that the addition of MgCO<sub>3</sub> and PEG to PET formed a film with a graded porous structure, which increased the average reflectance from 11.84% to 86.17% in the ultraviolet-visible near-infrared range and improved the emissivity from 88.66% to 92.66% in the mid-infrared range. Compared with the blank control group, the PMP film achieved a cooling effect of approximately 17.00 °C inside the test box. Additionally, the tensile strength and elongation at break of the PMP film were 6 MPa and 35%, respectively. The water contact angle was 82.14°, and after being exposed outdoors for three months, there was only about 2% decrease in reflectance in the ultraviolet-visible-near infrared wavelength range. The research findings

收稿日期: 2024-04-10 网络出版日期: 2024-09-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(22172143)

作者简介: 李晶晶(1999—),女,河北邯郸人,硕士研究生,主要从事辐射制冷膜方面的研究。

通信作者: 李仁宏,Email:lirenhong@zstu.edu.cn

provide theoretical basis for the preparation method of PDRC materials.

**Key words:** passive daytime radiative cooling; 3D printing;  $\text{MgCO}_3$ ; PEG; porous structure film

## 0 引言

全球变暖和城市热岛效应给人类生存环境带来严峻的挑战。传统制冷方式能耗巨大,在运行过程中还会释放二氧化碳,进一步加剧温室效应,因此开发可再生和节能的制冷技术具有重要意义。近年来,日间被动辐射制冷(Passive Daytime Radiative Cooling, PDRC)技术受到了学者的广泛关注和研究,该技术无须任何能量输入,能够自发地通过大气窗口向外太空辐射热量,以保持相对稳定的降温。

实现 PDRC 材料需要满足两个关键条件:在紫外可见近红外(UV-VIS-NIR)波段( $0.30 \sim 2.50 \mu\text{m}$ )具有较高的反射率以降低对太阳能量的吸收,在中红外(MIR)波段( $8.00 \sim 13.00 \mu\text{m}$ )的大气窗口具有较高的发射率以最大限度向外界释放热量<sup>[1]</sup>。Zhou 等<sup>[2]</sup>以熔融聚乙烯和二氧化硅粒子为打印材料,以空气为固化介质,制得膜、半球、环等样品,在打印过程中通过热诱导相分离形成孔结构,当孔径大小与太阳光波长相当时,孔结构可以诱导强烈米氏散射效应,使得太阳反射率高达 96.20%。Liu 等<sup>[3]</sup>将聚乙二醇、热塑性弹性体和纳米氧化铝颗粒配制成打印液,以 3D 打印方法逐层沉积打印出具有 PDRC 性能的薄膜,打印过程中挤出液在酒精溶液中固化并发生非溶剂诱导的相分离,从而形成具有特定直径分布的微孔。该薄膜在 UV-VIS-NIR 波段的平均反射率为 96.70%,在大气窗口的发射率为 92.80%。3D 打印技术具备自动化、精密性、易操控等优势,适合应用于 PDRC 材料的制造,为部署 PDRC 实际应用提供了新思路。

高分子基体与无机粒子复合的方式可以制备出兼具两者优点的复合 PDRC 材料<sup>[4]</sup>。PET 作为高分子基体具有优异的透光性、抗冲击性和良好的成型工艺<sup>[5-7]</sup>,可溶于六氟异丙醇(HFIP)溶剂,制得均匀溶液,适用于室温溶液 3D 打印制备 PDRC 材料。无机粒子  $\text{MgCO}_3$  中  $\text{Mg}-\text{O}$  键的晶格振动频率与  $8 \sim 13 \mu\text{m}$  波段的电磁波频率相近,形成光子-声子耦合模式后可增强中红外波段发射率;另外,碳酸根离子的拉伸和弯曲振动均发生在  $8 \sim 13 \mu\text{m}$  的大气窗口波段,可保证  $\text{MgCO}_3$  在大气窗口波段的高辐射率<sup>[8]</sup>。为了进一步提高材料的 PDRC 性能,引入孔结构调整材料的光谱性能,是非常关键的<sup>[9-11]</sup>,PEG 添

加到 PET 溶液中可以制备孔结构修饰的薄膜<sup>[12-14]</sup>。

本文利用室温溶液 3D 打印技术,以 PET 为聚合物基质,添加红外发射填料  $\text{MgCO}_3$  以及致孔剂 PEG,制备了具有微纳米级多孔结构的 PMP 膜材料。探究室温溶液 3D 打印工艺包括挤出口径、挤压速度、纤维间距、叠加层数对 PMP 膜材料在 UV-VIS-NIR 波段反射率的影响。利用扫描电镜、紫外可见近红外分光光度计及傅里叶红外光谱仪考察  $\text{MgCO}_3$  和 PEG 的加入后 PMP 膜材料形貌结构的变化以及对反射率和发射率性能的影响,采用自组装设备测试了 PMP 膜材料的 PDRC 性能,通过万能拉伸试验机和接触角测量仪表征了 PMP 膜材料的力学性能和自清洁性能。该研究利用室温溶液 3D 打印技术为 PDRC 材料的大规模制备提供了新方法,开拓了其在建筑降温等领域的应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

PET(M25000)购自浙江万凯新材料股份有限公司, $\text{MgCO}_3$  和 HFIP 购自上海麦克林生化科技有限公司,PEG(M4000)购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

### 1.2 打印液的制备

以 25.00 mL 烧瓶为容器,将 0.85 g  $\text{MgCO}_3$  粉末和 0.30 g PEG 分散于 4.19 mL HFIP 溶剂中。分散液在室温超声震荡 30 min,使之分散均匀,预防  $\text{MgCO}_3$  粒子团聚。加 1.00 g PET 于上述分散液中,在 40.00 °C 下磁力搅拌 3 h,得到白色均一的打印液,记为 PMP。按照相同的方法制备不含 PEG 和仅含 PET 的打印液,分别记为 PM 和 PET。

### 1.3 室温溶液 3D 打印制备 PDRC 膜

将配好的打印液装于 5.00 mL 针筒中,配上平口针头,针筒安装于室温溶液 3D 打印装置上;装置按照设计的打印参数自动制备 PMP 膜。PMP 膜的制备流程见图 1,室温溶液 3D 打印参数见表 1。

### 1.4 表征与测试方法

#### 1.4.1 红外光谱性能表征

通过 Nicolet iS50 型傅里叶红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司)分析  $\text{MgCO}_3$  和 PEG 及样品膜 PET、PM 和 PMP 的 FTIR 谱图,扫描范围为  $400 \sim 2000 \text{ cm}^{-1}$ 。

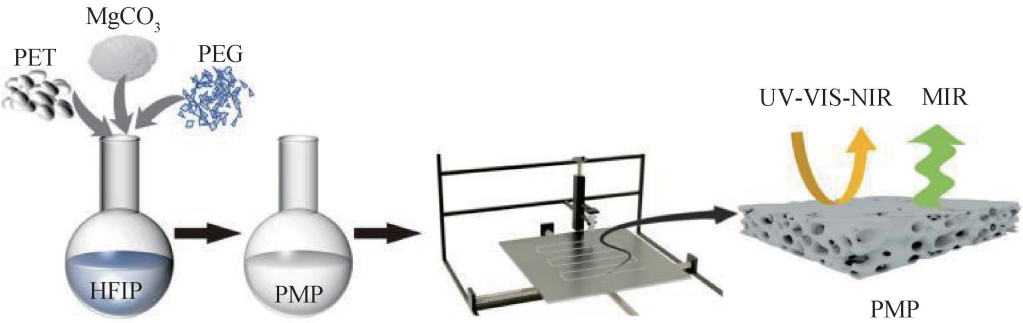


图 1 PMP 膜的制备流程图

表 1 3D 打印参数

挤出口径/ G	挤压速度/ (mm•min <sup>-1</sup> )	纤维间距/ mm	叠加层数/ 层
30	0.20	0.40	2
27	0.30	0.60	4
24	0.40	0.80	6

注:挤出口径 30 G=0.16 mm,27 G=0.21 mm,24 G=0.30 mm。

1.4.2 形貌表征

将样品在液氮中脆断得到样品截面,再进行 20 mA 90 s 喷金处理,采用 GeminiSEM 500 型场发射扫描电子显微镜(德国卡尔蔡司光学有限公司)观察膜的上表面和截面形貌。

1.4.3 光谱性能表征

紫外可见近红外波段反射率测试:采用 Hitachi UH4150 型配备积分球的紫外-可见-近红外分光光度计(日本株式会社日立制作所),对样品在紫外可见近红外波段的反射率进行表征,波长测试范围为 200~2500 nm。

大气窗口波段发射率测试:采用 Nicolet iS50 型配备积分球的傅里叶红外光谱仪(美国赛默飞世尔科技公司),测量样品在中红外波段的发射率,测量范围为 400~4000 cm<sup>-1</sup>。

1.4.4 PDRC 性能测试

采用自组装的室外 PDRC 测试装置对 PET、PM 和 PMP 膜进行 PDRC 性能测试,装置主体是 4 个 15.00 cm×15.00 cm×15.00 cm 的聚苯乙烯泡沫测试箱,上方开 3.00 cm×3.00 cm×1.50 cm 的凹槽用于放置样品,装置包裹一层铝箔用于反射太阳光,再包覆一层透明低密度聚乙烯膜减少与环境的热对流和热传导。用配备 K 型热电偶的 CENTER-309 型四通道温度记录仪(台湾群特科技股份有限公司)记录样品温度情况,并用 TES1333 型太阳能检测仪(台湾泰仕电子工业股份有限公司)记录当天的太阳辐照度,用 TH10R 型温湿度记录仪(妙听科技有限公司)记录空气温度和湿度,

AS856 S 型风速风量仪(希玛科技集团股份有限公司)记录风速。

将测试装置直面天空暴露在楼顶上并与楼顶隔开约 1 m 距离,防止楼顶吸收阳光对其加热,分别将 PET、PM 和 PMP 膜覆盖于测试箱凹槽进行 PDRC 性能测试,另外设置无样品覆盖的空白对照组。设置两个房屋模型,分别覆盖了 PMP 膜和无覆盖,在阳光下暴露 1 h,用 FLIR E76 型红外热成像仪(美国菲力尔公司)对其表面温度进行表征。

1.4.5 力学性能测试

采用 3367 型万能拉伸试验机(美国英斯特朗公司)测试不同样品膜 1.20 cm×6.00 cm 矩形样条的应力应变曲线,拉伸速率为 10 mm/min。

1.4.6 自清洁性能测试

采用 JY-82B 型接触角测量仪(承德鼎盛试验机检测设备有限公司)测量样品膜的水接触角。通过在样品表面撒上泥土以模拟污染物<sup>[15]</sup>,对其滴水并观察样品表面泥土随水滴冲刷带走情况,以表征样品的自清洁性能。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析及打印参数探究

2.1.1 MgCO<sub>3</sub>、PEG 和 PET 的红外光谱分析

PDRC 材料在大气窗口波段会出现红外吸收峰的现象<sup>[16]</sup>。图 2(a)为 MgCO<sub>3</sub> 和 PEG 的傅里叶变换红外光谱图。由图 2(a)可知:MgCO<sub>3</sub> 在 1031.45 cm<sup>-1</sup> 对应的是 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的对称伸缩振动,884.14、795.39 cm<sup>-1</sup> 处分别对应 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的面外和面内弯曲振动<sup>[17]</sup>;PEG 在 1241.43、1112.27、897.69 cm<sup>-1</sup> 处分别对应—C—O—C—的不对称伸缩振动、对称伸缩振动和面内变形振动,在 874.16 cm<sup>-1</sup> 对应的是—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O—的面内变形振动<sup>[18-19]</sup>,因此 MgCO<sub>3</sub> 和 PEG 在大气窗口间存在分子和原子的能量转移,有利于 PDRC 性能。图 2(b)为 PET、PM 和 PMP 膜的傅里叶变换红外



光谱图,由图 2(b)可知:PET 在大气窗口具有较多吸收峰,1239.39、1118.67  $\text{cm}^{-1}$  对应—C—O—C—的伸缩振动,1018.15  $\text{cm}^{-1}$  对应苯环=CH 面内变形振动,970.58  $\text{cm}^{-1}$  对应—COO—面内变形振动,869.30  $\text{cm}^{-1}$  对应苯环—CH—面内变形振动,839.38  $\text{cm}^{-1}$  对应—CH<sub>2</sub>—面内变形振动<sup>[20]</sup>。根

据基尔霍夫定律,任何物体对电磁波的辐射能力与其发射能力相等,且在某一波段的吸收能力越大,辐射能力也越大<sup>[16]</sup>。以上结果表明:MgCO<sub>3</sub>、PEG 和 PET 在大气窗口波段存在红外吸收峰,为 PMP 膜在中红外波段具有高发射率创造了条件。

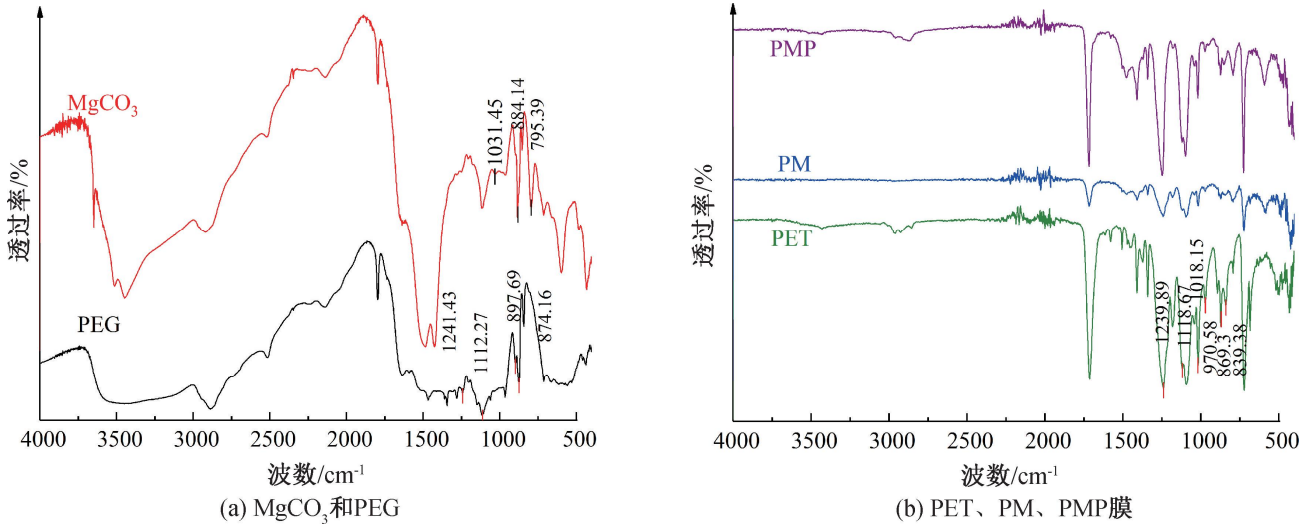


图 2 MgCO<sub>3</sub>、PEG 和 PET、PM、PMP 膜的 FTIR 图

2.1.2 制备 PMP 膜的打印液配比

图 3(a)是 MgCO<sub>3</sub> 质量分数分别为 6%、8%、10%、12%的 PMP 膜的 UV-VIS-NIR 反射率测试曲线。图 3(a)显示:随着 MgCO<sub>3</sub> 含量的增加,PMP 膜的反射率呈上升趋势,当 MgCO<sub>3</sub> 质量分数为 10%时,其反射率与 MgCO<sub>3</sub> 质量分数为 12%的 PMP 膜相当,考虑到无机材料含量越高,聚合物膜的韧性越差,故确定 MgCO<sub>3</sub> 的质量分数为 10%。

图 3(b)是 PEG 质量分数分别为 10%、20%、30%、40%、50%PMP 膜的 UV-VIS-NIR 反射率测试曲线。由图 3(b)可知:PEG 的质量分数对 PMP 膜的反射率影响显著,PMP 膜的反射率随 PEG 质量分数的增加呈先增加后降低的趋势,在 PEG 质量分数为 30%时,反射率最高。综上所述,PMP 打印液中 MgCO<sub>3</sub> 的质量分数为 10%,PEG 的质量分数(相对于 PET)为 30%。

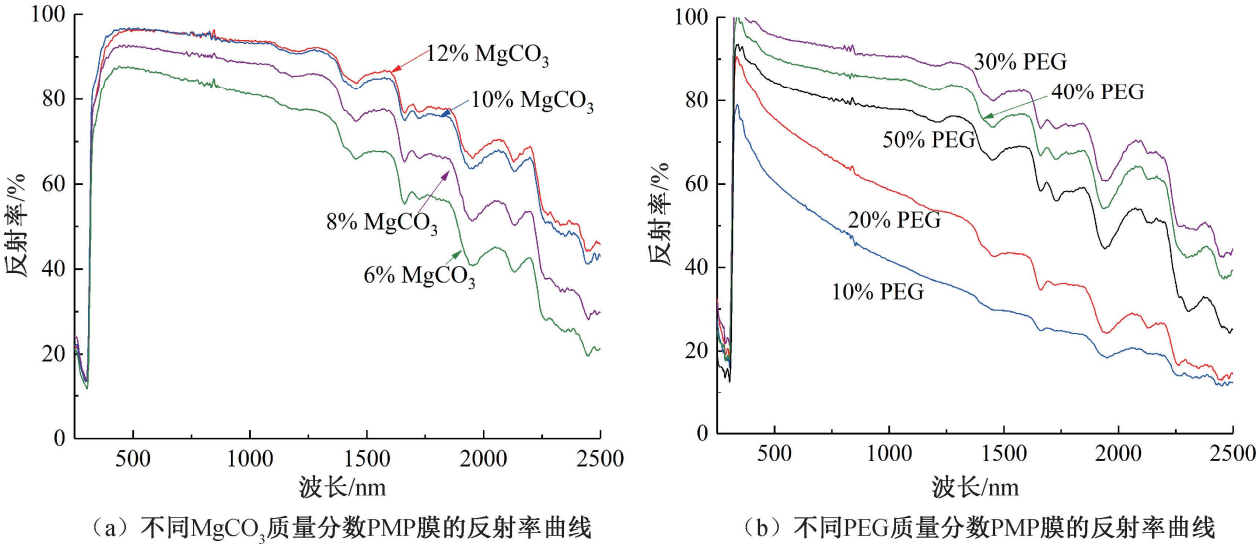


图 3 MgCO<sub>3</sub> 和 PEG 质量分数对 PMP 膜 UV-VIS-NIR 波段反射率的影响

2.1.3 制备 PMP 膜的打印参数

通过控制变量法,探索打印参数对 PMP 膜 UV-VIS-NIR 波段反射率的影响,选定打印参数,结果如图 4 所示。图 4(a)的单一变量是挤出口径,

PMP 膜 UV-VIS-NIR 波段的反射率随挤出口径的变大而变强,且差异显著;挤出口径越大,挤出纤维的直径越大,纤维堆积制得的 PMP 膜空隙越小,反射光能力越强,故选定挤出口径为 24 G。图 4(b)的



单一变量是挤压速度。图 4(b)表明:挤压速度越大,挤出纤维直径越大,PMP 膜 UV-VIS-NIR 波段的反射率越强,考虑到挤压速度过大会导致挤出液释放不及时,注射器下沉,针头会划破 PMP 膜影响成型规整性,故选定挤压速度为 0.30 mm/min。

图 4(c)中单一变量是纤维间距,挤出纤维间距越小,打印液堆积越紧密,PMP 膜 UV-VIS-NIR 波段的反射率越强。由于打印液会在接收板上塌陷、铺展<sup>[20]</sup>,纤维间距过小会使得相邻纤维重叠,影响

PMP 膜均一性,故选定纤维间距为 0.40 mm。图 4(d)的单一变量是叠加层数。由图 4(d)可知:PMP 膜叠加层数越多,反射率越强,考虑到打印时间,确定叠加层数为 6 层。综上所述,影响 PMP 膜 UV-VIS-NIR 波段的反射率的主要因素是挤出纤维的直径、间隙和厚度,挤出纤维的直径越大、间隙越小、叠加层数越多,纤维堆积越紧密,膜的透过率越低,入射光发生漫反射、散射和折射次数越多,测得反射率越强。

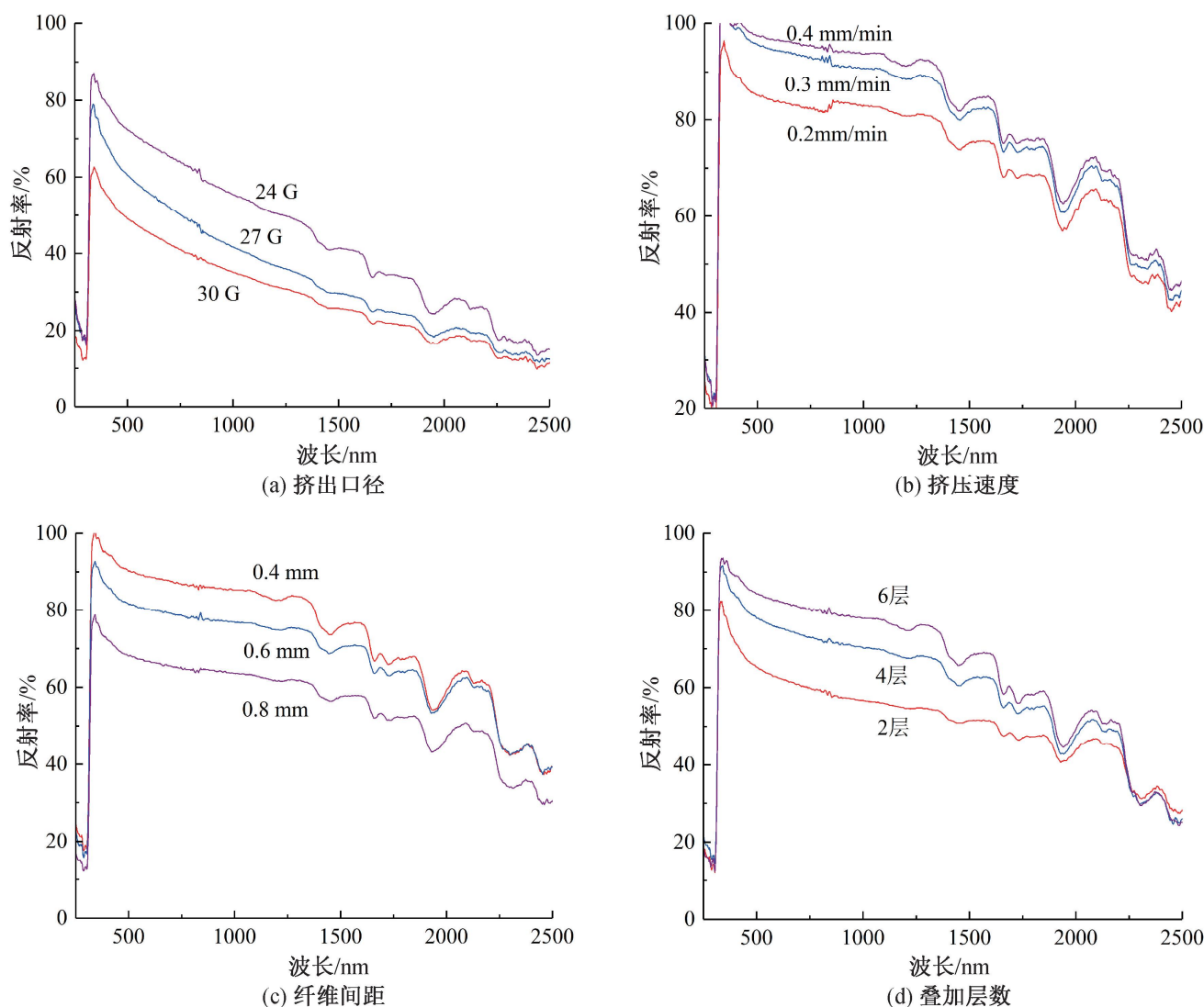


图 4 打印参数对 PMP 膜的 UV-VIS-NIR 波段反射率影响

## 2.2 PET、PM 和 PMP 膜的形貌

### 2.2.1 MgCO<sub>3</sub> 和 PEG 对 PMP 膜的形貌影响

为了探究 MgCO<sub>3</sub> 和 PEG 的加入对 PMP 膜形貌的影响,比较了 PET、PM 和 PMP 膜的形貌结构图,结果如图 5 所示。图 5 显示:PET 上表面非常光滑致密,PM 膜上表面略微粗糙,PMP 膜上表面出现孔结构,这些孔结构发生强烈的米氏散射效果,使膜呈哑光白色<sup>[11]</sup>。由图 5 中的插图可知:PET 膜是半透明的,表面平整光滑;在 PET 的基础上加入 MgCO<sub>3</sub> 得到的 PM 膜呈白色,溶剂挥发过程有轻微的收缩,表面不平整;在 PM 的基础上加入致孔剂

PEG,得到 PMP 膜呈哑光白色,无收缩,表面平整。

对比 PET、PM 和 PMP 膜的横截面扫描电镜图可知:PET 膜横截面致密没有空隙,PM 膜横截面呈现 MgCO<sub>3</sub> 的微纳米片状堆积,片间有少量空隙。当光与纳米片碰撞时,背向散射的成分大幅增加,片状结构像屏障一样将光反弹回入射方向,从而产生高效的阳光反射<sup>[8]</sup>。PMP 膜横截面有大量的海绵泡沫状微纳米孔结构。PEG 极易溶于水<sup>[14]</sup>,与空气中水蒸气结合,而 PET 不溶于水。溶剂挥发过程中,打印液发生相分离,形成富聚合物相和贫聚合物相,溶剂完全挥发后,贫聚合物相形成孔结构,孔径

分布涵盖纳米级到微米级。尺寸约为  $5\text{ }\mu\text{m}$  的大量微孔可有效散射所有波长的太阳光,尺寸为  $50\sim 500\text{ nm}$  的纳米孔可进一步加强了这一效果,强烈散射波长较短的可见光<sup>[9]</sup>;当阳光通过高折射率聚合

物与低折射率空气微孔的界面时,高折射率差可使聚合物与空气的边界发生急剧的折射率变化,从而形成有效的阳光散射<sup>[21]</sup>。

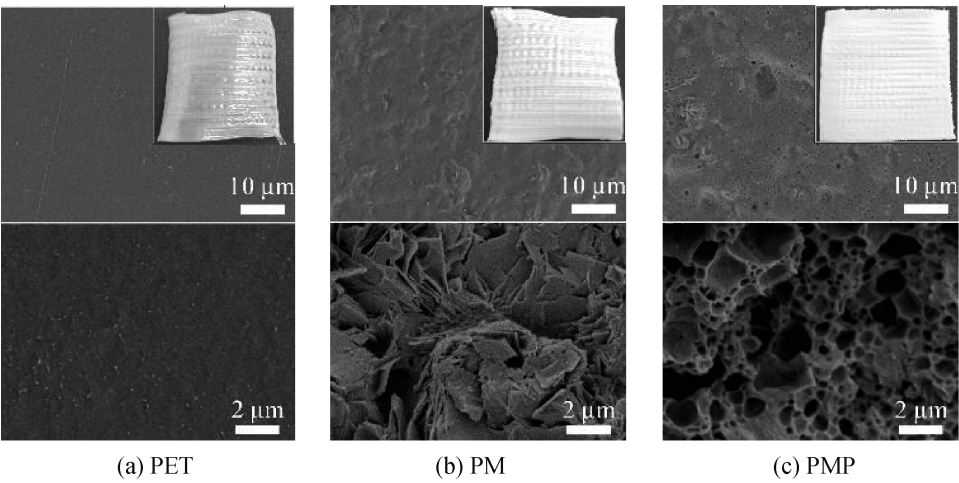


图 5 PET、PM、PMP 膜的上表面和横截面 SEM 图  
注:插图为 PET、PM、PMP 膜的数码照片。

2.2.2 PEG 质量分数对 PMP 膜结构的影响

图 6 是不同 PEG 质量分数 PMP 膜的横截面 SEM 图。图 6 显示:PEG 的质量分数对 PMP 膜的孔结构影响显著。当 PEG 质量分数为 10%和 20%时,孔结构较稀疏且孔径分布范围较窄;当 PEG 质

量分数为 30%时,其在打印液中分布广泛且不足以发生团聚,与水蒸气接触的表面积更大,相分离得到的孔结构丰富且均匀;PEG 质量分数增加为 40%和 50%时,在分散过程中趋向于团聚的状态<sup>[12]</sup>,孔结构相对减少且不均匀。

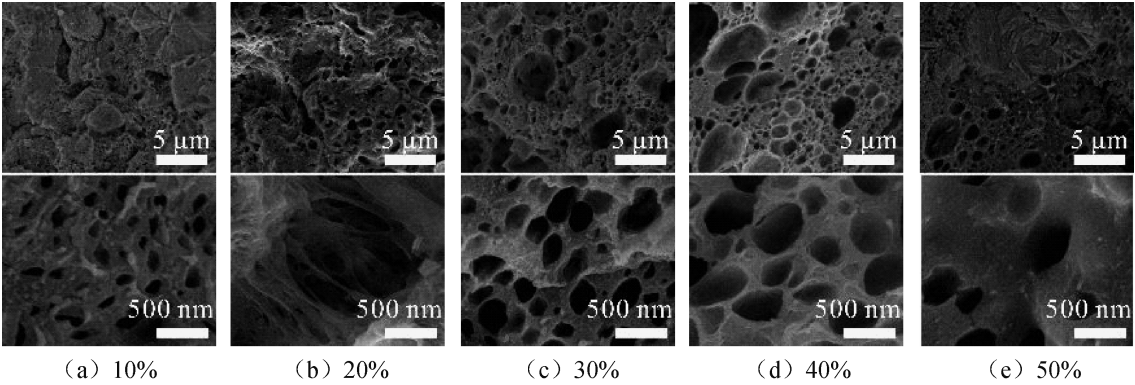


图 6 不同 PEG 质量分数 PMP 膜的 SEM 图

2.3 PET、PM 和 PMP 膜的光谱性能

在紫外可见近红外波段的反射率和大气窗口波段的发射率是评判材料 PDRC 性能的关键因素<sup>[22]</sup>。PET、PM 和 PMP 膜在 UV-VIS-NIR 波段内的反射率曲线如图 7(a)所示,图中阴影部分为 AM1.5 全球标准太阳光谱图。由于 PET 膜透明度高,在 UV-VIS-NIR 波段反射率极低,约为 11.84%。PM 膜在 UV-VIS-NIR 波段的反射率约为 48.36%,比 PET 膜提高了约 36%。PMP 膜具有微纳米级的孔结构,这些孔结构发生强烈米氏散射,可以提供更高的反射率,在 UV-VIS-NIR 波段反射率约为 86.17%,比 PET 膜提高了约 75%,比 PM 膜提高了约 38%。PET、PM 和 PMP 膜在中红外波段发

射率曲线如图 7(b)所示,图中阴影部分是大气透明窗口。PET 在  $8\sim 13\text{ }\mu\text{m}$  波段的发射率约为 88.66%。PM 膜在大气窗口波段的平均发射率为 92.18%,比 PET 提高了约 4%。PMP 膜与 PM 膜的发射率曲线几乎重叠,说明 PEG 对中红外波段发射率影响很小,PMP 膜在大气窗口波段的发射率约为 92.66%。

2.4 PMP 膜的 PDRC 性能测试结果

为了探究 PMP 膜的 PDRC 性能,使用如图 8(a)所示的测试装置进行室外测试,测得的温度记录如图 8(b)所示。由图 8(b)可知,无样品覆盖的空白对照组温度稳定在  $65.86\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右,覆盖 PET、PM、PMP 膜与空白对照组相比分别可实现约 2.00、

11.00、17.00 ℃的降温。MgCO<sub>3</sub> 和 PEG 的加入产生了粗糙的片状和孔结构,增强了 UV-VIS-NIR 波段反射率,进而达到了显著的 PDRC 效果。此外,太阳辐照度、空气湿度和风速均会对材料的 PDRC 性能产生影响<sup>[10]</sup>,这些因素对测试环境的影响记录如图 8(d)一(f)所示。当天的太阳辐照度很高约为 837.53 W/m<sup>2</sup>,平均风速约为 1.95 m/s,空气湿度

约为 36%,PMP 膜的 PDRC 性能依旧显著。设置有无覆盖 PMP 膜两个建筑物模型,在中午强烈阳光下暴露 1 h 后的红外热成像如图 8(c)所示,无覆盖的房屋模型表面温度为 48.20 ℃,而覆盖了 PMP 膜的房屋模型表面温度为 41.80 ℃,实现了约 6.40 ℃的降温。以上结果表明,PMP 膜在建筑降温领域具有较大的应用潜力。

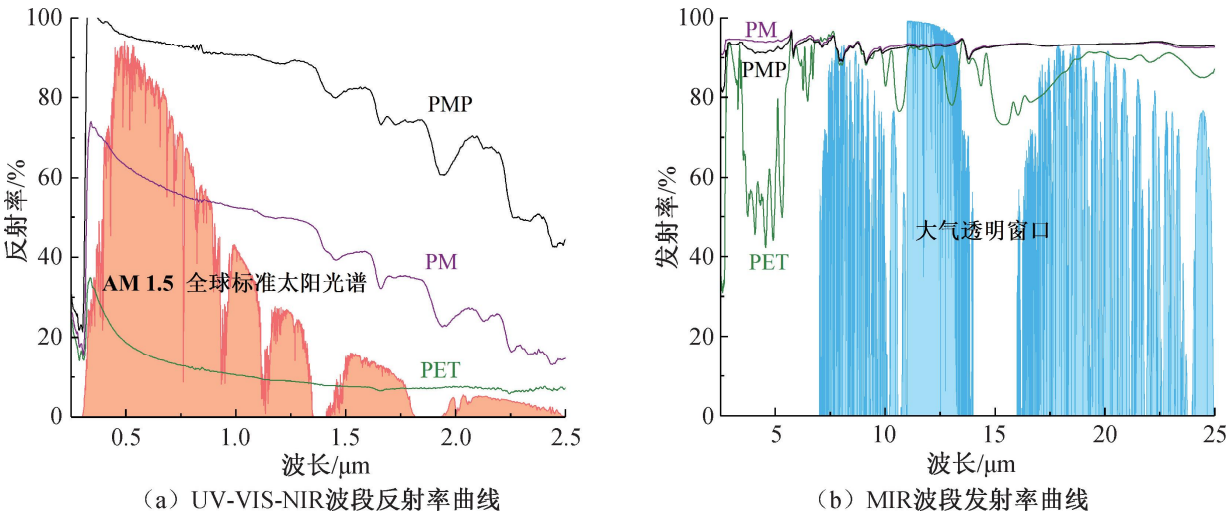


图 7 PET、PM 和 PMP 膜的光谱特性曲线

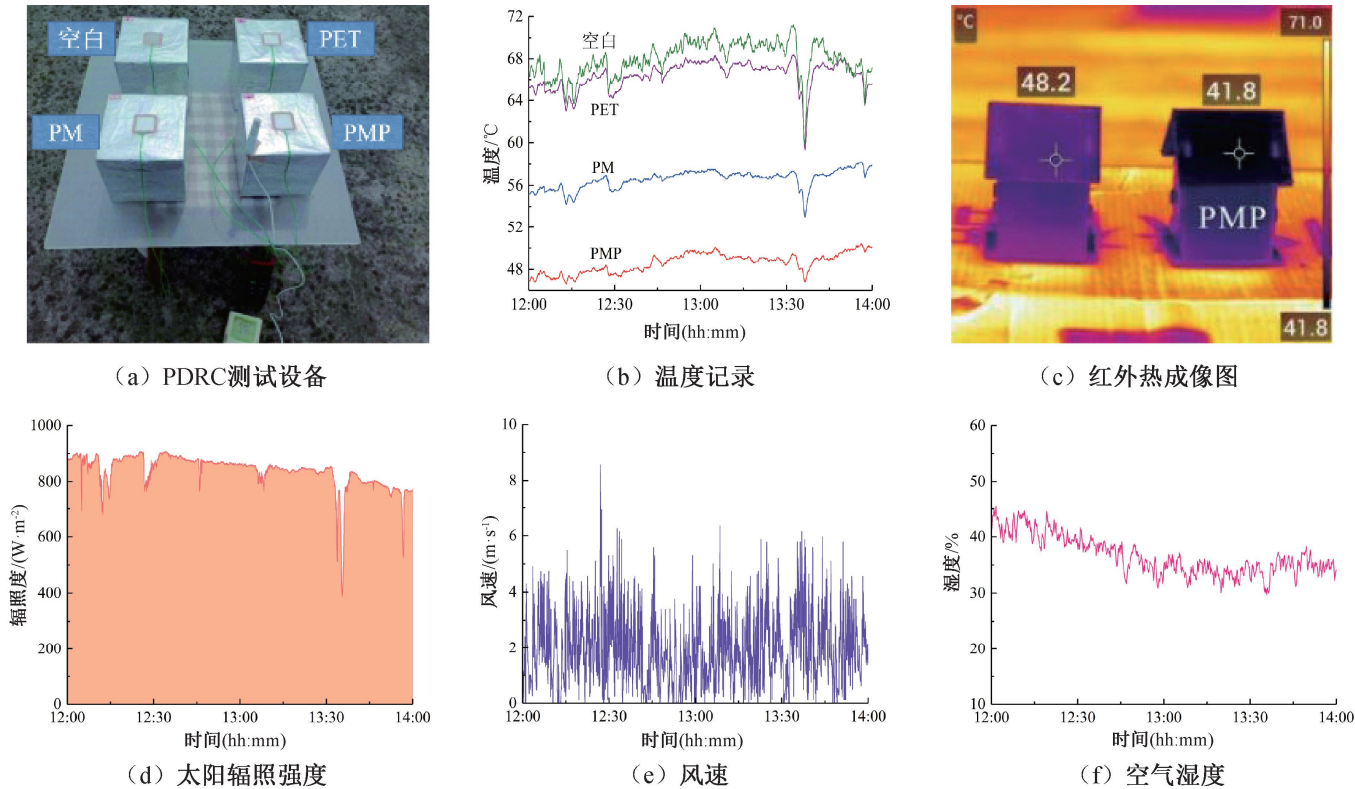


图 8 PMP 膜的 PDRC 性能

2.5 膜的力学性能和自清洁性能

机械强度、柔韧性和耐候性在薄膜抵抗结构变形维持 PDRC 性能方面起着重要作用<sup>[21]</sup>。PET、PM 和 PMP 膜的应力应变曲线如图 9 所示,从图中可以看出:PET 膜的断裂伸长率约 155%,PM 膜力学性能大幅下降,断裂伸长率仅约 10%,PEG 的加

入使 PMP 膜的断裂伸长率达到约 35%,断裂强度也达到约 6 MPa。  
4.00 cm×4.00 cm 的 4 层 PMP 膜可以多次弯曲、折叠及扭曲并恢复原状(见图 10(a)一(c))。这表明 PMP 膜具有一定的机械强度,柔韧性优异,为其实际应用提供了依据。



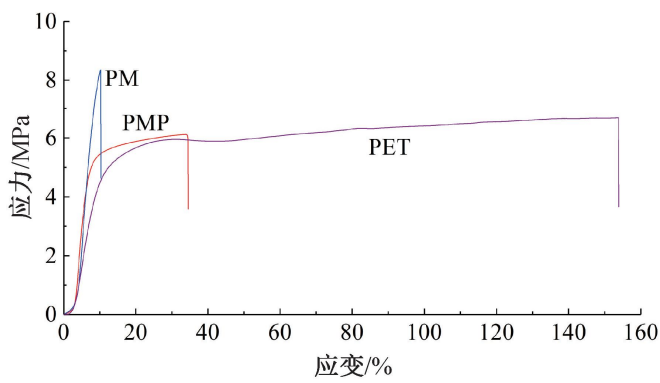


图 9 PET、PM 和 PMP 膜的应力应变曲线  
在户外环境下,灰尘和微粒污染物等会沾污膜

表面,从而影响其 PDRC 性能<sup>[23]</sup>。PET、PM 和 PMP 膜的水接触角测试数据如图 11(a)所示,从图中可以看出:PET 膜本身疏水性不佳,水接触角为 54.36°,MgCO<sub>3</sub> 和 PEG 的加入改变了膜表面形貌,微纳米结构可以改善膜的疏水性<sup>[13]</sup>,PMP 膜的水接触角为 82.14°。图 11(b)为自清洁能力检验模型,用泥土模拟污渍,从图中可以看出,PMP 膜表面的污泥可以被水冲刷干净且没有残留,保证了在实际应用过程中膜的自清洁性和 PDRC 性能的持久性。

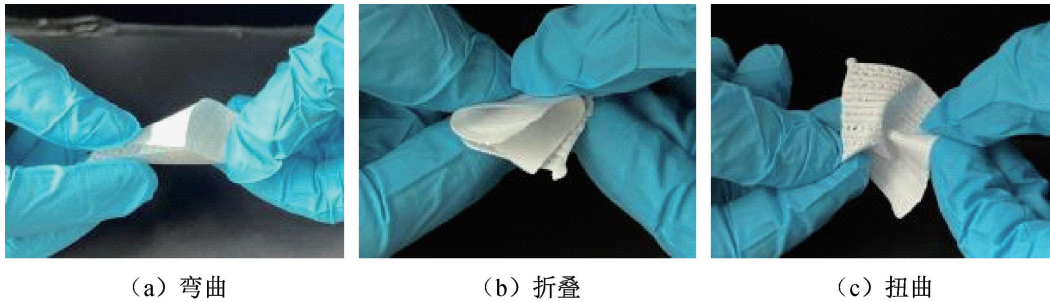
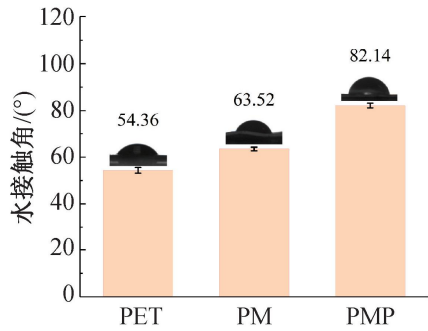
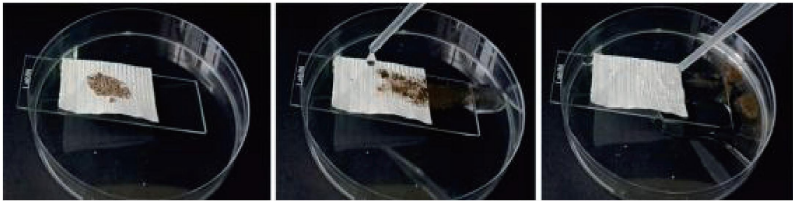


图 10 PMP 膜的柔韧性效果图



(a) PET、PM、PMP膜的水接触角



(b) PMP膜自清洁效果图

图 11 PMP 膜的自清洁性能

PMP 膜优异的力学性能及自清洁性能保证了其户外应用的耐候性,图 12 是 3 个月户外暴露前后 PMP 膜的全波段反射率曲线图,从图中可以看出,在 UV-VIS-NIR 波段反射率下降约 2%,在中红外波段反射率几乎不变,稳定的反射率保证了 PMP 膜 PDRC 性能的持久性。

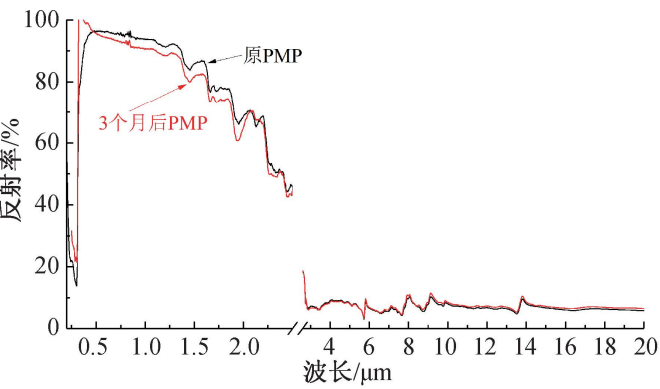


图 12 户外暴露 3 个月前后 PMP 膜的反射率曲线

3 结 论

本文以室温溶液 3D 打印的方法,PET 为聚合物基质,MgCO<sub>3</sub> 为红外发射填料,PEG 为致孔剂,制备了 PDRC 性能的 PMP 膜。探究了 PMP 打印液配比和打印参数,以及 MgCO<sub>3</sub> 和 PEG 的加入对膜的形貌结构、光谱特性、PDRC 性能、力学性能和自清洁性能的影响,主要结论如下:

- a)打印液配比中 MgCO<sub>3</sub> 和 PEG 的质量分数分别是 10% 和 30%,打印参数确定挤出口径为 24 G,挤出速度为 0.30 mm/min,纤维间距为 0.40 mm,叠加层数为 6 层,可以得到 PDRC 性能优异的 PMP 膜。
- b)PET 打印液中加入 MgCO<sub>3</sub> 制备 PM 膜,UV-VIS-NIR 波段的平均反射率从 11.48%提高到 48.36%,中红外波段平均发射率从 88.66%提高到

92.18%;PM 打印液中加入 PEG,制备 PMP 膜截面形成大量微纳米级孔结构,在 UV-VIS-NIR 波段平均反射率提高到 86.17%,中红外波段平均发射率可达到 92.66%。

c)PMP 膜比空白对照组降温约 17.00 °C,覆盖在建筑物模型上可实现约 6.40 °C 降温;PMP 膜的断裂伸长率约 35%,断裂强度约 6 MPa,水接触角为 82.14°,户外暴露 3 个月后反射率仅在 UV-VIS-NIR 波段下降约 2%。

## 参考文献:

- [1] Zhang Q, Wang S H, Wang X Y, et al. Recent progress in daytime radiative cooling: Advanced material designs and applications[J]. Small Methods, 2022, 6(4): e2101379.
- [2] Zhou K, Li W, Patel B B, et al. Three-dimensional printable nanoporous polymer matrix composites for daytime radiative cooling[J]. Nano Letters, 2021, 21(3): 1493-1499.
- [3] Liu X H, Xiao C Y, Wang P, et al. Biomimetic photonic multiform composite for high-performance radiative cooling[J]. Advanced Optical Materials, 2021, 9(22): 2101151.
- [4] 程海鑫. 辐射制冷纤维的制备与应用研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2021: 19-72.
- [5] Xia T R, Wang H. High reflective polyethylene glycol terephthalate package layer for passive daytime radiative cooling in photovoltaic cells[J]. Solar Energy, 2022, 23(7): 313-319.
- [6] Hu M K, Pei G, Wang Q L, et al. Field test and preliminary analysis of a combined diurnal solar heating and nocturnal radiative cooling system[J]. Applied Energy, 2016, 17(9): 899-908.
- [7] 杨嘉欣, 宋莎莎, 张扬. 聚对苯二甲酸乙二醇酯织物及薄膜的疏水改性及其应用研究进展[J]. 中国科学:化学, 2023, 53(9): 1619-1635.
- [8] 陈文兴, 杜雷雷, 李仁宏. 一种具有辐射制冷功能的纺织品及其制备方法:CN114657784A[P]. 2022-06-24.
- [9] Mandal J, Fu Y, Overvig A C, et al. Hierarchically porous polymer coatings for highly efficient passive daytime radiative cooling[J]. Science, 2018, 362(6412): 315-319.
- [10] Wang T, Wu Y, Shi L, et al. A structural polymer for highly efficient all-day passive radiative cooling [J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 365.
- [11] Xiang B, Zhang R, Luo Y L, et al. 3D porous polymer film with designed pore architecture and auto-deposited SiO<sub>2</sub> for highly efficient passive radiative cooling[J]. Nano Energy, 2021, 81: 105600.
- [12] 西鹏, 王妍. PET 薄膜表面多孔结构的有效调控及成孔工艺[J]. 天津工业大学学报, 2021, 40(3): 10-14.
- [13] 同帆, 王磊, 樊璐, 等. 聚乙二醇 2000 含量对 TiO<sub>2</sub> 薄膜性能的影响[J]. 粉末冶金材料科学与工程, 2019, 24(1): 52-57.
- [14] 冯霞, 郭艳芬, 赵义平, 等. 致孔剂对 PVDF-g-PNIPAAm 温度敏感膜成膜过程及膜性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(10): 26-29.
- [15] 范婷婷, 薛朝华. PDMS/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> 超疏水辐射制冷薄膜的制备及性能[J]. 精细化工, 2022, 39(11): 2249-2258.
- [16] 史天泉. 二氧化硅气凝胶的掺杂改性及物理性能研究[D]. 上海: 中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2021: 17-50.
- [17] 杨念, 况守英, 岳蕴辉. 几种常见无水碳酸盐矿物的红外吸收光谱特征分析[J]. 矿物岩石, 2015, 35(4): 37-42.
- [18] 姜波, 官月平, 王靖, 等. 聚乙二醇修饰的高分子磁性微球的合成及表征[J]. 过程工程学报, 2001, 1(4): 382-386.
- [19] 张梅, 那莹, 姜振华. 接枝共聚法制备聚乙二醇(PEG)/聚乙烯醇(PVA)高分子固-固相变材料性能研究[J]. 高等学校化学学报, 2005, 26(1): 170-174.
- [20] 江渊, 吴立衡. 红外光谱在聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维结构研究中的应用[J]. 高分子通报, 2001(2): 62-68.
- [21] 张帅. 纤维素及聚甲基丙烯酸甲酯基辐射制冷材料的制备及其性能研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2021: 27-70.
- [22] 安志强. 经济环保辐射制冷薄膜的制备与特性研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2022: 21-42.
- [23] 潘毕成, 张佳文, 杨孝全, 等. 被动式日间辐射制冷超疏水涤纶织物的制备及其性能[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2024, 51(1): 55-62.

(责任编辑:张会巍)