

中国涂料

CHINA COATINGS

ISSN1006-2556

CN11-3544/TQ

2023.12

第38卷(总第330期)

卷 终



主管：中国石油和化学工业联合会

主办：中国涂料工业协会

广 告



蜡 微 粉 专 业 生 产

问天哪得强如许，为有源头创新来

球形蜡国家发明专利产品，建立蜡微粉新标准。

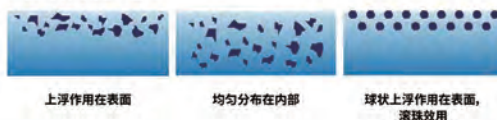
专利证号：ZL 2006 1 0083464.9 ZL 2021 1 1159418.3 ZL 2021 1 0324171.X



生产PTFE、PE、PP、费托蜡、
混合蜡等等系列微粉蜡产品。

代理经销及代加工电话
188-6126-4184

蜡的作用机理



蜡微粉扫描电镜图



江苏天问新材料科技有限公司
JIANGSU TIANWEN NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO.,LTD.

地址：江苏省常州市新北区电子工业园新竹二路102号
Tel:0519-85480965 Fax:0519-85788271 网址：www.twwax.com



清水，莹珠，紫砂漾；
执着，专注，宇星立。
紫砂，理想的茶具，名满寰宇；
宇星，世界一流的氧化铁颜料工厂，畅销全球。
生同根，誉天下。

With rinsing and sparkling dew, we make Zisha.
With Persistence and focus, we build Yuxing.
Of best tea set is global shining zisha
Of world famous iron oxide pigment manufacturer is Yuxing
Born same we were, world known we are

宇星



YUXING

地址：中国江苏省宜兴经济技术开发区红塔东路 99 号

Address: No. 99 East HongTa Road, Yixing Economic and Technological Development Zone, Jiangsu Province, 214201, P.R. China

传真 (Fax): +86 510 8711 0688

Http: www.yuxingcn.cn

www.yuxingpigment.com

www.asiapigment.com

邮编：214201

30周年
1993-2023

华凌涂料有限公司

涂料与原材料的 一体化解决方案

华凌涂料有限公司成立于 1993 年，公司总部位于北京，是具有先进研发中心和专业技术服务的贸易型企业。在涂料原材料领域，公司与多家业内知名品牌建立了战略合作，涉及的产品包括**涂料助剂、树脂、固化剂、有机颜料、无机颜料、导电炭黑、硬脂酸锌、以及过滤滤芯**等。

公司秉承“科学至上”的发展理念、践行“客户至上”的经营理念、矢志打造科技驱动的创新型企业，致力于为客户创造价值、提供涂料与原材料的一体化解决方案、做创新型的技术服务商！

战略合作伙伴





华谊集团

精化

诚聘

重防腐/船舶涂料化学工程师、销售工程师:

5年以上相关研发工作经历者优先。

详情发邮件至

wuwenxi@shhuayi.com

树脂系列

◆ 水性环氧树脂

- ▲ STW602、603 (new)、606、6522环氧乳液系列 与703系列固化剂搭配使用, 可用于集装箱、工程机械、轨道交通等金属底材的防腐漆
- ▲ STW600、STW600K、STW600H 环氧树脂 用于水性环氧富锌底漆, 具有低VOC、优异的附着力和耐盐雾性能
- ▲ STW703B、703D (new) 水性环氧固化剂 与环氧乳液配合使用, 用于金属底材类工业防腐漆

◆ 水性丙烯酸分散体

- ▲ 水性羟基丙烯酸分散体——W4315 (通用型)、W1845 (厚膜型)、W4310 (经济型)、W4118 (快干型)
羟值不同, 可满足各种性能需求, 可与异氰酸酯固化剂配合, 制备水性双组分聚氨酯涂料
- ▲ 水性羟基丙烯酸分散体——W4012 用于铝粉漆、氨基烤漆以及各类聚氨酯色漆
- ▲ 水性羟基丙烯酸酯分散体——W4118 快干, 具有较快的初期干性
- ▲ 水性氨基烘漆用丙烯酸分散体——W4010 低VOC, 良好的剪切稳定性
- ▲ 水性环氧改性丙烯酸树脂——STW706 附着力好, 耐水性、耐化学品性佳, 可用于玻璃烘漆

◆ 水性醇酸及环氧酯系列

- ▲ STW302 水性醇酸树脂 快干型, 低气味, 良好耐水性, 可用于工业磁漆
- ▲ STW305 水性醇酸树脂 快干型, 高光泽, 高丰满度, 附着力好, 早期耐水性、耐盐雾性能好, 可用于工业防锈底漆和底面合一漆
- ▲ STW322 水性环氧酯树脂 快干型, 硬度高, 附着力好, 早期耐水性、耐盐雾性能好, 可用于工业防锈底漆和底面合一漆
- ▲ STW325 水性环氧酯树脂 快干型, 硬度高, 附着力好, 耐盐雾性能优异, 可用于工业防锈底漆和底面合一漆

◆ 丙烯酸改性环氧树脂

- ▲ 6233E 水性丙烯酸改性环氧树脂, 附着力好, 硬度高, 主要用于金属防腐或玻璃烤漆
- ▲ 6235 水性丙烯酸改性环氧树脂, 高光泽, 与氨基树脂相容性好, 可用于金属捆带等金属及玻璃烤漆

助剂系列

◆ 水性催干剂系列——HLD061/FED081/FED083 (new)

无需研磨, 可在任意阶段添加; 高效快速催干; 恒久的耐水解稳定性

◆ 水性有机颜料分散剂系列——P1700/P1800/P1900

优异的展色性、稳定性, 赋予各类水性涂料体系良好的光泽和流动性, 特别适用于炭黑和有机颜料的分散

◆ 乳化型水性催干剂系列——FED-100/FED-3000

研磨阶段加入; 更高的性价比; 优异的耐黄变性

◆ 水性流平润湿剂系列——CF245/CF246

可润湿不同种类基材, 良好的流动性和抗缩孔性, 极低的起泡性

◆ 亲水自洁助剂系列——GY100/GY101

用于溶剂型涂料体系。可提供含硅、含氟两种助剂方案。通过使涂膜表面亲水而达到极好的抗沾污性, 同时具有良好的耐候性

随时为您提供全面的解决方案

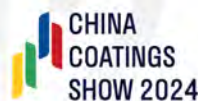
销售热线 张先生: 13701984505 (树脂)

技术垂询: 021-62652693 52827032

网 址: <http://www.hyfchem.cn>

党先生: 13482363668 (助剂)

邮 箱: wuwenxi@shhuayi.com



2024

中国国际涂料博览会

暨第二十二届中国国际涂料展览会
THE WORLD OF COLOURS FOR ALL INDUSTRIES

展览面积

150 000 m²

参展商

800 家+

专业论坛

30 场+

专业观众

100 000+

2024年8月7-9日

August 7-9, 2024

上海新国际博览中心

Shanghai New International Expo Centre

主办方：中国涂料工业协会

Organizer: China National Coatings Industry Association

承办方：北京涂博国际展览有限公司

Undertaken by: Beijing TUBO International Exhibition Co., Ltd.

www.coatshow.cn



节能降碳 绿色发展

—— 美丽中国 涂料行业在行动 ——



中国涂料工业协会 宣
《中国涂料》杂志社有限公司



WSC50-1棒销式砂磨机

专业制造 / 品质保证 >>>

重庆渝辉智能装备有限公司



重庆渝辉智能装备有限公司是一家专业从事分散、研磨设备研发与制造的企业，产品广泛应用于涂料、农药、油墨、锂电、染料、色浆、石油、非矿、新材料等行业。旗下产品种类齐全，系列众多，仅卧式砂磨机就拥有WM、WMJSD、WMLD、WSDN、WSC、WSC-1、DGS七大系列、三十余种规格、百余项个性化选配，容量涵盖0.3L-250L，全方位无死角为您保驾护航。

明星产品



WSDN0.3实验室砂磨机



WMJSD50/60卧式砂磨机



WMJSD200卧式砂磨机



WSDN60纳米棒销砂磨机

用户使用现场

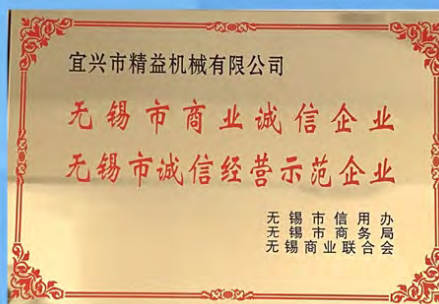


公司地址：重庆市江北区港城工业园区A区东田科技园
 总工程师：王启忠先生（原重庆化工机械厂高级工程师）
 电话：023-67865268 023-67123016 / 传真：023-67705356
 邮箱：cqyhj2009@163.com / 公司网址：<http://www.cqyhzn.cn/>

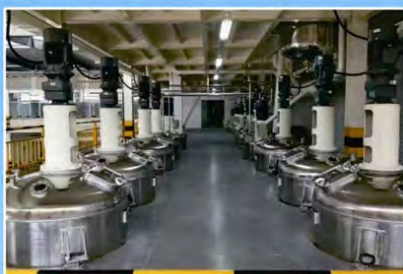


精益机械 精益求精

集科研、设计、生产、销售及售后服务为一体的全过程制造企业
涂料、油墨、化工机械设备专业制造商



智能型成套涂料设备生产线工程案例



坚持品质、信誉、创新、服务是我们立足市场的法宝，坚持打造高质量、环保型节能型设备是精益人永恒追求的目标。

百闻不如一见 欢迎到本公司实地考察

宜兴市精益机械有限公司

YIXING CITY JINGYI MACHINERY CO., LTD.

请认准“精益”牌商标

地址：江苏省宜兴市周铁镇学前路159号 邮编：214261 电话：0510-87505845 87503845 87501845（售后热线） 传真：0510-87501845
手机：(0)13606157306 13915393292 <http://www.kingyi.com> <http://www.jingyimachine.com> E-mail: kingyi@kingyi.com
Add.: #159, Xueqian Road, Zhoutie Town, Yixing City, Jiangsu Province P.C: 214261 TEL: 0510-87505845 87503845 87501845（售后热线）
FAX: 0510-87501845 Fd: wangxinghao MP: (0)13606157306 13915393292 <http://www.kingyi.com>
<http://www.jingyimachine.com> E-mail: kingyi@kingyi.com





中钢产业发展(青岛)有限公司

一流涂料综合解决方案服务商

中钢产业发展(青岛)有限公司, 成立于2019年, 由中国中钢集团所属企业中钢冶金资源有限公司与山东恩马实业集团有限公司共同投资, 地处青岛、烟台、潍坊三市交界处的山东省青岛市平度新河生态化工园区, 占地350亩, 总建筑面积14万 m^2 , 总投资16亿元。

中钢产业专注于中高端水性涂料、特种功能涂料、工业重防腐涂料的研发、生产与销售, 整体规模“年产10万吨功能性水性涂层材料、10万吨树脂及10万吨功能性涂层材料”(山东省重点项目), 立足于钢结构、石化电力、交通运输、工程机械、船舶港口、军用工程等领域, 为客户提供安全环保的涂层材料及涂装解决方案。

主营业务



工业涂料

- 1、水性工业涂料
- 2、工业重防腐涂料
- 3、特种功能涂料
- 4、环保树脂



产业合作

- 1、产业合作
- 2、技术合作
- 3、产学研合作
- 4、经销商合作

公司地址: 青岛市城阳区青大工业园裕园二路6号

生产基地: 青岛市平度新河生态化工科技产业基地海汇路11号

联系电话: 0532-81920999



扫码关注微信公众号



湖北巴司特科技股份有限公司

HUBEI BASTER TECHNOLOGY CO., LTD.



专业的品质
系列化产品

巴司特股份公司是一家以新型树脂、防腐、纳米材料、聚硅材料、复合材料的研制、开发和生产为核心的股份制高新技术企业，年产3万吨无机富锌系列树脂及年产2万吨新型树脂，现已成为国内生产无机树脂的大型专业性制造公司。产品先后在三峡工程、奥运场馆、世博场馆、舟山石化、黄岛石化、镇海炼化、大榭岛油库、大连石化、上海石化、武汉石化、新疆独山子石化、乌市石化、克拉玛依石化、广西钦州石化、福建福炼石化、曹妃甸国储、山东弘润石化、中化泉州石化、武汉长江大桥、武汉长江二桥、武汉二七大桥、武汉天兴洲大桥、武汉二环线高架桥、武汉姑嫂树高架桥、杭州湾跨海大桥、青岛海湾大桥、武广高铁、京沪高铁、武汉天河机场、重庆江北机场、长沙贺龙体育场、武汉国际会展中心、上海钻石大厦、武汉新世界中心、广州火车站、武汉火车站、汉口火车站、宁波北仑电厂、广东潮州电厂、泰州电厂、巴西电厂、美国电厂、秦皇岛热电厂、宁德核电站、洛阳电厂、内蒙古托克电厂等800多个知名工程上使用，获得广大客户的肯定和好评。

系列新型树脂产品

■ E777-1 E777-2 E777-3 E777-4 E777-5

水性无机富锌涂料专用树脂

■ E8800 E8800-01

高效能水溶无机车间预涂专用树脂

■ E8600

环保功能性新态防腐涂料专用树脂

■ BA9105-3

水性冷涂锌（铝）专用树脂

■ E702-1 E702-2 E702-3

醇溶型无机富锌涂料专用树脂

■ BA9150-1 BA9150-2

冷涂锌（铝）专用树脂

■ BA1088-1

聚硅涂料专用树脂

■ BE6189

单组分醇溶无机专用树脂

凡使用我司生产的树脂系列产品，
我们将无偿提供完整的成熟配方，全程跟踪服务。
欢迎索取资料及样品！



官方网站



官方微信

全国免费电话
400 027 3339

地址：湖北汉川经济开发区汉正大道
电话：0712-8799888 传真：0712-8799666
技术与服务热线：(0)13908620025 18972666456
网址：www.chinabast.com bast@chinabast.com



石墨烯防腐涂料

重防腐·耐高温·无需除锈

石墨烯单质硅无机防腐涂层材料的优势

石墨烯作为新型的二维纳米材料，在重防腐涂料领域具有重要的应用前景。近年来，石墨烯在防腐涂料的应用受到了重点攻关。增孚科技凭借多年对石墨烯应用的深入探索及卓越的研发创新能力，攻克了石墨烯在重防腐领域的应用难点，实现大规模市场应用。

柔韧性强

石墨烯的二维片状结构，使石墨烯成为柔韧性最强的材料之一，确保涂层表面不易开裂，有效增加涂层稳定性。

延长防腐涂层使用寿命

石墨烯的“屏蔽阻隔机理”和“迷宫效应”，能有效抑制腐蚀介质的浸润、渗透和扩散，提高涂层的物理阻隔性。还可延长腐蚀介质的渗透扩散路径；从而提供涂层的抗渗透性和使用寿命。

增强质密性

石墨烯作为纳米材料填充，能增加涂层的质密性。

“导电搭桥机理”

在海洋防腐中，石墨烯优异的导电性能与锌粉形成良好的导电网络，以牺牲阳极保护阴极的方式，增强防腐性能。

产品系列

PRODUCT LINE



海洋工程涂料系列

- 船舶
- 桥梁钢结构
- 石油平台
- 其他海洋构造物



工程机械防重酸系列

(最高可耐 800 度)

- 天然气管道
- 化工厂、冶炼厂等
- 能源工业等



金属冶炼涂料系列

- 作业平台
- 钢结构
- 排烟管道
- 存储容器



电力工业防腐涂层系列

- 金属桥架
- 辅助设备
- 机箱设备

江西增孚新材料科技有限公司

地址：江西省赣州市龙南市龙南经济技术开发区新圳工业园北路

联系电话：16601800137（谢经理）

网址：www.zeng-fu.com





湘潭市双马世纪新材料有限公司

本公司专业提供各类防锈颜料, 为您改善性能、降低成本助一臂之力!

湘潭市双马世纪新材料有限公司是一家专业开发、生产涂料用防锈颜填料的高新技术企业, 产品拥有多项国家专利, 且性价比高, 无毒无害, 目前拥有八大系列一百余种防锈料, 产品优异的使用性能及成本竞争力得到了全国各用户的信赖与好评, 在行业内享有盛誉!

产品名称		产品特性	用 途
水性漆防锈料	水性复合磷酸锌	化学防锈与超微细粉体的致密性	取代红丹及磷酸锌
	水性908复合防锈料	耐盐雾性能优异	取代部分锌粉
	水性1808防锈颜料	表面包膜处理，优异防锈性 耐候性	水性防锈底漆 面漆
	水性808防锈颜料	多重防腐机理与保护	水性醇酸、环氧、丙烯酸
	钼酸锌改性防锈料	强氧化性 增强表面钝化膜稳定性	和磷酸锌搭配提升耐盐雾
油性漆防锈料	908防锈料	防腐性能好，耐焊接	替代部分锌粉或单独使用
	锌合金粉	防腐性能优异，附着力好	单独使用可达到富锌防腐效果
	1808防锈料	表面包膜处理 易分散 防腐性能好	替代磷酸锌 三聚磷酸铝
	808防锈料	多重防腐机理作用，性价比高	各类防腐底漆
水油通用产品	氧化铁红、氧化铁黑、SM防锈料、DM防锈料、磷硅粉、艳绿、磷铬酸锌、改性磷铁粉、硼酸锌 改性防锈料、锆铬黄改性防锈料		



销售热线:

0731-58550577, 13307321717(董先生)

传真: 0731-58550077

网址: www.hnsmsj.cn

水性漆专用防锈料推荐

KUK[®] 安彩水漆

K宝·儿童水漆

KID WATER PAINT

- ✓ 无添加
- ✓ 净味
- ✓ 除醛净化
- ✓ 银离子抗菌
- ✓ 柔光护眼



官方微信公众号

固克节能科技股份有限公司

KUK RESOURCES-SAVING TECHNOLOGY CO., LTD.

☎ 400-6615-797 📍 公司总部及厦门生产基地：厦门市同安区莲花镇莲美三路136号

☎ 0592-5896666 📍 天津生产基地：天津市宝坻区节能环保工业区天中路与唐通路交口

广告



环境保护 防霉抗菌

2023
上海鹏图抗菌

十年品质 专注环保

021-6284 6068 上海鹏图抗菌新材料有限公司
办公地址：上海市嘉定区天祝路789弄金嘉商务广场2号楼405





恒和永盛

聚合你我

共筑美好生活

H E N G H E Y O N G S H E N G

产品系列

- ▶ 建筑涂料乳液
- ▶ 建材防水乳液
- ▶ 水性工业树脂
- ▶ 运动地坪乳液
- ▶ 胶粘剂乳液
- ▶ 水性特种乳液



鱼童漆

船舶 · 重防腐



企业荣誉

国家高新技术企业

国家级专精特新“小巨人”企业

浙江省隐形冠军企业

浙江制造认证单位

船级社认证

CCS 中国船级社认证

LR 英国劳氏船级社认证

DNV挪威船级社认证

BV 法国船级社认证

浙江鱼童新材料股份有限公司

地址：浙江省温岭市经济开发区上马工业园盛阳路11号

服务热线：**400-004-7119**

网址：www.yutongpaint.com



扫码关注鱼童行

广告



滁州万桥绢云母有限公司
滁州市万桥绢云母粉厂

中国绢云母在滁州 滁州绢云母在万桥

23年

我们始终坚持只做
绢云母

诚招全国代理商 | 免费热线：400-098-2003

厂址：安徽省滁州市南谯区大柳镇大柳工业区119号

邮编：239071

电话：0550-3890223 3890889 3890977

传真：0550-3890997

邮箱：391543750@qq.com

网址：www.wan-qiao.cn



专业制造 品质卓越

本公司是一家引进德国技术专业设计、制造涂料灌装机械的高科技企业。公司成立于上世纪90年代，现建有10000平米现代化标准厂房。公司配备先进的生产设备，拥有一批高科技人才；公司现有活塞式和称重式两大系列灌装机全方位满足客户的要求；公司产品在国内占领先地位。并远销欧洲、中东、东南亚等国家和地区。



适用范围：各种涂料、真石漆、油漆、油墨、胶粘



小口桶灌装机 GCJ02-50-IBY



20L四头环保型灌装机 GCJ04-50-IBQ



称重自动液体灌装机
GCJ02-50-ICBLJP



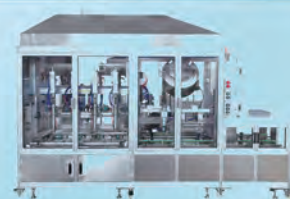
机器人码垛机



龙门架码垛机



防爆定位贴标机 KJ-18CTB



称重式自动液体灌装机
GCJ04-06-IIBQUFP



自清洗过滤机 GQL-800-B-40-X



称重式半自动液体灌装机
GCJ01-50-IBTP



称重式半自动液体灌装机
GCJ01-50-IBTP

江门市康捷机械制造有限公司

经理：缪惠林

业务电话：0510-86563878 13806163391

传真：0510-86562684

厂址：江苏江阴市峭岐工业园区迎宾大道31号

邮箱：jykjxx@foxmail.com

网站：www.kangjiemachinery.com

鞍山七彩化学股份有限公司
ANSHAN HIFICHEM CO., LTD.

含~~铅~~颜料替代方案

COLORing solution to "Lead Free"

鞍山七彩化学股份有限公司，是中国较大的苯并咪唑酮，异吲哚啉以及偶氮缩合颜料的生产商，秉承精益求精的制造精神，基于强大的生产和研发团队以及完善的环保设施，始终确保稳定的向客户提供高品质的高性能有机颜料产品。传统的铅铬黄，钼铬橙等颜料由于含有对人体和环境有害的重金属，已被越来越多的行业禁止使用，HIFIFAST系列高性能有机颜料，为您提供绿光黄→中黄→橙色→红色色区的全套解决方案，不仅能够从色彩上满足客户要求，更能在合理的成本下同时提升涂料产品的整体性能。

www.hifichem.com

● 建筑涂料材料

硅丙烯酸乳液

多彩涂料硅丙乳液

无机（涂料）硅树脂系列

水泥基防水乳液

瓷砖胶丙烯酸乳液

高光、哑光、硅丙丙烯酸乳液

亲水涂料纳米乳液

真石漆专用乳液系列

苯丙、纯丙、弹性丙烯酸乳液

● 工业涂料乳液

皮革涂饰乳液

防锈漆丙烯酸乳液

丙烯酸改性沥青乳液

阳离子压敏丙烯酸乳液

水性封闭型聚氨酯固化剂

纺织品处理乳液

无机富锌漆硅树脂

阳离子水性油墨乳液

硅溶胶 / 硅酸锂 / 硅酸钾

气凝胶耐高温隔热工业涂料

阳离子硅丙乳液

羟基丙烯酸分散体

PUA聚氨酯改性乳液

高固量低粘丙烯酸乳液

氟丙防腐乳液（含氟量18%）

● 铝压铸脱模剂



● 代加工：丙烯酸乳液、无机涂料



● 总代理：美国阿特拉斯产品



江苏国联科技有限公司
江苏华晟国联科技有限公司
江阴市涂料研究所有限公司

总部：江阴市临港新城夏港街道夏南路32号
电话：+86+510-86161100 86162111
E-mail: gl.info@guolianchem.com
Http://www.guolianchem.com



PUNTium

性能稳定 交付更快

奔腾树脂

0537-3132777

CALL ME WHEN YOU NEED IT

- 调和漆、磁漆、工业漆用树脂
- 工业、氨基烤漆用树脂
- 木器漆用树脂
- 木油用树脂
- 水性树脂
- 丙烯酸树脂

山东省绿色工厂 国内少数大型树脂供应商

品牌

30余年
行业经验

产能

50万吨
树脂涂料

质量

生产监测
品质稳定

性能

双省级
技术中心

物流

危化运输
及时送达

山东奔腾漆业股份有限公司

股票代码 832488

山东省邹城市工业园区（太平镇）新华路777号

www.puntium.com.cn



水性工业树脂

- 环氧乳液
- 环氧固化剂
- 氯醋树脂
- 丙烯酸树脂
- 丙烯酸乳液
- 氯乙烯共聚乳液

应用领域



工业防腐



工业烤漆



工程机械



家具木器



轨道交通



3C塑胶

聘精英 共创想

▶ 水性产品经理

- 1、年龄25~45岁，本科及以上学历。
- 2、熟悉水性工业树脂产品或应用，有至少2年的水性树脂或涂料行业工作经验。

▶ 水性技术服务经理

- 1、年龄 25-45 岁，本科及以上学历。
- 2、熟悉水性工业树脂（环氧乳液、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂等）在水性工业涂料中的应用，有 3 年以上相关工作经验。



咨询电话：毕女士 13656189064

办公地址：上海、无锡均可

公司电话：0510-88790970
公司网站：www.wuxihonghui.cn
公司地址：无锡市锡山区东港镇新材料产业园



中华人民共和国国家新闻出版广电总局A类学术期刊
连续荣获第六届、第七届、第八届“全国石油和化工行业
优秀报刊一等奖”

入选“全国石油和化工期刊百强榜”“精品期刊40强”“学
术期刊60强”“期刊数字化30强”

期刊基本参数: CN11-3544/TQ*1986*m*16*76*
zh*P*¥26.00*8000*11*2023-12

- ◆《中国学术期刊(光盘版)》收录期刊
- ◆《中国万方数字资源系统》收录期刊
- ◆《中文科技期刊数据库》收录期刊
- ◆《中国核心期刊(遴选)数据库》来源期刊
- ◆《中国学术期刊影响因子年报》统计刊源
- ◆《中国学术期刊综合评价数据库》(CAJCED)统计刊源
- ◆《中国学术期刊综合引证报告》统计刊源
- ◆《中国期刊全文数据库》(CJFD)全文收录期刊
- ◆美国CA化学文摘收录期刊
- ◆《中国学术期刊数据库》(CSPD)统计刊源
- ◆2020武大版核心期刊《中国学术期刊评价研究报告》
(RCCSE)准核心期刊目录收录刊源
- ◆国际DOI中国注册与服务中心(学术期刊)会员



中国涂料工业协会
官方微信公众平台



《中国涂料》
官方微信公众平台

www.chinacoatingnet.com 中国涂料工业协会官方网站
www.chinacoatings.com.cn 中国涂料®官方网站

国内邮发代号: 82-810
国外发行代号: 4533BM
出版日期: 2023年12月30日
国内定价: 每册26元 全年312元
国外定价: 每册12 USD 全年144 USD(空邮)
国内发行处: 北京报刊发行局
国外总发行: 中国国际图书贸易总公司
订 阅 处: 全国各地邮局



ZHONGGUO TULIAO

2023年第 12 期

第38卷(总第330期)

卷 终

1986年3月创办(月刊) 国内外公开发行

国际标准连续出版物号 ISSN 1006-2556
国内统一连续出版物号 CN 11-3544/TQ
广告发布登记号 京丰工商广登字20170022号
主管单位 中国石油和化学工业联合会
主办单位 中国涂料工业协会
出版单位 《中国涂料》杂志社有限公司
地 址 北京市丰台区成寿寺158号办公楼四层西侧
邮政编码 100079
电子邮箱 chinacoatingnet@vip.163.com
网 址 www.chinacoatingnet.com
www.chinacoatings.com.cn
印 刷 北京金康利印刷有限公司

董 事 长 徐 艳
总 经 理 樊 森
副总经理 冯立辉 王明茹

主 编 樊 森
副 主 编 王 欢

编辑部

部 长 王 欢
副 部 长 汤大友
英文编辑 王 石
电话/传真 (010) 62252368

广告部

部 长 张世凤
副 部 长 崔桐源
广告联系 李 雯
电话/传真 (010) 62252420 67603801 62253830 67600538

设计部

副 部 长 杨永新
电 话 (010) 67607320

发行部

副 部 长 李 雯
电 话 (010) 62253830

承载重任，持续推动中国涂料行业高质量发展

时值岁尾，回望这一年，确实是不平凡的一年。

2023年，是全面贯彻党的二十大精神、三年新冠疫情防控转段后经济恢复发展的一年。刚刚召开的中央经济工作会议，为做好2024年经济工作，以中国式现代化全面推进强国建设、民族复兴伟业指明了前进方向，提供了根本遵循。

回望这一年，既充满艰辛、充满挑战，同时也充满激情、充满收获。中国涂料行业面对世界局势风云变幻，顶住全球经济放缓、产业链供应链运行受阻、市场下行压力加大的种种困难和严峻考验，接续奋斗，久久为功，经历了风雨洗礼，取得了丰硕成果，2023年1-11月，涂料行业总产量3 339.5万吨，同比增长5.6%；主营业务收入3 658.3亿元，同比增长—4.8%；利润总额230.2亿元，同比增长12.6%。涂料总产量和利润总额同步双双增长，不仅提振了行业信心，为实现行业质的有效提升和量的合理增长奠定了坚实基础，而且为全国经济稳中求进、回升向好、高质量发展扎实推进作出了应有的贡献。

这一年，中国涂料工业协会新一届理事会产生，刘普军同志当选为中国涂料工业协会会长，团结带领全行业，坚定政治方向，坚定发展信心，牢记服务宗旨，携手开拓未来；与全行业共同应对风险挑战，齐心顶住压力冲击，创造涂料行业的美好未来。

这一年，从《中国涂料行业高质量发展宣言》发布，到深入行业调查研究，到持续培育“专精特新”企业，到加强市场质量检测，到产学研平台搭建，到积极推进碳达峰碳中和，面对来自国内外多重风险挑战的严峻考验，我们紧紧把握国家高质量发展等重点政策，聚焦我国涂料行业高质量发展、专精特新、产学研科技创新、绿色降碳、标准化建设等核心工作，积极推进结构调整，加快产业升级，不断开拓进取，为加快构建涂料行业全产业链新发展格局、推动绿色高质量发展持续注入强大动力。如此林林总总，无不彰显着我们扎实稳步推动中国涂料行业高质量发展的信心和决心。

这一年，从行业风向标、最具影响力的中国国际涂料大会，到积聚三年的中国国际涂料展的完美绽放，到具有国际影响力的亚太国际涂料产业发展大会，再到各个专业领域具有影响力的专业会议，都推动我国涂料行业绿色高质量发展。

这一年，多项涉及涂料及相关行业的政策法规与标准出台，特别是中国涂料工业协会团体标准再次成功入选工信部团体标准应用示范项目，进一步规范行业向绿色、安全、环保方向发展，布局涂料颜料行业节能降碳工作，促进产业转型升级。

这一年，中国涂料工业协会积极加强对外合作交流，作为世界涂料理事会(WCC)和亚洲涂料工业理事会(APIC)的核心成员单位，出席亚洲涂料工业理事会(APIC)第25届会议暨太平洋涂料展览会及WCC亚洲区域线上报告会，代表中国涂料行业向世界发声，进一步提升了中国涂料的国际影响力。

百舸争流千帆竞，长风万里启新程。在我国经济恢复仍处在关键阶段的重要时刻，2024年经济工作重大部署已经出台，学习贯彻中央经济工作会议精神的号角已经吹响，“坚持稳中求进、以进促稳、先立后破”将是我们的行动指南。要加快实现高水平科技自立自强，要以科技创新推动产业创新，要发展新质生产力，要提升产业链供应链韧性和安全水平，要铺好绿色发展底色，这些都为我们提出了新的时代要求。我们不仅要深刻领会党中央对经济形势的科学判断，切实增强做好经济工作的责任感使命感，而且要增强信心和底气，始终保持奋发有为的精神状态，以新气象、新作为推动涂料行业高质量发展取得新成效。

《中国涂料》第9届编委会

荣誉编委 (按姓氏笔划为序)

石玉梅 叶汉慈 朱传荣 刘国杰 刘登良 杨 桓 段质美 洪啸吟 钱伯容

— 常委名单 —

桂泰江 冯 俊 武利民
闫福成 刘会成 张卫中
王 健 朱延安 刘志刚
刘宪文 李运德 马 金
刘寿兵 林治华 王星明
于清章 林宣益 陈 玲
张海信 薛中群
田兆会 李效玉

— 委员名单 — (按姓氏笔划为序)

丁 智 王建忠 付大海 刘娅莉 杜素军 何贵平 陈安强 周建龙 戚才军 奚 祥 葛扣根 廖有为
于 杰 王爱民 朱庆红 刘梅玲 李少香 何桂兰 陈寿生 居尔蕃 段洪东 凌 芹 蒋建平 谭志良
马春风 王晶晶 危春阳 刘福春 杨亚良 张 明 陈志强 赵 纯 俞剑峰 高 原 傅文峰 戴丽娜
王 燕 王新征 刘 仁 齐祥安 杨松柏 张世元 林 喆 赵石林 姜方群 高继东 谢 海
王立峰 王新朝 刘 斌 闫福安 吴 勇 张海飞 罗启涛 赵治巨 祝季华 涂伟萍 蔡 芸
王华进 申 亮 刘 新 孙兰波 吴希革 陈 俊 季 静 赵绍洪 袁泉利 黄 震 蔡江波
王兆安 田太阳 刘东华 杜利民 吴瑞浪 陈小文 周 全 胡中源 顾 林 崔锦峰 廖 龙
王庆军 田铁梁 刘保磊 杜玲玲 邱星林 陈中华 周子鹤 胡显聪 顾学斌 章志源 廖 锦

2023 12

中国涂料®
CHINA COATINGS

主管：中国石油和化学工业联合会
主办：中国涂料工业协会
协办：海洋化工研究院有限公司

第38卷(总330期)

卷 终

CONTENTS

目次

政策法规与标准

- 01 《产业结构调整指导目录(2024年本)》涂料、
颜料、树脂相关更新内容解读
王 臻,王 欢,李 力,马 军,王丽君,陈 钢
- 05 2023年涂料、涂装行业重点政策法规汇总
齐祥昭,王 欢,陈 钢

技术进展

- 17 智能防腐涂料的研究进展
孙 坤,李海燕,张建英,曹仁伟,宋 慈,
秦 颖,高梦岩,邱家浩,朱明绪,张世珍
- 25 木器涂料的研究进展
邹 向,赵永林,陆伟伟

专题论述

- 30 风电混凝土塔筒防护涂料与涂装
刘 新

技术研发

- 38 可逆热致变色光热超疏水涂层的制备及其
抗冰性能的研究
程崇志,杨海涛,梁红波,刘书君,杨云岚,胡欣怡

- 47 柔性杂化陶瓷涂料的研制及其性能研究
周 敏,陈钊聪,吴 磊
- 54 建筑楼板隔音涂料的制备研究
胡中源,张旭涛,姚 伟
- 60 长活化期快干型水性双组分聚氨酯涂料的
制备及性能研究
熊 效,刘文浩,罗 东,舒金兵,申 亮
- 68 核壳乳胶的制备及其对阻尼涂料性能的影响研究
宋 杨,王志强,张 蕾,周宪民

全球瞭望

- 74 生物基涂料：面临诸多挑战，前景依然乐观
Sarah Silva

总目次

- I-V 《中国涂料》2023年总目次

- 24 来稿须知

CONTENTS

中国涂料® CHINA COATINGS

2023 12

2023 Issue 12
Vol. 38 (Total 330)
End of Vol. 38
Started in 1986 (Monthly)
Published and Distributed
at Home and Abroad

CHINA COATINGS

ISSN 1006-2556

CN 11-3544/TQ

Advertising Release Registration No.: Jingfeng

Industry & Business Advertise No. 20170022

Responsible Institution: China Petroleum and

Chemical Industry Federation

Sponsor: China National Coatings Industry

Association

Published by: China Coatings Magazine Co., Ltd.

Address: West Side of the 4th Floor, No.158 Office

Building, Chengshouli, Fengtai District, Beijing,

China

Post Code: 100079

E-mail: chinacoatingnet@vip.163.com

Http: //www.chinacoatingnet.com

www.chinacoatings.com.cn

Printed by: Beijing Jinkangli Printing Co., Ltd.

President: XU Yan

General Manager: FAN Sen

Deputy General Manager: FENG Li-hui

WANG Ming-ru

Chief Editor: FAN Sen

Deputy Chief Editor: WANG Huan

Editorial Department

Director: WANG Huan

Deputy Director: TANG Da-you

Interpreter: WANG Shi

Tel/Fax: (010)62252368

Advertisement Department

Director: ZHANG Shi-feng

Deputy Director: CUI Tong-yuan

Contacts: LI Wen

Tel/Fax: (010)62252420 67603801

62253830 67600538

Design Department

Deputy Director: YANG Yong-xin

Tel: (010)62252420

Distribution Department

Deputy Director: LI Wen

Tel: (010)62253830

Domestic Postal Distribution Code: 82-810

International Postal Distribution Code: 4533BM

Publication Date: December 30th, 2023

Domestic Price: ¥26/volume ¥312/annual

Overseas Price: \$12/volume \$144/annual

(airmail)

Distribution at home: Beijing Distribution Office
of Newspapers and Periodicals

Distribution abroad: China International Book

Trading Corporation

Subscription: Post Offices all over the Country

Policies, Regulations and Standards

- 01 Interpretation of the Updated Content Related to Coatings, Pigments, and Resins in the *Guiding Catalogue for Industrial Structure Adjustment (2024 Edition)*

WANG Zhen, WANG Huan, LI Li, MA Jun, WANG Li-jun, CHEN Gang

- 05 Summary of 2023 Key Policies and Regulations for the Coatings and Painting Industry

QI Xiang-zhao, WANG Huan, CHEN Gang

Technical Progress

- 17 Research Progress of Intelligent Anticorrosive Coatings

SUN Kun, LI Hai-yan, ZHANG Jian-ying, CAO Ren-wei, SONG Ci, QIN Ying,

GAO Meng-yan, QIU Jia-hao, ZHU Ming-xu, ZHANG Shi-zhen

- 25 Research Progress of Wood Coatings

ZOU Xiang, ZHAO Yong-lin, LU Wei-wei

Special Subject Summary

- 30 Corrosion Protection for Concrete Tower of Wind Turbine by Protective Coatings

LIU Xin

Technical Research and Development

- 38 Preparation of Reversible Thermochromic Photothermal Superhydrophobic Coatings and Their Anti-icing Properties

CHENG Chong-zhi, YANG Hai-tao, LIANG Hong-bo, LIU Shu-jun, YANG Yun-lan,

HU Xin-yi

- 47 Preparation and Properties of Flexible Hybrid Ceramic Coatings

ZHOU Min, CHEN Zhao-cong, WU Lei

- 54 Research on the Preparation of Sound Insulation Coatings for Building Floors

HU Zhong-yuan, ZHANG Xu-tao, YAO Wei

- 60 Preparation and Properties of Quick-drying Waterborne Two-Component Polyurethane Coatings with Long Activation Period

XIONG Xiao, LIU Wen-hao, LUO Dong, SHU Jin-bing, SHEN Liang

- 68 Preparation of Core-shell Latex and Research on Its Influence on the Properties of Damping Coatings

SONG Yang, WANG Zhi-qiang, ZHANG Lei, ZHOU Xian-min

Global Watch

- 74 Bio-Based Coatings Market: Albeit Challenges, Optimism Prevails

Sarah Silva

Total Contents

- I-V China Coatings 2023 Total Contents

- 24 Instructions to Authors

秋天的叶子都有着自己的故事，
烈焰般的红色在秋风里荡漾。

秋

S
Autumn



创造出色世界的同时，我们更致力于生态环境的保护！

—— 双乐颜料

SUNLOUR 双乐颜料
creating hand in hand for colorful world 携手 共创出色世界

双乐颜料股份有限公司

Tel: 0523-83764086

Fax: 0523-83761630

Web: www.shuangle.com

Add: 江苏省兴化市张郭镇人民路2号

股票代码:301036

《中国涂料》杂志社有限公司

刊群与新媒体



《中国涂料》杂志(月刊, ISSN1006-2556, CN11-3544/TQ)、《欧洲涂料杂志》(中文版)、《中国涂料工业年鉴》、《中国涂料》(英文版)、中国涂料工业协会官方微信公众平台、《中国涂料》微信公众平台、“涂料博览”微信公众平台、《中国涂料》视频号、
www.chinacoatingnet.com 中国涂料工业协会官方网站、www.chinacoatings.com.cn 中国涂料官方网站

《中国涂料》杂志 (月刊)

主管: 中国石油和化学工业联合会 主办: 中国涂料工业协会

ISSN1006-2556, CN11-3544/TQ

国内邮发代号: 82-810

广告发布登记号: 京丰工商广登字20170022号

《中国涂料》杂志1986年3月创刊,是由原国家科委批准出版、中华人民共和国国家新闻出版广电总局认定A类学术期刊,入围2020武大版核心期刊RCCSE准核心期刊目录。连续荣获第六届、第七届、第八届“全国石油和化工行业优秀报刊一等奖”,连续入选第一届、第二届“全国石油和化工期刊百强榜”“精品期刊40强”“学术期刊60强”“期刊数字化30强”。



《中国学术期刊(光盘版)》收录期刊
《中国万方数字资源系统》收录期刊
《中文科技期刊数据库》收录期刊
《中国核心期刊(遴选)数据库》来源期刊
《中国学术期刊影响因子年报》统计刊源
《中国学术期刊综合评价数据库》(CJCEI)统计刊源

《中国学术期刊综合引证报告》统计刊源
《中国期刊全文数据库》(CJFD)全文收录期刊
美国CA化学文摘收录期刊
《中国学术期刊数据库》(CSPD)统计刊源
国际DOI中国注册与服务中心(学术期刊)会员
2020武大版核心期刊RCCSE准核心期刊目录收录刊源



《中国涂料》
官方微信公众平台

主创团队

编辑部

樊森 王欢
汤大友
电话/传真:
(010)62252368

广告部

冯立辉 王明茹 张世凤
李雯 崔桐源
电话/传真:
(010)62252420/67603801
62253830/67600538

发行部

李雯
电话:
(010)62253830

设计部

杨永新
电话:
(010)67607320



《产业结构调整指导目录(2024年本)》 涂料、颜料、树脂相关更新内容解读

王臻, 王欢, 李力, 马军, 王丽君, 陈钢
(中国涂料工业协会, 北京 100079)

摘要: 综述了《产业结构调整指导目录(2024年本)》修订的背景, 对“鼓励类”“限制类”“淘汰类”新增进行说明, 明确管理措施, 与上版相比在产业链、供应链安全建设、三化融合等方面出台重点管理意见。重点针对涂料、颜料、树脂相关修订内容进行解读, 指明了行业未来工作方向。

关键词: 产业结构; 产业链; 供应链; 安全; 低碳; 环保

中图分类号: TQ630

文献标识码: C

文章编号: 1006-2556(2023)12-0001-04

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2023.12.001

Interpretation of the Updated Content Related to Coatings, Pigments, and Resins in the *Guiding Catalogue for Industrial Structure Adjustment (2024 Edition)*

WANG Zhen, WANG Huan, LI Li, MA Jun, WANG Li-jun, CHEN Gang
(China National Coatings Industry Association, Beijing 100079, China)

Abstract: This paper summarizes the background of the revision of the *Guidance Catalogue for Industrial Structure Adjustment (2024 Edition)*, explains the addition of "encouraged", "restricted" and "eliminated" categories, clarifies management measures, and introduces key management opinions in the aspects of industrial chain, supply chain security construction, and integration of the three aspects. The revision content related to coatings, pigments, and resins is interpreted, indicating the future direction of the industry.

Key words: industrial structure, industrial chain, supply chain, safety, low carbon, environmental protection

0 前言

2023年12月29日, 中华人民共和国国家发展改革委第7号令, 发布了《产业结构调整指导目录(2024年本)》[后文简称《目录(2024年本)》], 自2024年2月1日起施行,

《产业结构调整指导目录(2019年本)》同时废止。

中国涂料工业协会根据国家发展改革委工作部署, 于2022年1月启动了《产业结构调整指导目录(2019年本)》涂料、颜料、树脂部分修订意见征集工

收稿日期: 2023-12-29

作者简介: 王臻(1987—), 男(汉族), 四川苍溪人。工程师, 本科, 从事涂料工艺研究、产业政策、环保政策和涂料行业数据信息研究工作。

作,并积极与中国石油和化学工业联合会、国家发展改革委产业司保持密切交流,共提出修订意见:鼓励类2条,限制类3条,均被采纳。现就《目录(2024年本)》涂料、颜料、树脂修订内容做详细解读,如下。

1 《目录(2024年本)》修订背景

《目录(2024年本)》是在深入贯彻党的二十大精神,适应产业发展新形势、新任务、新要求,加快建设现代化产业体系、增强核心竞争力、促进产业迈向全球价值链中高端的大背景下形成的,是引导社会投资方向、政府管理投资项目,制定实施财税、信贷、土地、进出口等政策的重要依据。

较《目录(2019年本)》,本次修订重点强调低碳、环保、资源、安全等要素,着力于实体经济,加快构建具有智能化、绿色化、融合化特征和符合完整性、先进性、安全性要求的现代化产业体系。本目录修订工作充分结合了国内实体经济产业特点,并首次增加了关系安全发展领域加快补短板、增强抗冲击能力、确保产业链供应链安全的具体要求,更具体系化和适时性。

2 《目录(2024年本)》“鼓励类”“限制类”“淘汰类”新增说明,明确管理措施

(1)《目录(2024年本)》鼓励类、限制类、淘汰类均增加了最新版《工业重点领域能效标杆水平和基准水平》基本要求,聚焦低碳发展。对于被列入最新版《工业重点领域能效标杆水平和基准水平》中的重点领域要求如下:

鼓励类中对于改造后能效达到最新版《工业重点领域能效标杆水平和基准水平》标杆水平的项目,参照鼓励类管理,不包括在建和新建项目。

对于新建项目,未达到最新版《工业重点领域能效标杆水平和基准水平》中标杆水平的,参照限制类管理,禁止新建。

对于现有项目,能效未达到最新版《工业重点领域能效标杆水平和基准水平》中基准水平的,且未在规定期限类完成改造的项目,参照淘汰类管理。

《工业重点领域能效标杆水平和基准水平(2023年版)》涂料、颜料部分新增内容如表1所示。

表1 《工业重点领域能效标杆水平和基准水平(2023年版)》涂料、颜料部分新增内容

Table 1 Energy Efficiency Benchmark Levels and Benchmark Levels in Key Industrial Areas (2023 Edition)

New Content for Coatings and Pigments

国民经济行业分类及代码			重点领域	指标名称	指标单位	标杆水平	基准水平	参考标准
大类	中类	小类						
化学原料和化学制品制造业(26)	涂料、油墨、颜料及类似产品制造(264)	工业颜料制造(2643)	★钛白粉	硫酸法金红石型 硫酸法锐钛型 氯化法	单位产品能耗	1 000 800 900	1 300 1 000 950	GB 32051

(2)鼓励类。重点聚焦基础性、战略性、前瞻性关键领域,对于市场调控难以发挥作用的领域积极发挥《目录(2024年本)》的宏观调节作用。

(3)限制类。明确退出机制,对于产能不再过剩、市场可有效调节、放开限制后没有安全环保等隐患、已有明确监管措施的产能、工艺技术、装备和产业予以调出。对限制类项目,禁止新建。对于限制类现有产能,给予规定期限类改造升级及金融信贷政策支持空间。

(4)淘汰类。项目按标定日期、淘汰计划以及没有

标准和计划3种类型处理,明确淘汰时间节点及具体控制措施,包括吊销生产许可证、排污许可证、依法停电等。

3 涂料、颜料、树脂相关修订内容解读

3.1 鼓励类

十一、石化化工

其中原第7条,现改为第4条,具体内容见表2。

表2 鼓励类石化化工部分涉及涂料、颜料、树脂领域修改内容

Table 2 Modifications in the Encouraged Petrochemical Industry Involving Coatings, Pigments, and Resins

2019年本	2024年本
水性木器、工业、船舶用涂料,高固体分、无溶剂、辐射固化涂料,低VOCs含量的环境友好、资源节约型涂料,用于大飞机、高铁等重点领域的高性能防腐涂料生产;单线产能3万吨/年及以上氯化法钛白粉生产	低VOCs含量的环境友好、资源节约型涂料,用于大飞机、高铁、大型船舶、新能源、电子等重点领域的高性能涂料及配套树脂,用于光诊疗、光刻胶、液晶显示、光伏电池、原液着色、数码喷墨印花、功能性化学纤维染色等领域的新型染料、颜料、印染助剂及中间体开发与生产

内容解读：

(1) 重点领域增加“大型船舶、新能源、电子”，删除“高性能防腐涂料”，以“高性能涂料”取代。

当下发展正热的清洁能源、电子及大型船舶行业，我国正处于飞速发展时期，在涂料相关配套方面仍存在“卡脖子”问题，应给予积极鼓励和扶植。

现阶段，防腐性能、防结冰性能、耐高温性能、耐冲击性能、导电性能、电磁屏蔽性能等特殊性能已经成为大飞机、高铁、大型船舶、新能源、电子等领域用涂料重要特征，故而以“防腐”代表涂料产品重点性能，已不符合现阶段科技发展实际。

(2) 突出“环境友好、资源节约、高性能”，产品领域不做具体指定。

第一，《目录（2024年本）》文件不再对“水性、高固体分、无溶剂、辐射固化涂料、粉末涂料”等产品种类做具体指定，换以“环境友好、资源节约、高性能”提法总称，涵盖产品种类更广、适用性更强，有利于推动涂料行业高质量、绿色发展。“低VOCs含量的环境友好型涂料”是指依据GB/T 38597《低挥发性有机化合物含量涂料产品技术要求》规定的水性、粉末、溶剂型（包括高固体分、无溶剂）、辐射固化等类型涂料产品；“低VOCs含量的资源节约型涂料”主要指起到减少石化类不可再生资源消耗的生物基涂料、具有节能降碳功能的反射隔热类、低温固化涂料等可在资源、能源

方面降低消耗的低VOCs含量涂料产品。

第二，“用于大飞机、高铁、大型船舶、新能源、电子等重点领域的高性能涂料及配套树脂”是指在以上重点领域鼓励符合该领域产品特殊性能要求的涂料及配套树脂生产，包括溶剂型涂料和生产工艺，例如：抗冷热循环、高耐候、抗冰冻、抗冲击、自清洁、自抛光、抗辐射、耐高温防火、绝缘、电磁信号屏蔽及接收等特殊性能。

(3) 新增“配套树脂开发与生产”。

涂料性能的技术瓶颈主要源于树脂材料科技水平的限制，鼓励国内相关企业在资金、技术、人才等方面加大投入，解决关键树脂材料方面的“卡脖子”问题。

(4) 删除“单线产能3万吨/年及以上氯化法钛白粉生产”内容。

删除氯化法钛白粉鼓励类内容，主要是因为现阶段我国氯化法钛白粉生产工艺技术成熟，产能规模增长平稳顺利，已不再需要《产业结构调整指导目录》鼓励类政策扶植，故而删除。但需要注意，氯化法钛白粉项目属于《工业重点领域能效标杆水平和基准水平》中明列项目，其现有项目、新建项目必须符合《目录（2024年本）》相关条款要求。

十六、汽车

其中，第2条中修改内容如表3所示。

表3 鼓励类汽车部分涉及涂料、颜料、树脂领域修改内容

Table 3 Modifications in the Fields of Coatings, Pigments, and Resins for Encouraged Automobiles

2019年本	2024年本
轻量化材料应用：高强度钢（符合GB/T 20564《汽车用高强度冷连轧钢板及钢带》标准或GB/T 34566《汽车用热冲压钢板及钢带》标准）、铝合金、镁合金、复合塑料、粉末冶金、高强度复合纤维等；先进成形技术应用：3D打印成型、激光拼焊板的扩大应用、内高压成形、超高强度钢板（强度≥980 MPa、强塑积20~50 GPa·%）热成形、柔性滚压成形等；环保材料应用：水性涂料、无铅焊料等	轻量化材料应用：超高强度钢，高强韧低密度钢，ADI铸铁，高强度铝合金、镁合金、粉末冶金，高强度复合塑料、复合纤维及生物基复合材料；先进成形技术应用：3D打印成型、激光拼焊板的扩大应用，内高压成形，超高强度钢板（强度≥980 MPa、强塑积20~50 GPa·%）热成形，柔性滚压成形，一体化压铸成型，异种材料先进连接技术

内容解读：

汽车轻量化材料部分涉及涂料类，删除了“环保材料应用：水性涂料、无铅焊料等”内容。符合GB/T 38597《低挥发性有机化合物含量涂料产品技术要求》的水性汽车涂料属于低VOCs类环境友好型产品，合并进入鼓励类石化化工第7条。

3.2 限制类

四、石化化工

其中，第10条中修改内容如表4所示。

内容解读：

(1) “新建硫酸法钛白粉”修订为“硫酸法钛白粉（联产法工艺除外）”。

删除了“新建”二字，增加了“联产法工艺除外”，即表明非联产法的硫酸法钛白粉项目全部列入限制类，即限制管理延伸到了全部现有产能项目，不符合相关能耗、水耗、环保等要求的产能必须按规定期限改造升级。因此，此举并非为硫酸法钛白粉项目审批开绿灯，而是对该产业管理提出更高要求。

针对“联产法工艺除外”，主要从巩固优势产业领先地位、加强重点领域安全能力建设、增强产业体系抗冲击能力、确保产业链、供应链安全角度出发考虑。目前，我国钛白粉因国内钛矿资源品位限制，更适合于硫酸法工艺，氯化法工艺主要依赖于进口矿源，中长期看硫酸法生产工艺仍将是我国钛白粉生产的

表4 限制类石化化工部分涉及涂料、颜料、树脂领域修改内容

Table 4 Restricted Petrochemical Chemical Parts Involving Modifications in the Fields of Coatings, Pigments, and Resins

2019年本	2024年本
新建硫酸法钛白粉、铅铬黄、1万吨/年以下氧化铁系颜料、溶剂型涂料(鼓励类的涂料品种和生产工艺除外)、含异氰脲酸三缩水甘油酯(TGIC)的粉末涂料生产装置	硫酸法钛白粉(联产法工艺除外)、铅铬黄、3万吨/年以下氧化铁系颜料、溶剂型涂料(鼓励类的涂料品种和生产工艺除外)、含异氰脲酸三缩水甘油酯(TGIC)的粉末涂料(密闭生产装置除外)、VOCs含量超75%的硝基纤维素涂料生产装置

主要工艺,故而需要科学引导该行业向清洁、低碳生产工艺方向发展,而非简单限制。联产法工艺主要指“硫-磷-钛”、“硫-铁-钛”、“硫-氮-钛”等联产工艺或在此基础上增加以铁、钙、锂、镁、锰、钒、铈等一种或多种资源的生产工艺延伸,以达到清洁生产及资源大幅综合利用目的。

(2)“1万吨/年以下氧化铁系颜料”修订为“3万吨/年以下氧化铁系颜料”。

目前,氧化铁颜料属于低附加值产业,生产过程中,废水量较大,对环保投入要求较高,新建环保投资较大,根据环保和行业可持续发展需要、氧化铁颜料企业项目审批投资收益比、废副处理投资比等重要因素综合考虑,“1万吨/年以下氧化铁系颜料”的新建企业起点较低,因此将准入门槛提升至3万吨/年。

(3)“含异氰脲酸三缩水甘油酯(TGIC)的粉末涂料生产装置”修订为“含异氰脲酸三缩水甘油酯(TGIC)的粉末涂料(密闭生产装置除外)”。

粉末涂料作为近零VOCs产品,产品技术、应用领域发展较快,已成为涂料领域重点环境友好型产品,在各类国家标准、行业标准、VOCs消减类政策文件中已明确列入。长期以来,TGIC作为粉末涂料常用固化剂,过去受限于其上游合成工艺水平限制,原料毒性较高,存在残留风险,TGIC本身低毒性,因此被列入《目录(2024年本)》限制类。随着合成技术、设备技

术高速发展,以上问题已得到妥善解决,粉末涂料通过静电喷涂技术升级和有效收集使粉末综合利用率可达近100%,同时TGIC物质本身通过固化反应,在涂膜中也不复存在,因此,通过密闭生产装置生产的“含异氰脲酸三缩水甘油酯(TGIC)的粉末涂料”可达到安全生产、安全使用的目的,故而在产业政策上做有条件性限制修订。

(4)增加“VOCs含量超75%的硝基纤维素涂料生产装置”。

硝基纤维素涂料主要用于木器涂料、纺织涂料、皮革涂料等领域,VOCs含量高,且原材料、涂料一般贮存于甲类仓库,生产、贮存、运输、涂装均存在较大安全隐患,在2017年被生态环境部列入《环境保护综合名录》中高污染/高风险类物质,因此,综合考虑这类产品的污染特性、风险特性、被替代成熟度,增加列入《产业结构调整指导目录》限制类。

4 行业工作

《产业结构调整指导目录(2024年本)》自2024年2月1日起实施,涂料、颜料、树脂等相关企业在项目审批、发展规划、投融资等方面应给予高度重视,及时按新版目录调整项目规划及要求。



2023年涂料、涂装行业重点政策法规汇总

齐祥昭, 王欢, 陈钢
(中国涂料工业协会, 北京 100079)

中图分类号: TQ630

文献标识码: C

文章编号: 1006-2556(2023)12-0005-12

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2023.12.002

Summary of 2023 Key Policies and Regulations for the Coatings and Painting Industry

QI Xiang-zhao, WANG Huan, CHEN Gang
(China National Coatings Industry Association, Beijing 100079, China)

0 前言

2023年是全面贯彻落实党的二十大精神的关键之年,是实施“十四五”规划承上启下的关键之年,还是全力以赴“拼经济”的奋进之年。全球贸易摩擦、局部地区持续动荡等不利因素给涂料产业发展带来了许多不确定性。

2023年,中国涂料行业及上下游产业链受到众多不确定的外部因素影响,但持续转型升级的脚步未曾停歇。2023年国家有关部门出台了多项涉及涂料、涂装领域的政策法规,《产业结构调整指导目录(2024年本)》《京津冀及周边地区、汾渭平原2023–2024年秋冬季大气污染综合治理攻坚方案》《空气质量持续改善行动计划》《绿色建材产业高质量发展实施方案》和绿色建材下乡活动等重点政策法规及行动均将对行业未来高质量发展起到重要作用。

1 国家发改委印发《产业结构调整指导目录(2024年本)》

2023年12月27日,中华人民共和国国家发展和改革委员会第7号令,发布了《产业结构调整指导目录(2024年本)》,自2024年2月1日起施行。《产业结构调整指导目录(2019年本)》同时废止。

《产业结构调整指导目录(2024年本)》共有条目1 005条,其中鼓励类352条、限制类231条、淘汰类422条,仍沿用鼓励、限制、淘汰的管理分类,在保持总体连续稳定的同时,聚焦前期实施中的问题和各方意见建议,有针对性地对框架结构、行业设置、条目设置、表述规范等进行了调整优化,进一步增强指导性、可读性、实用性。实施过程总的要求是对鼓励类项目,按照有关规定审批、核准或备案;对限制类项目,禁止新建,现有生产能力允许在一定期限内改造升级;对淘

收稿日期: 2023-12-30

作者简介: 齐祥昭(1984—),男(汉族),河北保定人。高级工程师,本科,主要从事涂料及涂装行业政策法规相关工作的研究,涵盖涂料及涂装行业环境保护、清洁生产、绿色产业发展等方面。

汰类项目,禁止投资并按规定期限淘汰。《产业结构调整指导目录(2024年本)》中涉及涂料、涂装及相关行业内容如表1所示。

表1 《产业结构调整指导目录(2024年本)》(涂料、涂装及相关行业部分)
Table 1 Guidance Catalogue for Industrial Structure Adjustment (2024)
(Parts for the Coatings, Painting and Related Industries)

类别	内容
鼓励类	十一、石化化工 涂料和染料(颜料):低VOCs含量的环境友好、资源节约型涂料,用于大飞机、高铁、大型船舶、新能源、电子等重点领域的高性能涂料及配套树脂,用于光诊疗、光刻胶、液晶显示、光伏电池、原液着色、数码喷墨印花、功能性化学纤维染色等领域的新型染料、颜料、印染助剂及中间体开发与生产
	十二、建材 高性能、高耐久、高可靠性改性沥青防水卷材、高分子防水卷材、水性或高固含量防水涂料等新型建筑防水材料
	十七、船舶及海洋工程装备 绿色智能制造技术与装备;绿色涂装
	四十三、公共安全与应急产品 应急物资储备:新型防火涂料
限制类	四十七、智能制造 机器人及集成系统:喷涂机器人
	四、石化化工 硫酸法钛白粉(联产法工艺除外)、铅铬黄、3万吨/年以下氧化铁系颜料、溶剂型涂料(鼓励类的涂料品种和生产工艺除外)、含异氰脲酸三缩水甘油酯(TGIC)的粉末涂料(密闭生产装置除外)、VOCs含量超75%的硝基纤维素涂料生产装置
	六、钢铁 20万吨/年及以下彩色涂层板卷项目
淘汰类	落后生产工艺装备 (四)石化化工 用火直接加热的涂料用树脂 以PFOA为加工助剂的含氟聚合物生产工艺,含滴滴涕的涂料(根据国家履行国际公约总体计划要求进行淘汰)
	落后产品 (一)石化化工 改性淀粉、改性纤维、多彩内墙(树脂以硝化纤维素为主,溶剂以二甲苯为主的O/W型涂料)、氯乙烯-偏氯乙烯共聚乳液外墙、焦油型聚氨酯防水、水性聚氨酯焦油防水、聚乙烯醇及其缩醛类内外墙(106、107涂料等)、聚醋酸乙烯乳液类(含乙烯/醋酸乙烯酯共聚物乳液)外墙涂料
	有害物质含量超标准的内墙、溶剂型木器、玩具、汽车、外墙涂料,含双对氯苯基三氯乙烷、三丁基锡、全氟辛酸及其盐类、全氟辛酸磺酸、红丹等有害物质的涂料 含苯类、苯酚、苯甲醛和二(三)氯甲烷的脱漆剂,立德粉,聚氯乙烯建筑防水接缝材料(焦油型)

2 工信部印发《重点新材料首批次应用示范指导目录(2024年版)》

2023年12月18日,工业和信息化部印发《重点新材料首批次应用示范指导目录(2024年版)》(工信部原函(2023)367号),自2024年1月1日起实施。《重点新材料首批次应用示范指导目录(2021年版)》(工信部原函(2021)384号)同时废止。其中,涉及涂料、涂装及相关行业内容如表2所示。

3 18部门联合印发《京津冀及周边地区、汾渭平原2023—2024年秋冬季大气污染综合治理攻坚方案》

为贯彻落实《中共中央 国务院关于深入打好

污染防治攻坚战的意见》《空气质量持续改善行动计划》,着力打好重污染天气消除攻坚战,2023年12月25日,生态环境部、国家发展和改革委员会、工业和信息化部、公安部、财政部、住房和城乡建设部、交通运输部、农业农村部、商务部、国家市场监督管理总局、国家能源局、北京市人民政府、天津市人民政府、河北省人民政府、山西省人民政府、山东省人民政府、河南省人民政府、陕西省人民政府18部门印发了《京津冀及周边地区、汾渭平原2023—2024年秋冬季大气污染综合治理攻坚方案》。

方案提出:扎实推进VOCs综合治理工程。以石化、化工、工业涂装、包装印刷和油品储运销为重点,按照《关于加快解决当前挥发性有机物治理突出问题的通

表2 《重点新材料首批次应用示范指导目录(2024年版)》(涂料、涂装及相关行业部分)
Table 2 Demonstration Guidance Catalogue of First-batch Application of Key New Materials (2024)
(Parts for the Coatings, Painting and Related Industries)

序号	材料名称	性能要求
先进基础材料		
三	先进化工材料	
(四)	其他先进化工材料	
106	橡胶密封件制品表面用水性涂料	摩擦系数指标定为 $\mu \leq 0.40$, 拉伸试验指标定为定伸100%, 涂层无龟裂、无脱落, 耐介质擦拭性(50%乙醇溶液、2.5 g/L正十二烷基苯磺酸钠水溶液)指标定为“50次未露底”, 挥发性有机化合物(VOC)含量 ≤ 200 g/L
108	高拉伸UV环保涂料和高耐磨UV哑光涂料	(1)高拉伸UV环保涂料: 附着力5B; 水煮30 min/100 °C, 附着力5B; 耐橡皮CS-8磨擦(500 g力) ≥ 500 次; 柔韧性 $\Phi 2$ mm; 热拉伸性能 $\geq 200\%$; 耐溶剂(500 g力) ≥ 100 次; 耐家具清洗剂(500 g力) ≥ 100 次; (2)高耐磨UV哑光涂料: 附着力5B, 光泽度 $\geq 1^\circ$, 铅笔硬度(铅笔品牌为三菱UNI): $\geq H$ (PC基材)/500 g, PMMA基材4H/1 000 g, 涂层无损伤; 水煮30 min/100 °C附着力5B; 耐刮擦: 负重1 000 g $\times 2$ 500次, 涂层无损伤; 水接触角 $\geq 105^\circ$, 摩擦后水接触角 $\geq 90^\circ$, 抗污性佳
120	纳米陶瓷隔热涂层材料	太阳光反射比 $\geq 90\%$, 半球发射率 ≥ 0.87 , 涂层厚度0.3~0.45 mm, 附着力优于1级, 延展率 $\geq 30\%$, 弹性良好, B1级防火, 防腐性能良好
124	粉末涂料及树脂	(1)汽车铝轮毂罩光丙烯酸透明粉末涂料及关键树脂: 耐铜乙酸加速盐雾(CASS)性能: 240 h, ≤ 2 mm; 氙灯老化性能: 2 000 h, 保光率 $\geq 80\%$; 耐水试验: 40 °C/240 h不起泡, 变色; 碎石冲击试验: $\geq 4B$; 单边腐蚀 ≤ 2 mm; 辐照度0.51 W/m ² ; (2)粉末涂料用不含锡环保聚酯树脂: 酸值25~80 mg KOH/g; 玻璃化转变温度52~68 °C; 熔体黏度(ICI, MPa $\cdot$ s/200 °C): 2 000~8 000; 不含锡元素; (3)新能源汽车用高性能绝缘粉末涂料: 介电击穿强度 ≥ 60 kV/mm; 介电强度 ≥ 24.5 kV/mm; 体积电阻率 $\geq 10^{15}$ $\Omega \cdot$ cm; 热冲击性能-40~125 °C, 1 000个循环; 相对漏电起痕(CTI)1级; 阻燃性能满足(UL94)V0级; (4)新能源储能电柜双涂双烤超耐候粉末涂料: 耐水: 1 500 h; 中性盐雾: 2 000 h划痕处单边腐蚀扩散距离 ≤ 2 mm; 附着力 ≤ 1 级; 耐荧光紫外老化(2 000 h), 表面无粉化; 涂层附着力 ≤ 1 级

知》提出的10个关键环节,持续开展源头、过程和末端全流程治理改造提升。分类推进低(无)VOCs含量原辅材料源头替代、储罐综合治理、装卸废气收集治理、敞开液面逸散废气治理、加油站油气综合治理、有机废气收集处理设施升级改造、VOCs治理“绿岛”项目等重点工程。加强企业运行管理,规范开展泄漏检测与修复(LDAR),全面提升动静密封点精细化管理水平;强化有机废气旁路综合整治,确需保留的应急旁路要加强监管监控。2023年12月底前,完成企业VOCs治理设施建设或改造1 036家、VOCs无组织排放治理1 237家、储罐及装载设施废气综合治理3 017个。

积极创建大气治理标杆企业。各地以钢铁、建材、有色、石化、化工、铸造、工业涂装、包装印刷等行业为重点,按照“建设一批、培育一批、提升一批”的原则,分行业分类别建立绩效提升企业名单,着力培育一批绩效水平高、行业带动强的企业,推动环保水平整体提升。新建企业原则上对照行业标杆水平建设;推动基础较好、治理水平较高的企业补齐短板、提高运行管理水平,全面达到环保绩效A级、引领性企业要求;

支持鼓励绩效评级较低的企业,对标先进、夯实基础,加大改造力度,不断提升环保绩效水平。中央企业、国企及行业龙头企业要主动承担社会责任,切实发挥模范带头和引领示范作用,加大资金投入,强化运行管理,率先创建一批行业标杆企业。

4 工业和信息化部公布《2023年度绿色制造名单》

为推动制造业高端化、智能化、绿色化发展,加快构建绿色制造和服务体系,经申报单位自愿申报、第三方机构评价、省级工业和信息化主管部门评估确认及专家论证、公示等程序,确定了2023年度绿色制造名单,同时面向绿色工厂试点推行“企业绿码”。工业和信息化部于2023年12月29日在其官网发布《工业和信息化部办公厅关于公布2023年度绿色制造名单及试点推行“企业绿码”有关事项的通知》(工信厅节函〔2023〕384号),公布了2023年度绿色制造名单,其中进入绿色工厂名单的涂料、涂装及相关行业企业如表3所示。

表3 绿色工厂名单(涂料、涂装及相关行业部分)

Table 3 List of Green Factories (Parts for the Coatings, Painting and Related Industries)

工厂名称	第三方评价机构名称
鞍山科顺建筑材料有限公司	辽宁省能源研究所有限公司
雅士利涂料(苏州)有限公司	中国质量认证中心
濮阳圣恺环保新材料科技股份有限公司	河南政辰科技集团有限公司
河南华瑞兴业防水科技有限公司	北京绿色之道科技有限公司
荆门科顺新材料有限公司	广州赛宝认证中心服务有限公司
重庆科顺新材料科技有限公司	山西省节能中心有限公司
四川凯伦新材料有限公司	华中智联认证(集团)有限公司
渭南科顺新型材料有限公司	方圆标志认证集团陕西有限公司
青岛东方雨虹建筑材料有限公司	常州市建筑科学研究院集团股份有限公司

5 国务院印发《空气质量持续改善行动计划》

为持续深入打好蓝天保卫战,切实保障人民群众身体健康,以空气质量持续改善推动经济高质量发展,2023年11月30日,国务院印发《国务院关于印发〈空气质量持续改善行动计划〉的通知》(国发〔2023〕24号)。

文件要求:全面开展传统产业集群升级改造。中小型企业传统制造企业集中的城市要制定涉气产业集群发展规划,严格项目审批,严防污染下乡。针对现有产业集群制定专项整治方案,依法淘汰关停一批、搬迁入园一批、就地改造一批、做优做强一批。各地要结合产业集群特点,因地制宜建设集中供热中心、集中喷涂中心、有机溶剂集中回收处置中心、活性炭集中再生中心。

优化含VOCs原辅材料和产品结构。严格控制生产和使用高VOCs含量涂料、油墨、胶黏剂、清洗剂等建设项目,提高低(无)VOCs含量产品比重。实施源头替代工程,加大工业涂装、包装印刷和电子行业低(无)VOCs含量原辅材料替代力度。室外构筑物防护和城市道路交通标志推广使用低(无)VOCs含量涂料。在生产、销售、进口、使用等环节严格执行VOCs含量限值标准。

完善环境保护税征收体系,加快把VOCs纳入征收范围。

实施全民行动。动员社会各界广泛参与大气环境保护。政府带头开展绿色采购,全面使用低(无)VOCs含量产品。完善举报奖励机制,鼓励公众积极提供环境违法行为线索。中央企业带头引导绿色生产,推进治污减排。强化公民环境意识,推动形成简约适度、绿色低碳、文明健康的生活方式,共同改善空气质量。

6 生态环境部公开征求《国家危险废物名录(修订稿)(征求意见稿)》意见

为贯彻落实《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》,加强危险废物环境管理,生态环境部组织编制了《国家危险废物名录(修订稿)(征求意见稿)》,于2023年12月28日公开征求意见,征求意见截止时间为2024年2月4日。其中,涉及涂料、涂装及相关行业内容如表4、表5所示。

7 《环境监管重点单位名录管理办法》开始施行

为了加强对环境监管重点单位的监督管理,强化精准治污,根据《中华人民共和国环境保护法》和水、大气、噪声、土壤等污染防治法律,以及地下水管理、排污许可管理等行政法规,生态环境部于2022年11月28日印发了《环境监管重点单位名录管理办法》(生态环境部令第27号),自2023年1月1日起施行。

文件指出:工业涂装行业规模以上企业应当列为大气环境重点排污单位,全部使用符合国家规定的水性、无溶剂、辐射固化、粉末等四类低挥发性有机物含量涂料的除外;包装印刷行业规模以上企业应当列为大气环境重点排污单位,全部使用符合国家规定的低挥发性有机物含量油墨的除外。本办法自2023年1月1日起施行。《关于印发〈重点排污单位名录管理规定(试行)〉的通知》(环办监测〔2017〕86号)同时废止。

8 《重点管控新污染物清单(2023年版)》开始施行

根据《中华人民共和国环境保护法》《中共中央国务院关于深入打好污染防治攻坚战的意见》以及国务院办公厅印发的《新污染物治理行动方案》等相关

表4 《国家危险废物名录(修订稿)(征求意见稿)》(涂料、涂装及相关行业部分)
Table 4 *National List of Hazardous Wastes (Revised) (Draft for Public Comments)*
(Parts for the Coatings, Painting and Related Industries)

废物类别	行业来源	废物代码	危险废物	危险特性
HW12 染料、涂料废物 (如无特殊说明,所列颜料不包括钛白颜料)	涂料、油墨、颜料及类似产品制造	264-002-12	铬黄和铬橙颜料生产过程中产生的废水处理污泥	T
		264-003-12	钼酸橙颜料生产过程中产生的废水处理污泥	T
		264-004-12	锌黄颜料生产过程中产生的废水处理污泥	T
		264-005-12	铬绿颜料生产过程中产生的废水处理污泥	T
		264-006-12	氧化铬绿颜料生产过程中产生的废水处理污泥	T
		264-007-12	氧化铬绿颜料生产过程中烘干产生的残渣	T
		264-008-12	铁蓝颜料生产过程中产生的废水处理污泥	T
		264-009-12	使用含铬、铅的稳定剂配制油墨过程中,设备清洗产生的洗涤废液和废水处理污泥	T
		264-010-12	油墨生产、配制过程中产生的废蚀刻液	T
		264-011-12	染料、颜料生产过程中产生的废母液、残渣、废吸附剂和中间体废物	T
		264-012-12	其他油墨、染料、颜料、油漆(不包括水性漆)生产过程中产生的废水处理污泥和蒸发处理残渣(液)	T
		264-013-12	油漆、油墨生产、配制和使用过程中产生的含颜料、油墨的废有机溶剂	T
	非特定行业	900-250-12	使用有机溶剂、光漆进行光漆涂布、喷漆工艺过程中产生的废物	T,I
		900-251-12	使用油漆(不包括水性漆)、有机溶剂进行阻挡层涂敷过程中产生的废物	T,I
		900-252-12	使用油漆(不包括水性漆)、有机溶剂进行喷漆、上漆过程中过喷漆雾湿法捕集产生的漆渣	T,I
		900-253-12	使用油墨和有机溶剂进行印刷、涂布过程中产生的废物	T,I
		900-254-12	使用遮盖油、有机溶剂进行遮盖油的涂敷过程中产生的废物	T,I
		900-255-12	使用各种颜料进行着色过程中产生的废颜料	T
		900-256-12	使用酸、碱或有机溶剂清洗容器设备过程中剥离下的废油漆、废染料、废涂料	T,I
HW34 废酸	涂料、油墨、颜料及类似产品制造	900-299-12	生产、销售及使用过程中产生的失效、变质、不合格、淘汰、伪劣的油墨、染料、颜料、油漆(不包括水性漆)	T
		264-013-34	硫酸法生产钛白粉(二氧化钛)过程中产生的废酸	C,T

注:危险特性,是指对生态环境和人体健康具有有害影响的毒性(Toxicity, T)、腐蚀性(Corrosivity, C)、易燃性(Ignitability, I)、反应性(Reactivity, R)和感染性(Infectivity, In)。所列危险特性为该种危险废物的主要危险特性,不排除可能具有其他危险特性;“,”分隔的多个危险特性代码,表示该种废物具有列在第一位代码所代表的危险特性,且可能具有所列其他代码代表的危险特性;“/”分隔的多个危险特性代码,表示该种危险废物具有所列代码所代表的一种或多种危险特性。

法律法规和规范性文件,生态环境部、工业和信息化部、农业农村部、商务部、海关总署、市场监管总局六部门于2022年12月29日印发《重点管控新污染物清单(2023年版)》,并于2023年3月1日起开始施行。文件要求:对列入本清单的新污染物,应当按照国家有关规定采取禁止、限制、限排等环境风险管控措施。其中,涉及涂料、涂装及相关行业内容如表6所示。

9 国务院第五次全国经济普查领导小组办公室印发《工业战略性新兴产业分类目录(2023)》

为贯彻落实党的二十大关于“推动战略性新兴产业融合集群发展”的部署,切实做好第五次全国经济普查工业战略性新兴产业相关调查工作,国务院第五次全国经济普查领导小组办公室于2023年12月12日,

表5 危险废物豁免管理清单(涂料、涂装及相关行业部分)
Table 5 List of Exemptions from Hazardous Waste Management
(Parts for the Coatings, Painting and Related Industries)

废物类别/代码	危险废物	豁免环节	豁免条件	豁免内容
生活垃圾中的危险废物	家庭日常生活或者为日常生活提供服务的活动中产生的废药品、废杀虫剂和消毒剂及其包装物、废油漆和溶剂及其包装物、废矿物油及其包装物、废胶片及废像纸、废荧光灯管、废含汞温度计、废含汞血压计、废铅蓄电池、废镍镉电池和氧化汞电池以及电子类危险废物等	全部环节	未集中收集的家庭日常生活中产生的生活垃圾中的危险废物	全过程不按危险废物管理
		收集	按照各市、县生活垃圾分类要求,纳入生活垃圾分类收集体系进行分类收集,且运输工具和暂存场所满足分类收集体系要求	从分类投放点收集转移到所设定的集中贮存点的收集过程不按危险废物管理

表6 《重点管控新污染物清单(2023年版)》(涂料、涂装及相关行业部分)
Table 6 List of New Pollutants under Priority Management and Control (2023)
(Parts for the Coatings, Painting and Related Industries)

编号	新污染物名称	CAS号	主要环境风险管控措施
二	全氟辛酸及其盐类和相关化合物(PFOA类)	—	1. 禁止新建全氟辛酸生产装置。 2. 禁止生产、加工使用(以下用途除外)。 (1)半导体制造中的光刻或蚀刻工艺; (2)用于胶卷的摄影涂料; (3)保护工人免受危险液体造成的健康和安全风险影响的拒油拒水纺织品; (4)侵入性和可植入的医疗装置; (5)使用全氟碘辛烷生产全氟溴辛烷,用于药品生产目的; (6)为生产高性能耐腐蚀气体过滤膜、水过滤膜和医疗用布膜,工业废热换热器设备,以及能防止挥发性有机化合物和PM_{2.5}颗粒泄露的工业密封剂等产品而制造聚四氟乙烯(PTFE)和聚偏氟乙烯(PVDF); (7)制造用于生产输电用高压电线电缆的聚全氟乙丙烯(FEP)。 3.将PFOA类用于上述用途生产的企业,应当依法实施强制性清洁生产审核。 4.进口或出口PFOA类,被纳入中国严格限制的有毒化学品名录的,应办理有毒化学品进(出)口环境管理放行通知单。 5.已禁止使用的,或者所有者申报废弃的,或者有关部门依法收缴或接收且需要销毁的PFOA类,根据国家危险废物名录或者危险废物鉴别标准判定属于危险废物的,应当按照危险废物实施环境管理。 6.土壤污染重点监管单位中涉及PFOA类生产或使用的企业,应当依法建立土壤污染隐患排查制度,保证持续有效防止有毒有害物质渗漏、流失、扬散

注:PFOA类是指:(I)全氟辛酸(335-67-1),包括其任何支链异构体;(II)全氟辛酸盐类;(III)全氟辛酸相关化合物,即会降解为全氟辛酸的任何物质,包括含有直链或支链全氟基团且以其中(C₇F₁₅)C部分作为结构要素之一的任何物质(包括盐类和聚合物)。下列化合物不列为全氟辛酸相关化合物:(i)C₈F₁₇-X,其中X=F,Cl,Br;(ii)CF₃[CF₂]_n-R'涵盖的含氟聚合物,其中R'=任何基团,n>16;(iii)具有≥8个全氟化碳原子的全氟烷基羧酸和膦酸(包括其盐类、脂类、卤化物和酸酐);(iv)具有≥9个全氟化碳原子的全氟烷基磺酸(包括其盐类、脂类、卤化物和酸酐);(v)全氟辛基磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟。

印发了《工业战略性新兴产业分类目录(2023)》,其中涉及涂料、涂装及相关行业内容如表7所示。

10 十部门印发《绿色建材产业高质量发展实施方案》

近年来,我国绿色建材生产规模不断扩大,质量效益不断提升,推广应用不断加强,但全生命周期的绿色低碳和智能制造水平尚需进一步提升,工程选用和市场消费动力不足。按照《中共中央国务院关于完整准确全面贯彻新发展理念做好碳达峰碳中和工作的意见》部署,为进一

步加快绿色建材产业高质量发展,2023年12月29日,工业和信息化部、国家发展改革委、生态环境部、住房和城乡建设部、农业农村部、商务部、中国人民银行、国家市场监督管理总局、国家金融监督管理总局、国家广播电视总局十部门印发了《绿色建材产业高质量发展实施方案》。

文件提出:推动品质强基,鼓励企业建立满足绿色建材生产的全过程控制及质量管控体系,开展先进标准对标,严格生产工艺规范,全面提升产品质量。推动企业开展质量管理能力评价,开展绿色建材质量标杆遴选,激励企业向卓越质量攀升。强化对绿色建材产品和生产企业监督检查,及时公开检查结果,加大

表7 《工业战略性新兴产业分类目录(2023)》(涂料、涂装及相关行业部分)
Table 7 Classification Catalogue of Industrial Strategic Emerging Industries (2023)
(Parts for the Coatings, Painting and Related Industries)

代码	战略性新兴产业分类名称	行业代码	行业名称	重点产品和服务	产品代码
2	高端装备制造产业				
2.1	智能制造装备产业				
2.1.4	其他智能设备制造	4015*	试验机制造	涂装漆膜缺陷在线检测装备	4015027
3	新材料产业				
3.3	先进石化化工新材料				
3.3.7	新型功能涂层材料制造				
3.3.7.1	涂料制造	2641*	涂料制造	水性木器涂料	2641001
				水性船舶涂料	2641007
				高固体分涂料	2641008
				无溶剂涂料	2641009
				辐射固化涂料	2641010
				水性钢结构防火涂料	2641011
				新能源汽车功能涂料	2641012
				大型飞机涂料	2641013
				大型船舶涂料(自抛光防污涂料)	2641014
				高铁涂料	2641015
				风电涂料	2641016
				海洋装备用重防腐涂料	2641017
				核电等特殊功能涂料	2641018
				氟涂料	2641019
				聚硅氧烷涂料	2641034
				薄层隔热反射涂料	2641023
				真空绝热保温涂料	2641024
				纳米孔超级绝热保温涂料	2641025
				防火阻燃涂料	2641026
				喷涂聚脲防水涂料	2641027
				丙烯酸防水涂料	2641028
				聚氨酯防水涂料	2641030
				聚合物乳液水泥防水涂料	2641031
				耐高温抗强碱涂料	2641033
				高性能抗老化涂料(GB/T 9755—2014《合成树脂乳液外墙涂料》耐人工气候老化性 ≥600 h)	2641035
				隐身涂料	2641036
				防冲击涂料	2641037
				高性能电泳涂料[HG/T 5872—2021《绿色设计产品评价技术规范 阴极电泳涂料》,耐盐雾性能≥1 000 h(单侧最大蚀痕≤2 mm)]	2641039
				彩色喷墨打印涂料	2641040
				粉末涂料(HG/T 2006—2022《热固性和热塑性粉末涂料》)	2641041
				航天航空用耐高温(变)涂料(GJB 385B—2020《飞机蒙皮用脂肪族聚酯磁漆及配套底漆规范》及其他)	2641049
				水性农业机械、工程机械涂料	2641053

续表

代码	战略性新兴产业分类名称	行业代码	行业名称	重点产品和服务	产品代码
3.3.7.1	涂料制造	2641*	涂料制造	抗菌抗病毒涂料 无机涂料 石墨烯涂料 生物基涂料 电子电器用特殊功能性涂料 抗菌功能涂料	2641050 2641051 2641052 2641046 2641047 2641048
3.3.7.3	颜料制造	2643*	工业颜料制造	高品质无机颜料(耐高温、耐光、耐热、高润湿性、耐久、耐化学药品,低毒至无毒的颜料) 其他新型功能颜料[氯化法二氧化钛颜料符合T/CNCIA 01016—2021《氯化法二氧化钛颜料》标准、氧化铁颜料符合GB/T 1863—2008《氧化铁颜料》标准、金属氧化物混相颜料(MMO颜料)符合HG/T 4749—2014《金属氧化物混相颜料》标准、云母珠光颜料符合HG/T 3744—2004《云母珠光颜料》标准、脱硝用钛白粉(用于大气中氮氧化物的治理)]	2643001 2643002
3.3.9	其他化工新材料制造				
3.3.9.3	新型催化材料及助剂制造	2661*	化学试剂和助剂制造	水性涂料用助剂	2661033
3.4	先进无机非金属材料				
3.4.5	矿物功能材料制造				
3.4.5.1	环境处置功能材料制造	3099*	其他非金属矿物制品制造	高强低碳涂料用悬浮型防沉剂 高固低溶剂防腐涂料用矿物助剂 无溶剂涂料用纳米矿物流变剂 光固化UV树脂矿物添加剂	3099049 3099050 3099016 3099017
3.6	前沿新材料				
3.6.4	纳米材料制造				
3.6.4.4	高分子纳米复合材料制造	2641*	涂料制造	聚酯树脂纳米涂料 酚醛树脂纳米涂料 环氧树脂纳米涂料 其他纳米涂料	2641042 2641043 2641044 2641045
5	新能源汽车产业				
5.3	新能源汽车相关设施				
5.3.3	其他相关设施制造	3561*	电工机械专用设备制造	新能源汽车用定子下线及浸漆成套设备	3561008
6	新能源产业				
6.2	风能产业				
6.2.2	风能发电其他相关装备及材料制造	2641*	涂料制造	重防腐涂料	2641003
6.3	太阳能产业				
6.3.2	太阳能材料制造	2641*	涂料制造	高光利用率涂层材料 吸热体涂层材料	2641004 2641005
7	节能环保产业				
7.3	资源循环利用产业				
7.3.1	矿产资源与工业废弃资源利用设备制造	3591*	环境保护专用设备制造	分离及去除表面涂层技术装备	3591182
9	海洋装备产业				
9.3	其他海洋相关设备与产品制造	2641*	涂料制造	海底电缆防附着及防腐材料	2641002

水泥、安全玻璃、防水材料、建筑涂料、含VOCs原辅材料、人造板及木质地板、竹质建材等产品质量监督抽查力度,强化水泥窑协同处置危险废物的水泥产品质量抽查,加强假冒伪劣产品查处惩罚力度。对建材中有毒有害物质进行筛查、评估,并实施淘汰、替代和去除,推动无毒无害、低毒低害化学物质在建材中的应用。推进绿色建材产品质量分级评价体系建设,推动建立质量分级、应用分类的市场化采信机制。

文件还提出:引导绿色消费。创新消费模式,鼓励生产企业联合房地产、建筑设计、装饰装修企业提供绿色建材产品菜单式、定制化应用方案,探索装饰装修一体化服务新模式。鼓励流通企业依托卖场、家装企业、设计公司、线上平台等加强商业化布局,组织巡展、促销、推介等活动。鼓励电商平台设立绿色建材产品专区,对参与绿色建材下乡活动的企业给予优惠政策。鼓励家居体验馆、生活馆等新零售模式向社区和农村下沉,满足消费者多样化、个性化需求。鼓励实施绿色装修,使用陶瓷薄砖和节水洁具、环境友好型涂

料、适老型建材产品、高性能防水和密封材料等绿色建材,推行干式墙(地)面、整体卫浴和厨房等模块化部品应用。加大低(无)VOCs含量涂料、胶黏剂、清洗剂等原辅材料的替代力度,室外构筑物防护设施推广使用低(无)VOCs含量涂料。

11 工业和信息化部印发《建材工业鼓励推广应用的技术和产品目录(2023年本)》

为推动建材行业高端化、智能化、绿色化转型升级,更好发挥市场主体和社会资本积极性,引导各方面要素流向建材领域新型产业和传统产业技改项目,促进产融对接,补齐发展短板,培育壮大新动能,工业和信息化部组织编制了《建材工业鼓励推广应用的技术和产品目录(2023年本)》(中华人民共和国工业和信息化部公告2023年第8号),于2023年4月11日印发。其中涉及涂料、涂装及相关行业内容如表8所示。

表8 《建材工业鼓励推广应用的技术和产品目录(2023年本)》(涂料、涂装及相关行业部分)

Table 8 List of Technologies & Products Encouraged for Promotion and Application in the Building Materials Industry (2023) (Parts for the Coatings, Painting and Related Industries)

序号	技术/产品名称	技术/产品简介	主要技术经济指标	应用情况及推广前景	备注
一、绿色化					
10	玻璃熔窑隔热保温综合技术	该技术包含玻璃熔窑用密封与隔断装置、红外高辐射节能涂料、新型梯度复合保温等新型玻璃熔窑用节能降耗技术,提高玻璃熔窑能源利用效率,提升窑炉的节能效果	以平均吨位800 T/D玻璃熔窑来计(玻璃单耗1 350 kcal/kg玻璃液、天然气热值8 050 kcal/m ³),能产生7%~12%节能率,每座玻璃窑炉每年节约3 942~6 758吨标准煤、节省燃料成本1 200~2 057万元、减少10 525~18 043吨二氧化碳排放量。800~1 000 T/D节能率≥5%	该系列节能技术已成熟稳定,并在浮法熔窑、光伏熔窑、全氧窑、电子熔窑、微晶熔窑、超薄熔窑、日用熔窑等各种新建及冷修玻璃熔窑上应用,市场前景广阔	玻璃

12 六部门开展2023年绿色建材下乡活动

为深入贯彻党的二十大关于建设现代化产业体系、全面推进乡村振兴的决策部署,加快绿色建材生产、认证和推广应用,促进绿色消费,助力美丽乡村建设,推动乡村产业振兴,工业和信息化部、住房和城乡建设部、农业农村部、商务部、国家市场监督管理总局、国家乡村振兴局决定在2022年试点工作基础上,进一步深入推进,联合开展2023年绿色建材下乡活动。活动主题为:“绿色建材进万家 美好生活共建”,活动时间为:2023年1月—2023年12月。

截至2023年12月,根据《绿色建材获证产品清单及企业名录》显示,全国共有3 186家生产者(制造商)获得7 288张绿色产品认证证书,其中获得绿色建材产

品认证证书5 511张,中国绿色产品认证证书1 771张。

13 七部门印发《石化化工行业稳增长工作方案》

石化化工行业是国民经济基础性、支柱型产业,经济总量大、产业关联度高,关乎工业稳定增长、经济平稳运行。为落实中央经济工作会议决策部署,推动国务院抓实抓好稳经济一揽子政策和接续措施全面落地见效,促进行业平稳运行、加快高质量发展,工业和信息化部、国家发展改革委、财政部、生态环境部、商务部、应急管理部、供销合作总社七部门制定《石化化工行业稳增长工作方案》,并于2023年8月18日印发,实施期限为2023—2024年。

文件提出:丰富优质供给,激活释放消费潜力。开展行业“三品”行动。支持地方政府、行业协会坚持应用需求牵引和技术创新驱动并重,搭建主题鲜明、行业融合的化工产品供需对接平台,促进上下游协同研制新产品、制定新标准、示范新应用、创造新场景。开展品牌宣传周、行业质量管理小组等活动,发布行业品牌发展报告,推动化肥、涂料、染料、轮胎、氟硅材料等量大面广的产品提品质、创品牌。支持石化化工生产企业与纺织、电子信息、机械装备等领域用户建立研发早期介入、后期持续改进的合作模式,提供定制化、功能化、专用化的产品和综合服务,建立完善电子标签等追溯制度,实现由销售单一产品向提供一体化

解决方案转型,提升协同制造效率,拓展消费增长新空间。

14 市场监管总局印发《全国重点工业产品质量安全监管目录(2023年版)》

为进一步加强工业产品质量安全监管,提高质量安全治理水平,根据《国务院关于印发“十四五”市场监管现代化规划的通知》(国发〔2021〕30号)等文件要求,市场监管总局组织制定了《全国重点工业产品质量安全监管目录(2023年版)》,于2023年1月20日印发。其中涉及涂料、涂装及相关行业内容如表9所示。

表9 《全国重点工业产品质量安全监管目录(2023年版)》(涂料、涂装及相关行业部分)
Table 9 National List of Key Industrial Products under Quality and Safety Supervision (2023)
(Parts for the Coatings, Painting and Related Industries)

产品分类	产品名称	主产区
家具及建筑装饰装修材料	内墙涂料	上海市金山区和松江区,广东省佛山市顺德区
	外墙涂料	广东省佛山市
	防水涂料	上海市奉贤区,山东省潍坊市寿光市,广东省(广州市白云区、佛山市)
	地坪涂料材料	江苏省无锡市宜兴市,浙江省杭州市萧山区,广东省(广州市黄埔区、佛山市、东莞市)
儿童用品	儿童房装饰用水性木器涂料	长江三角洲地区,珠江三角区地区

15 商务部、科学技术部发布《中国禁止出口限制出口技术目录》

2023年12月21日,商务部、科学技术部修订发布《关于公布〈中国禁止出口限制出口技术目录〉的公告》(商务部 科技部公告2023年57号)。此文件修订充分征求了相关部门、行业协会、业界学界和社会公众意见,共删除34项技术条目,新增4项,对37项技术条

目的控制要点和技术参数进行了修改。修订后的文件由164项压缩至134项,其中禁止类24项,限制类110项。本次文件修订是中国适应技术发展形势变化、完善技术贸易管理的具体举措,将在维护国家经济安全和发展利益的基础上,为促进国际经贸合作创造积极条件。其中涉及涂料、涂装及相关行业内容如表10所示。

表10 《中国禁止出口限制出口技术目录》(涂料、涂装及相关行业部分)
Table 10 China Catalogue of Technologies Prohibited and Restricted from Export
(Parts for the Coatings, Painting and Related Industries)

行业领域	编号	技术名称	控制要点
化学原料和化学制品制造业	082602X	涂料生产技术	多色彩、多波长激光隐身涂料配方及生产技术

16 八部门印发《推进磷资源高效高值利用实施方案》

磷矿是战略性非金属矿产资源。磷化学品关乎粮食安全、生命健康、新能源及新能源汽车等重要产业链供应链安全稳定。我国磷矿资源丰富,磷化工产业体系完整,是全球最大的磷矿石、磷化学品生产国,但也面临磷矿综合利用水平偏低、资源可持续保障能力

不强、磷化工绿色发展压力较大、磷化学品供给结构性矛盾突出等问题,制约产业高质量发展。为落实国家有关规划重点任务,实现磷资源高效高值利用,增强全产业链竞争优势,工业和信息化部、国家发展和改革委员会、科学技术部、自然资源部、生态环境部、农业农村部、应急管理部、中国科学院八部门制定《推进磷资源高效高值利用实施方案》,于2023年12月29

日印发。

文件提出：要突破关键材料，提升高端产品供给能力。基于伴生资源加快扩大氟硅酸法无水氟化氢产能，延伸发展含氟中间体、含氟表面活性剂、含氟制冷剂、氟涂料、氟树脂、氟橡胶等。加快配套发展超净高纯氢氟酸、含氟气体等含氟电子化学品。

17 市场监管总局发布《2022年定量包装商品净含量计量监督专项检查情况通报》

按照《市场监管总局关于加强民生计量工作的指

导意见》《市场监管总局关于全面推进“双随机、一公开”监管工作的通知》和《市场监管总局办公厅关于开展2022年定量包装商品净含量计量监督专项检查的通知》要求，市场监管总局组织开展了2022年定量包装商品净含量计量监督专项检查，并于2023年3月7日发布了《2022年定量包装商品净含量计量监督专项检查情况通报》。

文件指出：从具体商品来看，涂料的净含量标注抽样合格率和米、面粉、电线电缆的净含量检验抽样合格率低于90%，相对偏低。具体如表11所示。

表11 涂料类专项检查情况

Table 11 Special Inspection Situation of Coatings

商品名称	抽查批次	标注合格批次	检验合格批次	标注合格率/%	检验合格率/%
涂料	306	265	291	86.60	95.10

18 工业和信息化部公开征求《化工行业智能制造标准体系建设指南(征求意见稿)》意见

为充分发挥标准对化工行业智能制造的引领规范作用，持续完善标准体系，工业和信息化部组织有关单位编制完成了《化工行业智能制造标准体系建设指南》(征求意见稿)，公开征求社会各界意见。化工行业智能制造标准体系结构包括A基础共性、B赋能支撑、C行业场景、D智慧化工园区、E细分行业应用5个部分，主要反映标准体系各组成部分的关系。其中，细分行业应用标准主要包括煤化工，基础化学原料(无机酸、无机碱、无机盐、有机化学原料)制造，肥料制造，涂料、油墨、颜料及类似产品制造，合成材料制造，专用化学品制造，橡胶制造7个子行业，如图1所示。

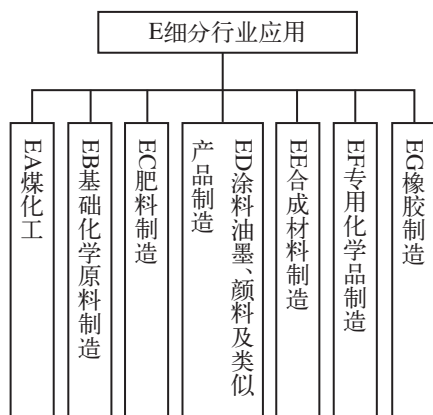


图1 细分行业应用标准子体系

Fig. 1 Subsystem of Segment Application Standards

19 市场监管总局发布《2023年度实施企业标准“领跑者”重点领域》

为贯彻落实《国家标准化发展纲要》《“十四五”市场监管现代化规划》等要求，依据《市场监管总局等八部门关于实施企业标准“领跑者”制度的意见》，市场监管总局会同国务院有关部门，围绕国家重大决策部署，聚焦行业高质量发展，统筹考虑企业标准自我声明公开情况、消费者关注程度、标准对产品和服务质量提升效果，市场监管总局研究制定了《2023年度实施企业标准“领跑者”重点领域》，于2023年6月27日发布。其中涉及涂料、涂装及相关行业内容如表12所示。

20 国务院关税税则委员会发布《2024年关税调整方案》

为完整、准确、全面贯彻新发展理念，加快构建新发展格局，更好履行关税在统筹国内国际两个市场两种资源中的重要职能，根据《中华人民共和国进出口关税条例》及相关规定，国务院关税税则委员会于2023年12月20日发布《2024年关税调整方案》，2024年1月1日起，对部分商品的进出口关税进行调整。

公告提出：在现有钛白粉税则号列3206.1110下，新增子目“金红石型含量 $\geq 99.8\%$ 、明度(干粉L*)

表12 《2023年度实施企业标准“领跑者”重点领域》(涂料、涂装及相关行业部分)
Table 12 Key Areas for Implementation of Enterprise Standard “Front Runner” in 2023
(Parts for the Coatings, Painting and Related Industries)

序号	产业类别	领域
48	化学原料和化学制品制造业	涂料

≥99.0”,税则号列为:3206.1111,技术依据《氯化法二氧化钛颜料》(TCNCIA 01016—2021)。

21 财政部、税务总局公告部分成品油消费税政策执行口径

为促进成品油行业规范健康发展,根据《财政部国家税务总局关于提高成品油消费税税率的通知》(财税〔2008〕167号),财政部、税务总局于2023年6月30日将符合《成品油消费税征收范围注释》规定的部分成品油消费税政策执行口径进行公告。

一、对烷基化油(异辛烷)按照汽油征收消费税。

二、对石油醚、粗白油、轻质白油、部分工业白油(5号、7号、10号、15号、22号、32号、46号)按照溶剂油征收消费税。

三、对混合芳烃、重芳烃、混合碳八、稳定轻烃、轻油、轻质煤焦油按照石脑油征收消费税。

四、对航天煤油参照航空煤油暂缓征收消费税。

五、本公告自发布之日起执行。本公告所列油品,在公告发布前已经发生的事项,不再进行税收调整。

22 科学技术部印发《社会力量设立科学技术奖管理办法》

为引导社会力量设立科学技术奖规范健康发展,提高社会科技奖整体水平,根据《中华人民共和国科学技术进步法》《国家功勋荣誉表彰条例》《国家科学技术奖励条例》等法律法规,科学技术部制定《社会力量设立科学技术奖管理办法》,并于2023年2月6日印

发。中国涂料工业协会根据文件要求,向国家科学技术奖励工作办公室申报“中国涂料工业科学技术奖”,已提交《社会力量设立科学技术奖设奖报告》及奖励章程、评奖细则等相关材料。

23 结 语

2023年,国家有关部门出台了多项有关涂料、涂装领域的政策法规,从环境保护、污染防治、节能降碳、绿色消费、固废处理、高质量发展、智能制造、减费降税、技术奖励等多方面对行业进行了进一步地规范和引导,这些政策法规对于推动行业的发展起到了很大的促进作用,而且将成为持续促进涂料、涂装行业高质量发展的有效支撑。目前,我国涂料行业的整体发展水平与国外发达国家相比还有一定的差距,我国涂料企业还存在较大的发展空间。这些政策法规的出台,将引领涂料行业健康发展,指导涂料、涂装企业技术转段升级。

展望2024年,不确定性因素仍然很多,部分下游产业发展不容乐观,随着市场竞争加剧和优胜劣汰,以及通过企业兼并重组和产业链的延伸,涂料、涂装行业将进一步规范。2024年是全面贯彻落实党的二十大精神的关键之年,是深入实施“十四五”规划的攻坚之年,涂料行业也要不断提升自身能力,在协同合作、智能化、数字化等方面获得创新能力,在不确定性中寻求新机,在变局中开创新局。

中国涂料
CHINA COATINGS



智能防腐涂料的研究进展

孙 坤, 李海燕, 张建英, 曹仁伟, 宋 慈, 秦 颖, 高梦岩, 邱家浩, 朱明绪, 张世珍
(海洋化工研究院有限公司, 海洋涂料国家重点实验室, 山东青岛 266071)

摘要: 综述了腐蚀敏感涂层、自修复涂层、防污涂层和自清洁涂层对金属材料的缓蚀作用, 这些智能涂料超过了传统涂料的使用局限, 具有抗划伤、原位愈合、超疏水、热稳定性、耐强酸等优异的阻隔性能, 延长了涂层和受保护金属材料的使用寿命。智能防腐涂层在复杂、实时条件下的应用, 有效地控制了金属腐蚀、结构失效和资源消耗的触发因素。

关键词: 智能防腐; 防腐涂料; 防污涂料; 金属腐蚀; 缓蚀作用; 自修复; 腐蚀敏感; 自清洁

中图分类号: TQ630.7

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2023)12-0017-08

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2023.12.003

Research Progress of Intelligent Anticorrosive Coatings

SUN Kun, LI Hai-yan, ZHANG Jian-ying, CAO Ren-wei, SONG Ci, QIN Ying, GAO Meng-yan, QIU Jia-hao,
ZHU Ming-xu, ZHANG Shi-zhen

(State Key Laboratory of Marine Coating, Marine Chemical Research Institute Co., Ltd., Qingdao 266071, Shandong, China)

Abstract: The corrosion inhibition effects of corrosion sensitive coatings, self-healing coatings, anti-fouling coatings and self-cleaning coatings on metal materials are reviewed. These intelligent coatings exceed the limitations of traditional coatings, and have excellent barrier properties such as scratch resistance, in-situ healing, super-hydrophobicity, thermal stability and strong acid resistance, which extend the service life of coatings and protected metal materials. The application of intelligent anti-corrosion coatings in complex, real-time conditions effectively controls the triggers for metal corrosion, structural failure and resource consumption.

Key words: intelligent anticorrosion, anticorrosive coatings, anti-fouling coatings, metal corrosion, corrosion inhibition, self-healing, corrosion sensitive, self-cleaning

0 前 言

防腐涂料通常作为功能性屏障材料应用于各种环境中, 如: 持续浸泡在水中或土壤中, 工业大气污染、长时间的紫外线辐射以及热腐蚀性液体侵蚀等。具体来说, 工业环境下的防腐涂料经常暴露在化学物质或酸雨中, 而埋在地下的土壤或水中的涂料则会受

到微生物或高湿度环境的侵蚀。防腐涂料长期暴露在这些恶劣的环境中, 极易导致涂层体系产生看不见的微裂纹或者其他微观结构的破坏。随着时间的推移, 这些微裂纹发展成实际可见的裂缝, 进而导致涂层体系失效, 最终致使金属基材严重腐蚀并造成严重的损失。因此有必要对传统的涂料体系进行技术更新, 智

收稿日期: 2023-12-09

作者简介: 孙坤(1993—), 男, 山东青岛人。工程师, 硕士研究生, 主要研究方向为微胶囊、特种重防腐涂料。

能防腐涂料是一种创新性涂料,它与传统的防腐涂料相比具有更好的防腐潜力和更强的功能性。由于内置的刺激响应机制,它可以在较少的人工干预下恢复甚至增强涂层的防腐能力,并可以对外界环境的变化做出快速反应,其基质中携带的缓蚀剂或愈合剂可以自发反应,主动修复涂层缺陷,并防止额外的腐蚀发生,使涂层的整体性能和使用寿命明显提高。

本文主要综述了自修复防腐涂料、腐蚀敏感防腐涂料、自清洁防腐涂料、智能防污涂料对金属材料的缓蚀作用和研究进展,并结合当前的限制和挑战,展望了未来可能的发展方向。

1 自修复防腐涂料

生物有机体在受到损伤时,邻近的组织就会修复损伤区,最终形成新的组织以愈合创口,这种自我修复机制在维持和延长生命方面发挥着至关重要的作用。而涂层长期处于恶劣的自然环境中,极易遭受外界因素的破坏,导致其保护的基材受到损坏。因此需

要对损伤进行持续监测,通过修复、重新涂层或更换来延长材料的寿命。这不仅增加了成本,还浪费了许多资源。受自然界的启发,大量的研究工作者致力于开发能够恢复材料基本性能的自修复涂层。该涂层在延长涂层材料的使用寿命、增强效率和安全性方面有很大的改善。

根据自修复机理,自修复涂层大致可分为两类:外源性自修复涂层和内源性自修复涂层。对于外源性自修复机制,其自修复过程依赖于两种成分的组合,即愈合剂(单体)和催化剂或愈合剂(树脂)和固化剂。这两种成分的组合形式可以是微胶囊^[1]、微血管^[2]或中空纤维^[3]。当涂层受到外界机械损伤时,内部的微胶囊会由于剧烈的挤压而破裂,里面的愈合剂便会被释放出来。它可以与涂层中的催化剂或者固化剂发生一系列的化学反应,逐步在涂层裂缝中形成交联聚合物(如图1所示)。当涂层中的裂缝被愈合剂填充和愈合后,涂层得以修复,性能会得到显著提升,在一定程度上延长涂层的使用寿命。

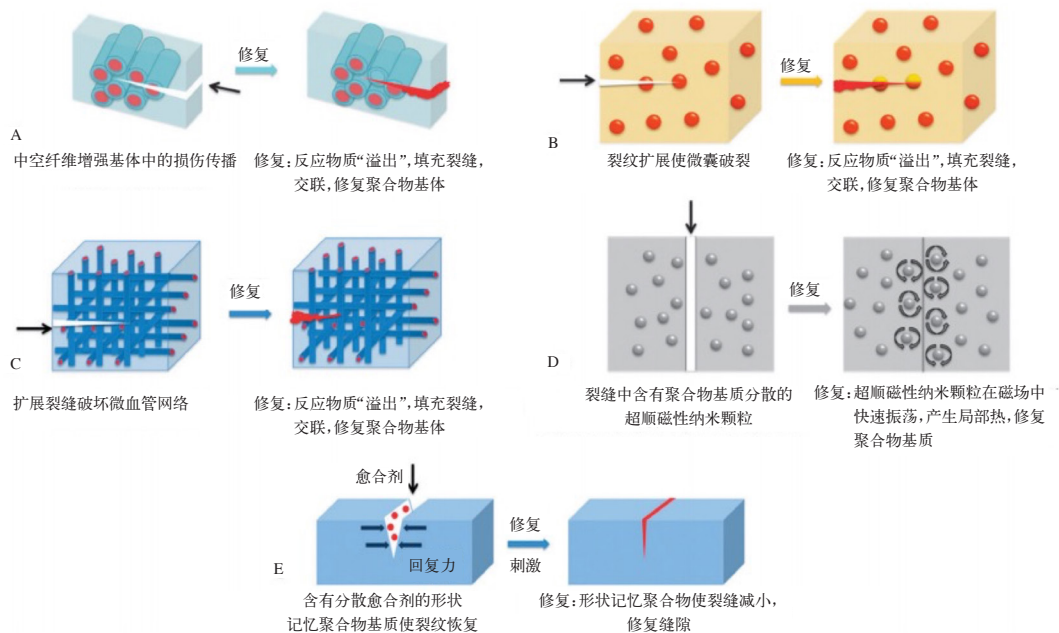


图1 涂层中不同形式封闭微胶囊或纳米胶囊自愈剂的反应机理示意图^[4]

Fig. 1 Schematic Diagram of the Reaction Mechanism of Different Forms of Closed Microcapsules or Nanocapsules Self-healing Agents in Coatings^[4]

Ubaid^[5]等采用环氧单体作为自愈剂、十二胺作为缓蚀剂,将平均尺寸为0.02 μm 的二氧化钛纳米管浸渍在十二胺和环氧单体中,然后将二氧化钛纳米管穿插在环氧基体中以提供定向缓蚀,从而在金属上形成自修复涂层(见图2)。实验表明,微裂纹在96 h内几乎愈合,极大地降低了金属在盐雾试验中的腐蚀速率。Fedel^[6]等直接在溶胶-凝胶涂层中掺入硝酸铈抑制

剂。电化学阻抗谱测试结果表明,该智能防腐涂层具有良好的耐蚀性。这是因为当腐蚀发生时,铈离子从涂层迁移到金属/溶液界面。铈离子在金属表面形成钝化膜,阻碍了腐蚀的进一步发生。Samiee^[7]等直接在溶胶-凝胶硅烷涂层中掺入有机苯并咪唑/无机锆抑制剂。由于两种缓蚀剂之间的协同作用,可以促进金属表面形成致密的保护膜,最终抑制腐蚀的进行。结

果表明,该涂层具有良好的自愈性和防腐性能。

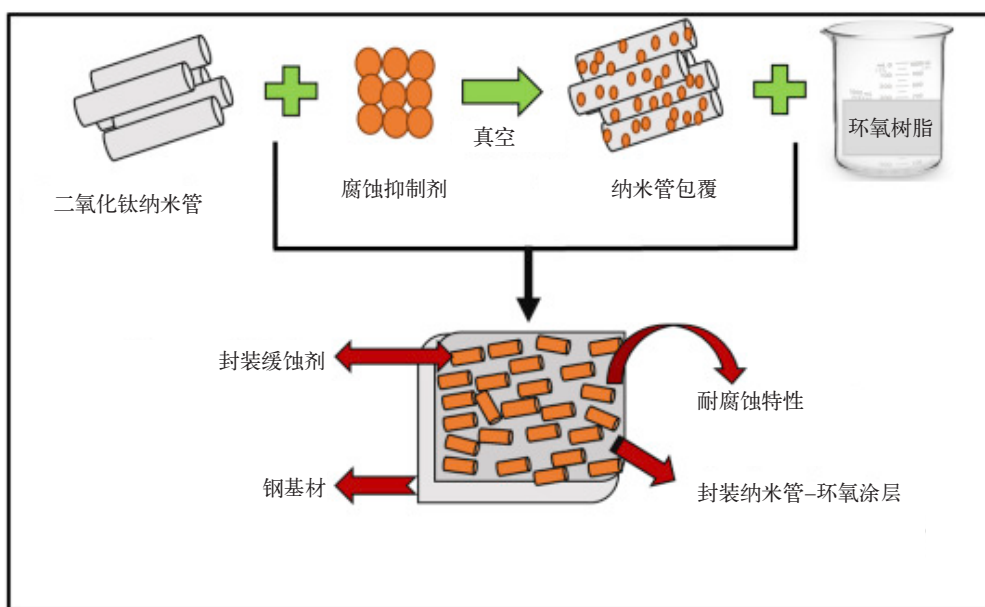


图2 自修复涂层反应机理示意图^[5]

Fig. 2 Schematic Diagram of the Reaction Mechanism of Self-healing Coatings^[5]

然而,外源性自修复涂层有一个限制,即在裂纹重新黏合后,愈合剂就会被消耗,因此,自修复过程不会重复进行。为了克服这个缺点,研究人员将工作重点转移到了内源性自修复涂层上,与外源性自修复防腐涂层相比,最明显的优点是理论上可以达到无数次自修复,且不需要添加其他愈合剂。内源性自修复防腐涂层功能的实现取决于聚合物基体的化学和物理结构,在热、光等外界刺激的刺激下,聚合物链之间的化学反应和物理反应很容易被触发,从而对微裂纹进行修复。因此内源性自修复涂料避免了许多与愈合剂相关的问题,如相容性、复杂的预嵌入过程和精确连续的释放。White^[8]等以开发具有内源性自修复裂纹和恢复结构功能的结构高分子聚合物为基础,研究了涂层自修复功能。通过在钌催化剂的作用下,使微裂纹涂层进行了自修复,解释了涂层内源性自愈的概念。该团队采用原位聚合法制备了脲醛微胶囊,将二环戊二烯包覆在微胶囊上,而把催化剂直接分散在包覆基质中。涂层出现微裂纹后,在微胶囊中催化剂的作用下,二环戊二烯发生开环易位聚合,静置48 h后,微裂纹得到修复(反应机理如图3所示),材料韧性可恢复75%。随后,该团队对上述修复体系进行了进一步的研究,结果表明该体系可以增强环氧树脂涂层的韧性,防止疲劳裂纹扩展,具有较高的修复效率。

但当涂层中存在较大裂缝时,智能自修复涂层中随机分散的微胶囊只能提供有限的愈合剂。这些愈合

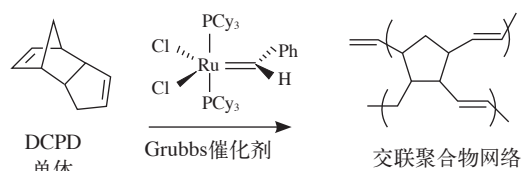


图3 钌催化剂引发环戊二烯发生反应机理^[8]

Fig. 3 Reaction Mechanism of Cyclopentadiene Initiated by Ruthenium Catalyst^[8]

剂不足以形成完整的交联结构来修复损伤的裂缝。因此,为了实现愈合剂对缺陷区域的连续输送,修复大面积裂缝,实现多次愈合,研究人员基于生物血管的概念,在原有纤维增强复合材料的基础上,利用真空辅助毛细血管填充愈合剂,开发了具有自修复功能的中空纤维材料(如图4所示)。Toohey^[9]等在环氧树脂中制备了微血管结构,并在微血管结构中添加自修复物质。实验表明,在微血管网涂层中,环氧涂层的单个裂缝愈合多达7次,而在微胶囊涂层中,只能愈合1次,这种结构极大地提高了涂层的自修复性能。由于制备的微血管网络结构太大,因此不能用于薄涂涂层,但它为智能自修复防腐涂层提供了一个方向。

近年来,自修复防腐涂层一直是研究的焦点。自愈效果经历了从微胶囊到纳米胶囊再到更为有效的内源性自修复的逐渐转变;同时,从本体抑制剂和添加剂发展到纳米抑制剂和添加剂,提供了更高效和多重效果。尽管有报道称部分微胶囊和纳米颗粒已被应

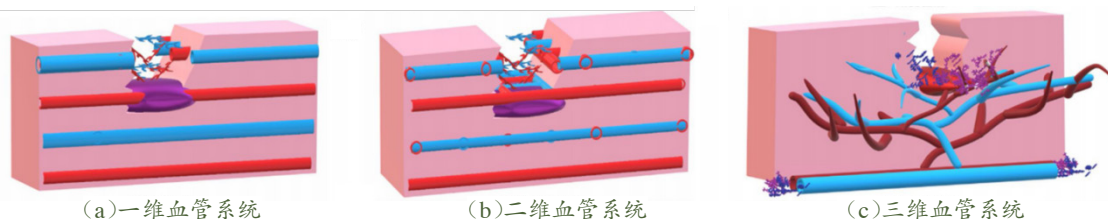


图4 不同维度的血管结构示意图

Fig. 4 Schematic Diagram of Vascular Structures in Different Dimensions

用于涂层并取得期望效果,但实际广泛应用仍存在一定距离。

2 腐蚀敏感防腐涂料

腐蚀敏感涂料属于典型的pH值响应性涂料,当其覆盖的合金或金属发生腐蚀时,该位置的pH值会增加。这些涂料膜基质中含有变色染料或化学物质,在高pH值下与金属阳离子形成复合物,导致颜色转移或荧光现象。此外,这些染料或化学物质在损伤涂层或感知到腐蚀物质存在时会释放抗腐蚀剂,可以延长涂层使用寿命和提高防护能力,并减少由金属腐蚀引起的维护费用。

为此,研究人员将羟基喹啉、席夫碱、酚酞、荧光素、溴百里香酚蓝等物质与抑制添加剂相结合,并添加到有机涂层中以制备腐蚀敏感涂料。MOF材料是由无机金属中心与桥连的有机配体通过自组装相互连接,形成的一类具有周期性网络结构的晶态多孔材料^[10]。这类材料可以产生强交联的环氧/MOF复合涂料,从而改善环氧涂料的防腐性能。Zhang^[11]等制备了具有一定程度的刺激响应型MOF纳米容器并将其应用于环氧涂层中,从而在金属表面提供了一层阻挡腐蚀性介质的屏障层,并通过控制缓蚀剂的释放量来保护金属免受进一步腐蚀。另一种腐蚀敏感防腐涂料是采用分布在有机树脂中的改性水滑石防腐填料来实现铝

合金基体的缓蚀作用,金属基材发生腐蚀时周围环境会有一定的变化,改性水滑石填料可以使涂层具有检测环境变化的能力,从而为腐蚀敏感防腐涂层提供新的设计思路。

除此之外,纳米胶囊也可对机械损伤或局部pH值的变化做出响应。腐蚀因子的渗透会导致纳米胶囊周围环境发生变化,从而使纳米胶囊壁材料的性质和结构发生变化,最终释放愈合剂或腐蚀抑制剂。因此,通过调节纳米胶囊壁质子的数量或影响离子键来实现愈合剂或腐蚀抑制剂的释放。张珊珊^[12]等采用丙烯酸、丙烯酰胺和丙烯酸乙酯为单体,合成制备了一种具有pH值敏感性的聚合物,并以此为载体,负载磷酸二氢钾,形成缓蚀剂纳米胶囊,并将其与水性丙烯酸涂料相结合,制备出环境友好型腐蚀敏感涂料。实验结果表明,制备的纳米胶囊可以良好地分散于涂层中,并且形成的pH值敏感腐蚀修复涂层能够对破损的涂层进行修复,增强对金属的腐蚀防护性能。Leal^[13]等通过层层自组装技术将BTA嵌入纳米胶囊外的聚电解质中。当pH值降低时,PEI分子链被拉长,提高了BTA和氢离子进出的通过率。氢离子被PSS层捕获,BTA被交换出来,附着在金属表面,阻止了金属与溶液之间的电子转移,从而抑制了腐蚀的继续进行。当腐蚀停止时,pH值恢复到中性,PEI链塌陷收缩,从而减少BTA的释放通道,发生机理如图5所示。

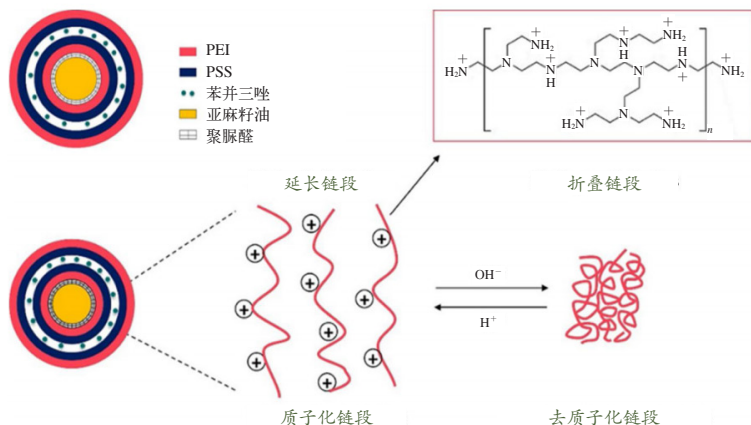


图5 PEI层不同构象随pH值变化的示意图

Fig. 5 Schematic Diagram of Different Conformations of PEI Layer with pH Changes

除机械损伤和pH值变化外,其他的刺激反应也会影响腐蚀抑制剂的释放。例如:将光敏纳米粒子或聚合物掺杂到纳米胶囊壳材中。涂层吸收光后,由于光热效应或光化学反应,壳材料的结构发生变化,实现了愈合剂或腐蚀抑制剂的释放。将温度敏感材料或聚合物掺杂到纳米胶囊壳材中,温度的变化会使壳体材料发生相变、体积膨胀或胶囊收缩,从而实现愈合剂或腐蚀抑制剂的释放,进而达到防腐蚀的作用。腐蚀敏感防腐涂料是一项相对较新的技术,应着重考虑其在环境中的安全性、可操作性和可靠性,目前仍然需要较长的开发时间。

3 自清洁防腐涂层

自清洁防腐涂料是通过超疏水或亲水作用带走污垢和其他腐蚀杂质,从而清洁表面以起到防腐作

用。涂层表面的润湿性和水接触角不仅受其几何结构和化学成分影响,而且还受表面粗糙度和表面能的影响。因此,亲水涂料要求聚合物具有优越的成膜能力,以及柔韧性、韧性等特点,从而使水充分铺展到表面,带走污垢和其他腐蚀杂质。二氧化钛由于其良好的物理和化学性能,成为一种公认的自清洁涂料的关键成分^[14]。二氧化钛在自清洁涂层中的光催化性和亲水性直接影响水滴与基材上污垢接触角,采用纳米二氧化钛制成抗紫外线、自清洁、抗菌涂层能够使水滴大范围地铺展到表面,清理表面污垢及其他杂质,起到自清洁的作用(机理如图6所示)。此外,将纳米二氧化钛或纳米银嵌入到纳米颗粒并掺杂到涂层中,可以制得既具有抑菌功能又具有自清洁能力的自清洁防腐涂料。目前已经开发出在纳米颗粒中嵌入杀菌剂的抑菌自清洁防腐涂层。

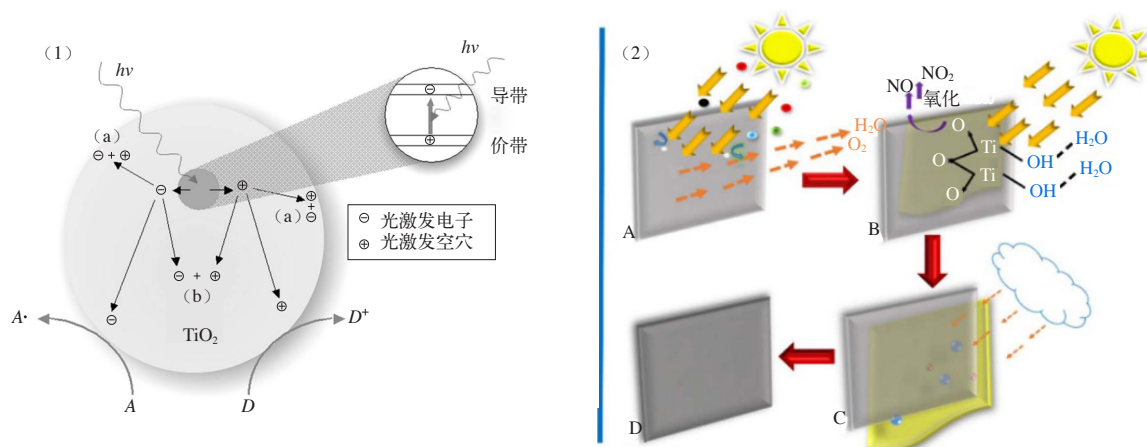


图6 二氧化钛在自清洁涂层中的机理示意图^[15]

Fig. 6 Schematic Diagram of the Mechanism of Titanium Dioxide in Self-cleaning Coatings^[15]

郑欣^[16]等通过在氟碳涂料中添加含氟烷基硅酸盐材料,实现氟碳涂料的表面亲水化。烷基硅酸盐材料中含氟烷基硅酸盐表面自由能低,具有极低的表面张力,含氟烷基硅酸盐在氟碳涂料表面的移动性很大,从而使改性后的氟碳涂料在施工后涂层表面的氟烷基硅酸盐含量迅速升高,涂膜表面形成浓缩层的氟烷基硅酸盐可以进行加水分解,实现了涂膜表面亲水化(自清洁去污机理如图7所示)。实验结果表明,亲水涂料自清洁效果十分明显,经过5 000 h的耐人工加速老化测试,涂层的色差 ΔE 基本接近。石剑峰^[17]等在聚酯树脂结构中引入特殊结构的亲水基团,通过交联固化后使涂膜的交联密度增加,并使涂膜具有一定的亲水性,同时在涂料体系中增加有机硅型亲水助剂,进一步提升了涂膜的亲水性。结果表明,涂膜具有良好的耐沾污性能,可起到良好的自洁能力,整体外观比较好。涂膜致密性增加,进一步增加了涂层的抗腐蚀

能力。

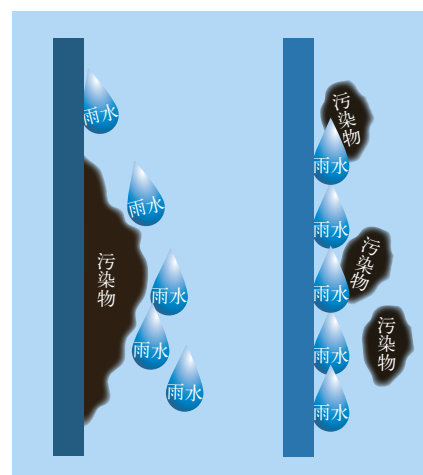


图7 亲水涂料涂膜表面的自清洁去污机理图^[16]

Fig. 7 Self-cleaning and Decontamination Mechanism Diagram of Hydrophilic Coatings Film Surface^[16]

而超疏水自清洁涂料的设计灵感来自于“荷叶效应”，由于有序结构的存在，超疏水表面上的水滴和基材之间存在空气薄层，从而形成了水-空气-固体熔融界面，而不是简单的水-固体界面^[18]。空气层的存在可以最小化水滴与固体之间的接触面积。水滴在表面倾斜到一定角度时自动脱落，同时吸收沿途污垢颗粒和腐蚀异物。并且涂层表面的粗糙结构与腐蚀液体之间的空气层也直接隔离了溶液中腐蚀离子，减少金属基底和水腐蚀物质之间的相互作用，达到一定的防腐作用。超疏水涂料已经引起了人们对基础研究和工业应用的广泛兴趣。

Pawar^[19]等以超疏水改性的二氧化硅颗粒和聚苯乙烯为原料，采用自旋沉积技术制备了超疏水二氧化硅涂层。不仅增强了涂层在基材上的黏附性，也提高了涂层的耐久性和防腐性。精确地研究了自旋沉积层数对涂层润湿性的影响，涂层表面的静、动态水接触角分别为158°和9°，因此制备的超疏水涂层具有良好的自清洁性能。通过在3.5% NaCl溶液中长时间浸泡的电化学腐蚀试验，验证了该超疏水涂层具有良好的防腐性能。李硕^[20]等采用疏水性二氧化硅纳米颗粒和聚乙烯吡咯烷酮为原料调配制成超疏水涂料，并用于金属片表面的防腐蚀研究。实验人员将涂有超疏水的载玻片和金属片表面置于室外并长期跟踪观察其防腐蚀性和自清洁性能的稳定程度并定期测量接触角。结果表明，超疏水涂层具有良好的自清洁性能，经长期室外放置，表面涂层的接触角和疏水性都具有良好的稳定性，并且表现出一定的防腐蚀效果。目前，自清

洁防腐涂层的研究相对成熟，并且已经在较多案例中得到了应用。然而，由于其使用条件具有一定局限性，仍无法广泛地使用。

4 智能防污涂料

海洋生物附着对航运业造成了巨大的经济损失和诸多问题。随着船舶在海上长时间航行，大量海洋生物会附着在船壳表面，导致船体质量增加、动力性能和机器效率下降、速度和机动性降低，并增加燃料消耗。这些问题最终会导致船体涂层损坏和船体腐蚀。为了解决这些问题，航运业通常采用自清洁防污涂层来防止海洋生物附着在船体表面。这种涂层能够有效地隔绝船体在水中的腐蚀因素，提高船舶的耐腐蚀性能和防污能力，从而极大地减少了经济损失和问题。

传统的防污涂料是将抗菌剂添加到涂料中，当涂料浸入到海水中发生反应，使抗菌剂在海水中扩散以达到防止海洋生物附着的目的。但抗菌剂却能够污染海洋环境，加剧环境恶化，增加了其他海洋生物的死亡率，对生态环境造成严重破坏。因此，环境友好的防污涂料引起人们的广泛关注。一方面是通过将环境友好型杀菌剂封装到纳米容器中，杀菌剂会在水体中的微环境下从纳米容器中可控释放，发挥其杀菌作用，防止海洋生物在涂层表面生长和附着。另一类涂料通过设计树脂结构，主要由疏水结构构成，使生物污染物随水流流动来摆脱，或者由亲水性结构构成，以防止生物污染物附着在水体内，同时也具有良好的防污性能(如图8所示)。

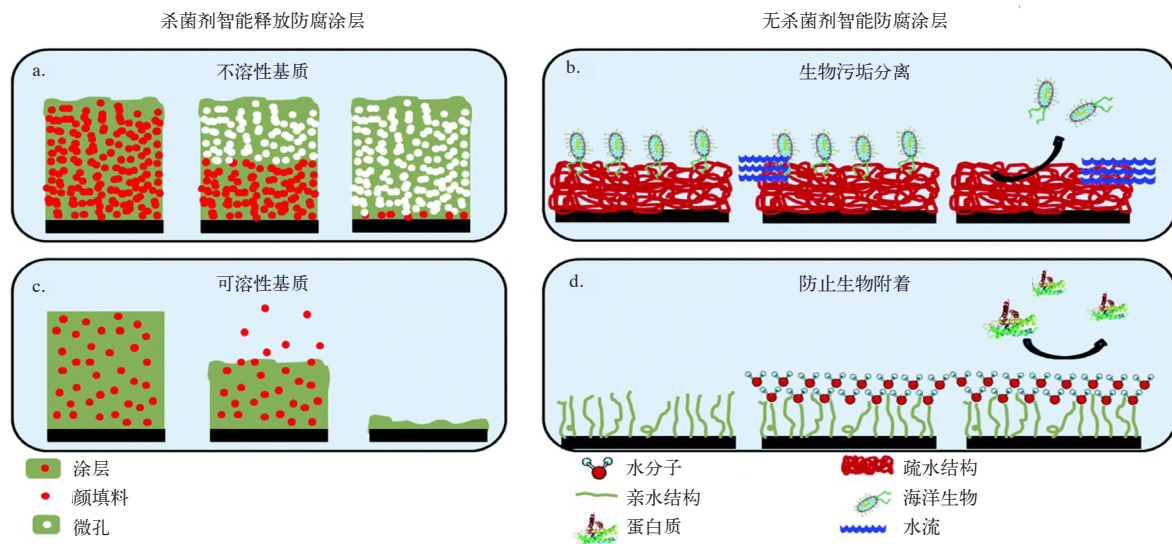


图8 船舶智能防污涂层作用机理示意图^[21]

Fig. 8 Schematic Diagram of the Mechanism of Intelligent Anti-fouling Coatings on Ships^[21]

于雪艳^[22]等通过合成具有良好的低表面能性能和自抛光性能的含氟丙烯酸硅酯树脂,制备出环境友好型自抛光防污涂料。实验表明,当氟单体质量分数为12%时,树脂性能达到最佳。采用该含氟丙烯酸硅酯树脂经36 m实海挂板,防污涂料表面几乎无海洋生物附着,少量附着海生物也可以轻易用手从表面剥掉,说明该防污涂料具有优异的防污性能和低表面能性能,同时不会对海洋生态环境产生危害。叶三男^[23]等制备了环氧树脂微胶囊和水中环氧固化剂微胶囊,然后采用简单的两步铸造法与甲基丙烯酸缩水甘油酯-甲基丙烯酸共磺化甜菜碱制备成双功能环氧树脂涂层。实验证明,双功能环氧树脂涂层具有良好的水下自修复性能和抗蛋白污染性能,能够极大地提高涂层的使用寿命以及船体的耐腐蚀性。苏英杰^[24]等选择香芹酚作为精油模型,通过真空负载法将香芹酚封装在刻蚀后的埃洛石纳米管中,并进一步对埃洛石纳米管-香芹酚复合物进行吸附封装,形成可控释放体系,制备具有智能防污材料。结果表明,通过刻蚀后的埃洛石纳米管极大地增加了比表面积,可有效提升防污剂的负载量,起到良好的防生物效果。

另一种自清洁防污涂料是利用亲水性聚合物制成“刷子”结构进行防污防腐。由于熵排斥原理,亲水性聚合物制成的“刷子”结构可以阻碍蛋白质的黏附,从而阻止生物附着的生物膜形成^[25]。目前最常用的亲水性聚合物之一是聚乙二醇。利用原子转移自由基聚合将聚乙二醇“刷子”接枝到涂层表面,聚乙二醇基涂料可以由自组装的单层制成。因此,随着接枝聚乙二醇的密度和链长的增加,涂层表面对蛋白质附着的抵抗力也随之增加。有研究人员制备了接枝了聚乙二醇“分子刷”的偶联三聚儿茶酚酸表面涂层,并将其固定在二氧化钛和不锈钢上,通过表面聚合物或刷子状大分子以防止微生物的吸附,起到良好的防污防腐效果^[26]。

5 结 语

目前,人们对智能防腐涂料的关注主要集中在涂层物质的多功能特性,但在实际使用中,智能涂层中特殊有机物质和无机颜填料的不兼容性会导致一系列问题,如不受控制的释放、自发泄漏、分层、起泡等。虽然可以通过如微胶囊和纳米容器等特殊手段保护抑制剂与涂层的相互作用,提高涂层的耐久性,并提供控制释放需求,但这些方法都有较高的成本和使用限制。因此,对于如何研发出低成本、性能稳定、使用环境友好的普适智能防腐涂料是一项具有挑战性的任务。由于涂料的跨学科性质,需要谨慎选择材料和技术,按照适当的顺序组合技术,以达到智能防腐涂层的最优化。本文重点综述了智能防腐涂料中的自修

复防腐涂层、腐蚀敏感防腐涂层、自清洁防腐涂层和智能防污涂层系统,虽然目前的困难依然存在,但这些智能防腐涂料的性能显著,新颖的设计和配方也在不断涌现。因此,我们还需要进行更系统地探索,以使智能防腐涂料适应不同的恶劣环境。

参考文献

- [1] NARDELI J V, FUGIVARA C S, TARYBA M G, et al. Self-Healing Ability Based on Hydrogen Bonds in Organic Coatings for Corrosion Protection of AA1200[J]. *Corrosion Science*, 2020, 177(3): 108984
- [2] HARB S V, TRENTIN A. Effective Corrosion protection by Eco-Friendly Self-Healing PMMA-Cerium Oxide Coatings[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 1-11
- [3] 孙友群, 林海丹, 刘赫, 等. 自修复热固性树脂材料的研究进展与展望[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(6): 25-28
- [4] YANG Y, URBAN M W. Self-Healing Polymeric Materials[J]. *Chemical Society Reviews*, 2013, 42(17): 7 446-7 467
- [5] UBAID F, NAEEM N, SHAKOOR R A, et al. Effect of Concentration of DOC Loaded TiO₂ Nanotubes on the Corrosion Behavior of Smart Coatings[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(8): 10 492-10 500
- [6] FEDEL M, CALLONE E, FABBIAN M, et al. Influence of Ce³⁺ Doping on Molecular Organization of Si-Based Organic/Inorganic Sol-Gel Layers for Corrosion Protection[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 414: 82-91
- [7] SAMIEE R, RAMEZANZADEH B, MAHDAVIAN M, et al. Assessment of the Smart Self-Healing Corrosion Protection Properties of A Water-Base Hybrid Organo-Silane Film Combined with Non-Toxic Organic/Inorganic Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors on Mild Steel[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 220: 340-356
- [8] WHITE S R, SOTTOS N R, GEUBELLE P H, et al. Autonomic Healing of Polymer Composites[J]. *Nature*, 2001, 409: 794-797
- [9] TOOHEY K S, SOTTOS N R, WHITE S R. Characterization of Microvascular-Based Self-healing Coatings[J]. *Experimental Mechanics*, 2009, 49(5): 707-717
- [10] 孙亮, 王冬晶, 郎晨瑜. MOFs材料的应用研究进展[J]. *自然科学*, 2020, 8(6): 547-551
- [11] ZHANG M, MA L, WAN L L, et al. Insights into the Use of Metal-Organic Framework as High-Performance Anticorrosion Coatings[J]. *Applied Materials and Interfaces*, 2018, 10(3): 2 259-2 263
- [12] 张姗姗, 郑兴荣, 杨艳玲, 等. 基于pH敏感缓蚀剂微胶囊的

- 自修复涂层的制备及对碳钢的腐蚀防护作用研究[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(02): 41-47
- [13] LEAL D A, RIEGEL-VIDOTTI I C, SILVA FERREIRA M G S, et al. Smart Coating Based on Double Stimuli-Responsive Microcapsules Containing Linseed Oil and Benzotriazole for Active Corrosion Protection[J]. Corrosion Science, 2018, 130: 56-63
- [14] 安成强, 李庆鲁, 郝建军. 纳米二氧化钛硅烷接枝密度对水性环氧涂层耐蚀性能的影响[J]. 表面技术, 2020, 49(3): 248-254, 339
- [15] PARKIN I P, PALGRAVE R G. Self-Cleaning Coatings[J]. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15(17): 1 689-1 695
- [16] 郑欣, 张鹏飞, 李江萍. 亲水型自清洁氟碳涂层的制备及其性能研究[J]. 涂料工业, 2013, 43(1): 59-62
- [17] 石剑峰, 庄晓彤. 自洁型卷材涂层的研制[J]. 上海涂料, 2006, 44(3): 1-3, 24
- [18] 李彪, 李康康, 陈香李. 自修复超疏水涂层材料研究进展[J]. 化学通报, 2022, 85(4): 401-409
- [19] PAWAR P G, XING R, KAMBALE R C, et al. Polystyrene Assisted Superhydrophobic Silica Coatings with Surface Protection and Self-Cleaning Approach[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 105: 235-244
- [20] 李硕, 李婷婷, 张珂, 等. 超疏水涂料在自清洁与防腐蚀方面的应用[J]. 平顶山学院学报, 2015, 30(2): 63-68
- [21] NURIOGLU A G, ESTEVES A C C, DE WITH G. Non-Toxic, Non-Biocide-Release Antifouling Coatings Based on Molecular Structure Design for Marine Applications[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2015, 3(32): 397-406
- [22] 于雪艳, 陈正涛, 王科, 等. 含氟丙烯酸硅酯自抛光防污涂层的研制[J]. 化工新型材料, 2017, 45(8): 229-231
- [23] 叶三男, 王培, 孙阳超, 等. 微胶囊填充型自修复涂层材料研究进展[J]. 表面技术, 2016, 45(6): 19-25
- [24] 苏英杰, 卢立新, 潘嘹, 等. 埃洛石纳米管-香芹酚复合物制备及其控释性能研究[J]. 食品与发酵工业, 2021, 47(21): 158-162
- [25] 张磊, 李文, 张阿方. 聚合物分子刷的合成与应用[J]. 化学进展, 2006, 18(7): 939-949
- [26] 肖锡峰, 江小群, 周雷激. 聚乙二醇表面改性抑制蛋白质非特异性吸附[J]. 分析化学, 2013, 41(3): 9445-453

中国涂料
CHINA COATINGS

来稿须知

为确保登载文章的质量, 便于与作者联系, 缩短审修周期, 加快出版进度, 特请广大作者投稿时注意以下要求:

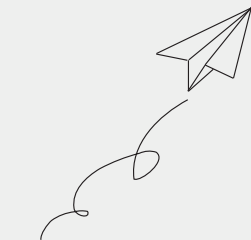
1、投稿须知

- (1) 来稿原则以电子版word形式通过E-mail: chinacoatingnet@vip.163.com方式投递。
- (2) 投稿应注明作者详细联系方式: 工作单位、地址、邮编、有效联系电话、E-mail及某一作者的身份证号。
- (3) 审稿周期为3个月, 在此期间请勿一稿多投。来稿请自留底稿, 稿件未被录用, 本刊恕不退稿。
- (4) 本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》、中国核心期刊遴选数据库、万方数据资源系统数字化期刊群, 如作者不同意编入以上网上数据库, 请提前说明。
- (5) 对所录用稿件有进行编辑处理及摘要发表的权利, 作者如不同意请事先声明。

2、稿件格式

文章须包含以下内容, 参照格式如下:

- 标题
- 作者署名、作者工作单位、所在城市、邮编
- 作者简介: 姓名(出生年-), 性别(民族, 汉族可省略), 籍贯, 职称, 学位, 研究方向(籍贯以后各项任选)等信息。
- 基金项目: 注明基金项目名称, 并在圆括号内注明其项目编号。
- 中文摘要
- 关键词
- 英文基本信息(包括: 标题、作者署名、工作单位、摘要、关键词)
- 正文: 以第三人称角度叙写, 各节序号采用1..., 1.1..., 1.1.1..., 2..., 2.1...形式
正文若出现图、表, 则图名、表名请以中英双语注出
- 参考文献
参考文献依序列出, 并在文中引用的具体位置以上标形式标注出该参考文献序号
各类参考文献录入格式如下:
期刊: [序号]作者.题名[J].刊名,年,卷(期):起止页码
专著: [序号]作者.书名[M].出版地:出版社,出版年
论文集: [序号]作者.题名[C]//论文集.出版地:出版者,出版年
学位论文: [序号]作者.题名[D].保存地:保存者,保存年
标准: [序号]标准编号,标准名称[S]
专利: [序号]专利所有者.专利题名[P].专利国别:专利号,出版日期



联系方式:《中国涂料》编辑部
电话/传真: 010-62252368
E-mail: chinacoatingnet@vip.163.com

木器涂料的研究进展

邹向¹, 赵永林¹, 陆伟伟²

(1. 上海阿宝实业有限公司, 上海 201408; 2. 中国林业科学研究院木材工业研究所, 北京 100091)

摘要: 介绍了木器涂料的主要种类与主要作用, 同时整理了近年来木器涂料的一些最新研究进展, 并对其未来发展进行了展望。

关键词: 木器涂料; 水性涂料; UV固化涂料; 绿色涂料

中图分类号: TQ630

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2023)12-0025-05

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2023.12.004

Research Progress of Wood Coatings

ZOU Xiang¹, ZHAO Yong-lin¹, LU Wei-wei²

(1. Shanghai Abao Chemical Co., Ltd., Shanghai 201408, China;

2. Research Institute of Wood Industry, Chinese Academy of Forestry, Beijing 100091, China)

Abstract: This paper introduces the main types and main functions of wood coatings, summarizes some of the latest research progress of wood coatings in recent years, and looks forward to their future development.

Key words: wood coatings, waterborne coatings, UV-curable coatings, green coatings

0 前言

随着我国经济的迅猛发展, 人民生活水平的不断提高, 人们越来越关注室内环境的空气质量以及室内装修材料的环保性能。在新型环保理念的冲击下, 用于装饰与保护木质家具与木质材料的木器涂料也迎来了新的机遇与挑战。

木器涂料指应用在家具、门窗、地板、乐器等木质品与木质材料上的涂料。木器涂料的作用主要有以下

3种: 首先, 木器涂料可以起到装饰作用, 增强木制品表面的质感与光泽性, 凸显木材表面的花纹美; 其次, 木器涂料还可以对木质品起到保护作用, 增强木质品的耐磨、防水、耐温变性、抗老化等性能, 延长木制品的使用寿命; 最后, 木器涂料还可以提供高丰满度、高耐磨性、高耐介质性等, 以满足木器在不同条件下的使用要求^[1]。

木器涂料能够在很大程度上提升木质品的商品

收稿日期: 2023-07-11

作者简介: 邹向(1968—), 男, 四川渠县人。大专, 一直致力于水性木器涂料的研发、生产和销售。

价值与使用价值,使木质品得到美化与保护,是室内装饰过程中不可或缺的一部分。

木器涂料的品类繁多,通常可以分为硝基涂料(NC)、聚氨酯涂料(PU)、不饱和聚酯涂料(PE)、酸固化氨基涂料(AC)、紫外光固化涂料(UV)以及水性涂料共6类^[2]。近年来,对于木器涂料的研究重点在于如何使涂料在满足环境友好要求的同时又能够拥有良好的使用性能。通常来说,木器涂料中的环境污染物主要来源于涂料中所使用的有机溶剂,这些有机溶剂在成膜过程中会挥发到空气中,造成室内环境的污染,从而对人体健康造成伤害^[3]。针对以上缺点,水性涂料与UV固化涂料等环境友好型涂料应运而生,但是这些环境友好型涂料的部分使用性能却有着一定缺陷,因此,近年来对于环境友好型涂料的改性研究也日渐趋增。综上所述,本文将对溶剂型木器涂料、水性木器涂料、UV固化木器涂料、粉末木器涂料、生物基木器涂料等不同类型的木器涂料的一些研究进展进行简介。

1 溶剂型木器涂料

溶剂型木器涂料包括硝基涂料、聚氨酯涂料、不饱和聚酯涂料等^[2],这些涂料仍占有很大的市场份额^[4],其中聚氨酯涂料占据中国木器销量的75%(2016年)^[5]。溶剂型涂料的优点在于拥有较好的使用性能,包括高硬度、良好的耐候性、高润湿性以及高附着力等。但是,传统溶剂型涂料在成膜过程中会释放有毒有害的VOCs(volatile organic compounds),危害人体健康。而随着我国对涂料有害物质释放限量的相关法律法规不断出台,传统溶剂型涂料的发展受到限制。因此,现阶段的木器涂料研究向着水性涂料、辐射固化涂料与粉末涂料方向发展。

由于溶剂型涂料暂时难以完全被取代,其发展趋势是高固体分涂料,尤以双组分聚氨酯涂料为主,其技术关键是制备高固低黏的羟基树脂。超支化聚合物(hyperbranched polymer, HBP)及星型聚合物(star polymer, SP)具有分子间链缠结较少、溶解性好、熔融及溶液黏度低、端基官能团数目较多等优点,通过对HBP及SP的原料、合成方法、物理及化学改性等进行研究,有望制备低黏度、性能优异的高固体分涂料用树脂。黄山^[6]等用 ϵ -己内酯对2,2-二羟甲基丙酸进行改性,以改性产物及一元羧酸的羧基与三甲基丙烷三缩水甘油醚的环氧基进行开环反应,制备了系列高固低黏的星型基酯(SHPs)。红外光谱及核磁氢谱图表明, ϵ -Cl与DMPA发生了开环反应合成的SHPS具有星型分子骨架结构;GPC数据显示SHPs的实测相对分子质量与理论值接近,其PDI在1.10~1.28。以TDI/TMP

加成物为固化剂SHPs可以形成具有优异柔性、附着力和较高硬度的涂膜。其中SHP-2具有最低的特性黏度为0.70 mL/g,其80%固含量时黏度仅为220 mPa·s;用SHP-2制备了施工黏度下VOCs含量低至320 g/L的双组分聚氨酯涂料。该反应没有副产物(如水)生成,其制备过程无须使用苯系物带水剂,符合“绿色化学”和“原子经济性”的理念;通过调控一元酸与2,2-二羟甲基丙酸的比例可进一步降低产物黏度,调整产物的伯仲羟基比例,调控高固体分涂料的活化期与涂膜性能,制备高性能与低VOCs含量的双组分聚氨酯涂料。

2 水性木器涂料

水性木器涂料是指以水作为分散介质,主要成膜物质为水性合成的树脂。现阶段,研究者们将对木器涂料的研究聚焦于水性木器涂料,这是因为水性涂料具有绿色环境友好、无污染、低VOCs含量、节省资源、低火灾风险^[7]、较长的施工时间等优点。但是,相对地,水性木器涂料存在以下问题:首先,涂料的硬度、丰满度较低;其次,水性涂料所需的涂装工艺要求远高于溶剂型涂料,且干燥成膜过程复杂,干燥时间较长^[8];除此之外,水性木器涂料在制备时对施工环境与涂饰条件有较高的要求,不利于推广。基于水性木器涂料以上缺点,研究人员也做出了相应的研究,并已克服相应不足,取得了长足的进步,从技术层面已能满足市场的需求。以下改性研究具有一定代表性。

2.1 纳米材料改性水性木器涂料

纳米材料改性涂料可提高涂膜的基本性能,如硬度、耐溶剂性等,也可赋予涂料许多特殊性能。在改性方法上有外加无机纳米材料和通过化学合成或溶胶-凝胶技术,目的是在涂膜过程中引入纳米材料或纳米结构组分,改进涂膜性能^[7]。

范振天^[9]利用苯乙烯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯作为主要反应单体,加入有机硅、金属离子进行交联,用自制的纳米材料XI作为早期水相中的稳定剂,进行无皂聚合成硅烷改性的丙烯酸酯类多元醇,按 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})$ 的一定比例添加多异氰酸酯,合成水性聚氨酯分散体,得到了性能优异的水性树脂。实验显示,在有机硅用量为1.2%(质量分数,后同)时,水性树脂达到较高的交联度,而金属锌离子的用量达到0.6%时,交联密度达到较高值,增加交联密度,有利于提高涂膜的硬度、抗黏连性、耐溶剂性。

潘译华^[10]等采用高强度、高比面积的纤维素纳米晶体(Cellulose nanocrystals, CNC)和蓄光型发光材料为复合材料对水性聚氨酯木器涂料进行改性,结果显示,CNC的加入对涂料的附着力、耐磨性、硬度均有所提高,当CNC的质量分数为0.80%时达到最佳;蓄光型

发光材料的加入可以使涂料使用在消防应急等特殊场景,当添加量低于1.53%时对涂层的物理力学性能几乎没有影响,否则会使涂层的力学性能降低。该研究制成的新型复合涂料不仅能提高了综合特性而且能够使用在消防应急、安全指示等功能场景。

于云武^[11]等采用纳米SiO₂对水性环氧树脂涂料进行改性,利用环氧树脂胶的黏结力将纳米颗粒紧密黏结,可以显著提高涂层的耐磨性,从而制备出综合性能优异的新型水性环氧树脂涂料。当纳米SiO₂质量分数为2%时,涂层硬度达到6H,附着力等级为0,耐冲击高度达50 kg·cm,拉伸强度为43.27 MPa,磨损质量为0.000 2 g,摩擦系数为0.037 5,涂料适用期40 min,涂层抗弯曲性、吸水性良好,且纳米SiO₂粒子分散性良好,未发生团聚现象。

除此之外,通过外加无机纳米材料还可以开发抗菌的特殊水性木器涂料。

2.2 有机硅改性水性木器涂料

有机硅材料是一种含有硅元素结构的有机高分子材料,具有Si—O—Si主链及有机侧链,由于特殊的结构,有机硅材料具有特殊且优异的性能^[12],如高硬度、优异的附着力、出色的耐水和耐化学品性、较小的水接触角、可水解交联等。

王海彤^[13]等选用3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷对丙烯酸类水性木器涂料进行接枝共聚改性。结果表明,当添加适量的丙烯酸丁酯时,涂膜的丰满度和柔韧性良好;当添加适量的丙烯酸甲酯时,可提升涂膜的干燥性、光泽和硬度。

王永贵等使用环氧树脂E-44与丙烯酸类单体进行接枝共聚,然后以硅烷偶联剂KH-570为有机硅单体进行扩链,合成了含有羧基和有机硅氧烷单元的改性水性羟基丙烯酸树脂(WKEA),结果表明,当引发剂偶氮二异丁腈质量分数为2.5%、KH-570的质量分数为3.5%、E-44为12%的WKEA性能最好,其热稳定性较好,硬度与疏水性能得到提高。

综上所述,利用有机硅改性水性木器涂料可以同时具有有机硅的耐候、耐腐蚀、抗氧化性能以及水性涂料的环境友好无污染的优点^[14]。

2.3 封闭型水性木器涂料

水性木器涂料以水作为分散介质,当其在木材表面涂装时渗入木材的水分会造成“涨筋”“渗黄”等问题,进而降低施工效率,增加施工成本,影响产品美观。解决此问题的关键在于木器涂装过程的第一道水性涂料需具有优异的封闭特性。

巴德士公司的卫书平^[15]等对比了不同木材的易涨筋程度,结果表明,软质的松木和热带阔叶木的橡

胶木较容易涨筋,并通过优选玻璃化转变温度和最低成膜温度高的丙烯酸乳胶来降低木材的涨筋程度。另外,通过改进施工工艺,第一遍底漆薄涂后快表干时,第二遍底漆厚涂,也可减轻木材的涨筋情况。

华南理工大学的康文烈^[16]通过添加纳米蜡乳液及氧化锌,并配合疏水改性树脂及疏水性成膜助剂的方法制备了性能优异的水性木器封闭底漆。研究过程表明,选用具有低吸水性率 and 良好早期耐水性的水性树脂,搭配DPnB,并添加相对配方质量固含量10%的纳米PE蜡乳液,可以有效地将涂膜吸水率由11.3%下降到7.4%,大大提高涂膜的封闭效果。还得出,在水性封闭底漆中添加相对配方质量固含量13%的防渗色助剂纳米氧化锌,可以大大提高涂膜的封闭效果,对单宁及油脂的封闭尤为有效。

3 UV固化木器涂料

UV固化木器涂料即紫外光固化木器涂料,是通过涂饰设备涂饰在木制品表面后,在紫外光的照射下促使引发剂降解,产生自由基,引发树脂反应固化成膜,是一种较为环境友好的木器涂料。

UV固化木器涂料具有优良的涂料性能,有快速固化、低加工成本、低VOCs排放^[17]、高涂装效率、低能耗等优点。品种有自由基固化与阳离子固化两种,以自由基固化的品种应用较多。树脂分子含有丙烯酰氧基是产生自由基、进行阴离子固化的前提,常用的品种有丙烯酸-聚酯、丙烯酸-环氧、丙烯酸-聚氨酯、丙烯酸-有机硅等^[18]。但是,UV固化木器涂料也有局限性。首先,UV固化涂料适合涂饰规整的产品,但不适合对异型结构部件进行涂饰;其次,传统的溶剂型UV固化涂料体系的主要成分是低聚物,一般具有较高的黏度,因此必须加入低相对分子质量的活性稀释剂以调节黏度,而这些稀释剂往往具有毒性。所以为了克服以上缺陷,同时结合水性木器涂料与UV固化木器涂料的优势,UV固化水性木器涂料应运而生。

3.1 UV固化水性木器涂料

UV固化水性木器涂料按其结构的不同可分为不饱和聚酯、聚氨酯丙烯酸酯(PUA)、聚丙烯酸酯和聚酯丙烯酸酯,其中PUA的综合性能最好^[19]。UV固化水性木器涂料具有如下优点:(1)干燥速度快,可以改善水性涂料干燥速度较慢的问题;(2)以水作为分散介质,可以降低挥发性组分的毒性与刺激性,可直接通过加水改善涂料的黏度和流变性;(3)VOCs含量低,绿色环境友好,无污染;(4)适用于各类涂装设备;(5)不含稀释剂单体,可降低涂膜的收缩程度,增强涂膜的附着力等力学性能。

3.2 UV固化水性木器涂料的改性研究

随着UV固化水性木器涂料的发展,对其的改性研究也成为了近年来涂料研究的热点,主要研究方向包括提高光固化活性和贮存稳定性。

林兴^[20]等利用具有环氧基团的硅溶胶KH-560引入带有活性羟基的水性聚丙烯酸酯乳液中,并且通过调控功能性单体季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)的添加量制得UV固化硅溶胶改性水性聚丙烯酸酯木器涂料,结果表明,当硅溶胶含量为10%(质量分数,下同)、PETA含量为12%时,涂膜的耐水性、硬度及力学性能较优且具有良好的贮存稳定性,固化速度明显提高。刘莉^[21]等通过使用改性桐油制备桐油基二元醇(TOP)替代石油基多元醇,制作了一种UV固化桐油基水性聚氨酯(WPU)木器涂料,结果表明,当TOP的质量分数为42.5%时,涂膜的力学强度最好、耐水性较高、固化速度较短。蔡兆宇^[22]等利用多官能度活性稀释剂将季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)引入自乳化型UV固化蓖麻油改性的水性聚氨酯丙烯酸酯(WPUA)乳液中,增加体系的交联密度,提高涂膜的硬度、力学性能和固化效率,解决了蓖麻油改性WPUA木器固化时间长、涂膜机械性能差、贮存不稳定等缺点。实验表明,随着PETA添加量的增加,涂膜力学性能、硬度、耐水性及耐化学品性能增加,当PETA质量分数为4.6%时,涂膜各性能达到最佳,贮存性能较好,但附着力有所降低。

4 粉末木器涂料

由于粉末涂料利用率高、无VOCs释放、固化时间短、效率高,加之国家绿色环保可持续发展的需要,整个粉末涂料行业都在快速发展,粉末涂料的种类也日益丰富。聚酯/环氧粉末涂料是粉末涂料中的一个重要品种,通常需要在180~200℃固化15~30 min成膜。粉末涂料在金属制品中的应用已经非常成熟,近年逐渐尝试将其应用于木器领域。对于木器来说,实木材质热变形温度短时间不高于70℃,而MDF(中密度板材)的黏结剂绝大多数为脲醛树脂和酚醛树脂,脲醛树脂的5%热分解温度在105℃左右,酚醛树脂的5%热分解温度在150℃以上。因此粉末木器涂料在家具上的应用,只能用于MDF(中密度板材)。

王慧莉^[23]等合成了几种低温固化聚酯树脂,不同环氧树脂匹配3#低温固化聚酯树脂制备140℃、15 min低温高光粉末涂料时,环氧树脂对粉末涂料性能影响不大,制备130℃、10 min低温固化砂纹粉末涂料时,环氧树脂不仅影响涂层表面光泽也影响耐冲击性。另外,添加促进剂可以有效提高粉末的反应速度,降低反应温度,但在制备低温固化粉末涂料时还需选择合适的

聚酯并添加适量的促进剂。制备的低温固化粉末涂料成功地应用到MDF板涂装中,并可满足GB/T 3324—2017要求,推进了粉末涂料在MDF家具的应用。

5 生物基木器涂料

生物基材料,一般是指利用可再生生物质为原料,包括农作物及其废弃物,如秸秆等,通过生物、化学以及物理方法制造的新材料,具有绿色环保友好、节能减排、原料可再生等优势。随着国内外关于“碳达峰”和“碳中和”的推进,以及“碳足迹”概念的兴起,宜家家居率先对其商品所用涂料提出了生物基碳的含量要求,要求在2023年其产品所用涂料中生物基碳的含量达到15%,2030年需进一步达到50%。

生物基木器涂料主要包括水性生物基涂料和光固化(UV)生物基涂料。目前,用植物油制造的生物基UV树脂已有商品化产品,且生物基碳含量可达到60%以上,水性生物基涂料所用的树脂商品化产品仅有少量的聚氨酯/丙烯酸杂合乳液PUA或聚氨酯分散体PUD,且生物基碳的含量普遍低于30%。

庄雨^[24]等综述了生物基聚氨酯乳液的研究进展。科思创公司通过非粮来源的淀粉经生物发酵制备赖氨酸,然后将赖氨酸用生物脱羧酶制备出1,5-戊二胺,最后通过光气法制备出1,5-戊二异氰酸酯(PDI),其可以很好地替代石化基的HDI。其他生物基异氰酸酯还有二聚酸二异氰酸酯(DDI)、赖氨酸二异氰酸酯(LDI)。目前生物基丙烯酸(酯)单体还没有商业化的产品,仍然处在实验室研发阶段,但是有一些公司在研究商业化产品,并且前景很好。例如,嘉吉公司从糖中生产丙烯酸前体3-羟基丙酸,宝洁公司从生物基乳酸出发利用含金属磷酸盐制成的脱水催化剂合成丙烯酸。此外,Lakril技术公司准备在2024年商业生产一种催化乳酸脱水合成丙烯酸的催化剂,这种催化剂可以使乳酸脱水反应生成丙烯酸产率大于90%,而一般的催化剂丙烯酸产率只有50%~60%。如果丙烯酸可以通过生物途径合成,那么丙烯酸酯可以通过与生物基醇的酯化反应获得。

6 展望

现阶段,木器涂料的研究向着绿色环保友好的方向发展,以水性涂料、UV固化涂料、粉末涂料和生物基涂料为代表的绿色涂料品种日益增多。以上绿色涂料在使用与生产过程中仍存在一些需进一步研究改进的问题,如水性涂料需进一步研究改进防单宁酸、防塌陷、涂膜硬度等性能,并提高机械施工的使用性,如静电喷涂的雾化效果、润湿性等。UV固化涂料需研究改进耐黄变、抗浮色、松木基材附着力等性能。粉末涂料

由于需要高温成膜,仅适用于MDF等特定板材,可以从两个方向进行研究改性,一是研究降低粉末涂料的成膜温度,但同时保证其贮存稳定性的产品;二是研究在不改变粉末涂料固化温度的条件下如何避免板材变形的涂装工艺。生物基木器涂料的研发目前仍受限于生物基树脂种类较少,且由于其多为用植物油脂合成,因此不可避免地存在硬度低、抗黏连性能差等问题,未来应大力研发可避免以上不足的生物基树脂。

参考文献

- [1] 张明辉.硅烷改性聚氨酯丙烯酸酯乳液的制备及在木器涂料中的应用[D].太原:中北大学,2022
- [2] 顾继友.胶粘剂与涂料[M].北京:中国林业出版社,2012
- [3] 常晓雅,黄艳辉,高欣,等.浅谈水性木器涂料的研究进展[J].林产工业,2016,43(3):11-15
- [4] SHAWHAN G, JACQUES K.全球木器涂料市场[J].中国涂料,2021,36(3):69-71
- [5] 何立凡.绿色木器涂料的发展现状与趋势[J].中国涂料,2019,34(6):9-12
- [6] 黄山,朱延安,陈荣华,等.以缩水甘油醚为核的星形羟基聚酯的合成及其涂膜性能[J].化工学报,2016,67(11):4 878-4 884
- [7] 刘国杰.从木器涂料产业现状分析其水性涂料技术进步[J].中国涂料,2009,24(5):13-19
- [8] 王鹏.木用涂料40年[J].中国涂料,2018,33(12):18-22
- [9] 范振天.应用纳米材料无皂合成水性树脂的技术及其在水性木器涂料领域的应用研究[J].中国涂料,2008,23(7):43-47,50
- [10] 潘泽华,吴燕,唐沁雯,等.纳米晶体与蓄光型发光材料复合改性水性聚氨酯木器涂层的物理力学性能研究[J].家具,2018,39(3):11-15
- [11] 于云武,肇晔,李佳琪,等.纳米SiO₂改性水性EP涂料的制备及耐磨性能研究[J].沈阳建筑大学学报(自然科学版),2022,38(2):339-345
- [12] 吴森纪.有机硅及其应用[M].北京:科学技术文献出版社,1991
- [13] 王海彤,雍涛,史澍沅,等.有机硅改性的水性木器涂料的研究及制备[J].中国涂料,2021,36(2):47-49,60
- [14] 周康帝,吴华东,郭嘉,等.有机硅改性水性树脂的研究进展[J].现代涂料与涂装,2019,22(7):19-23
- [15] 卫书平,陈江,严修才,等.水性木器涂料木材胀筋问题的研究与探讨[J].中国涂料,2016,31(6):34-35,39
- [16] 康文烈.水性木器封闭底漆的制备及应用研究[D].广州:华南理工大学,2018
- [17] 陈建华.新型UV固化木器涂料的合成及性能研究[J].化工时刊,2011,25(4):26-30
- [18] 刘国杰.木器涂料改性的新进展[J].中国涂料,2012,27(6):32-36,72
- [19] 黄琼涛,闫小星,孙宏南,等.UV固化水性木器涂料的发展现状及应用[J].家具,2013,34(2):12-14
- [20] 林兴,苏佳琦,张许静,等.UV固化硅溶胶改性水性聚丙烯酸酯木器涂料的制备[J].林业工程学报,2019,4(6):170-176
- [21] 刘莉,单浩然,贾晓珂,等.紫外光固化桐油基水性聚氨酯木器涂料的制备[J].林业工程学报,2022,7(4):115-121
- [22] 蔡兆宇,朱昊鑫,王鹏,等.UV固化蓖麻油改性水性聚氨酯丙烯酸酯木器涂料的性能优化[J].林业工程学报,2020,5(3):89-95
- [23] 王慧丽,袁辉强,董亿政,等.中密度板(MDF)用聚酯/环氧粉末涂料的制备与应用[J].涂料工业,2021,51(3):61-66
- [24] 庄雨,彭刚阳,段晓俊,等.生物基聚氨酯乳液的研究进展[J].精细化工,2023,40(12): 2 565-2 576



风电混凝土塔筒防护涂料与涂装

刘 新

(珠海展辰新材料股份有限公司, 广东珠海 519090)

摘要: 通过分析混凝土塔筒的腐蚀原理和环境特点、涂料产品技术要求, 以及不同行业混凝土表面的防护标准和实践, 推荐了适合于风电混凝土塔筒的防护涂料体系, 以及现场涂装质量控制关键要求。

关键词: 风电; 混塔; 混凝土涂装; 防护涂料

中图分类号: TQ630.7; TQ639

文献标识码: B

文章编号: 1006-2556(2023)12-0030-08

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2023.12.005

Corrosion Protection for Concrete Tower of Wind Turbine by Protective Coatings

LIU Xin

(Zhuhai Zhanchen New Materials Co., Ltd., Zhuhai 519090, Guangdong, China)

Abstract: Based on the analysis of the corrosion principle and environmental characteristics of concrete towers, the technical requirements of coatings products, and the protection standards and practices of concrete surfaces in different industries, the protective coatings system suitable for concrete towers of wind turbine is recommended, and the key requirements of on-site coatings quality control are introduced.

Key words: wind turbine, concrete tower, coatings application on concrete surface, protective coatings

0 前 言

我国风电的发展现状为在高速地区的风电开发日趋饱和, 当前陆上风电正迈向单机容量不断加大, 轮毂高度显著提升, 叶片长度持续增加的发展新阶段。中、低风地区的风电开发进入快车道。在当前陆上低风速区域平价时代, 为提高投资收益率, 风电机组

朝着高塔架、大功率、长叶片的方向发展。针对风切变较大的风资源区域, 配合高塔技术可以获得更大的风能及发电量, 是实现投资效益最大化的重要发展方向之一, 目前的风机塔架的高径从120 m向140 m、160 m、170 m, 甚至趋于向200~500 m更高的高度发展, 以捕获更高利用率的风能资源, 提高发电效率。

收稿日期: 2023-11-30

作者简介: 刘新(1971—), 男(汉族), 江苏常州人。高级工程师, 主要从事防腐涂料、防护涂料的产品开发与工程应用。

传统风电机组塔筒大部分采用的钢构塔架型式,高塔架对于传统塔架来说,结构尺寸重大,综合成本高。钢筋混凝土塔筒相对于钢构塔架具有取材容易、造价低、运输方便、稳定性好、节约钢材、环境适应性好以及维护成本低等优点。混凝土塔筒技术通过提高发电高度,使发电性能更优,并降低了机组的运输成本和维护成本。2023年11月运达股份巨石江苏涟水项目WD200-5000机组,机组高度推进到了180 m,其中混凝土塔筒段高157.4 m,这也是目前全球范围内轮毂高度最高的批量化风电项目。

1 混凝土的腐蚀

基于目前混凝土塔筒主要还是以陆上塔筒为主,碳化和硫化、盐碱地盐分渗透、结晶冻融、冷热变化等是其主要腐蚀因素。

1.1 混凝土的碳化和硫化

钢筋混凝土中水泥的水化产物氢氧化钙是一种高碱性物质,pH值在12.5以上,混凝土中钢筋表面会形成氧化亚铁面膜,它可以钝化钢筋,阻止氧接触钢筋,对钢筋起到保护作用。这种钝化作用在碱性环境中是很稳定的。当水分通过孔洞形态的混凝土,在里面形成氢氧化钙。氢氧化钙是一个碱性环境,由于外来的酸性气体,如二氧化碳或者二氧化硫渗入混凝土与氢氧化钙发生化学反应,变成碳酸钙或硫酸钙,整个反应称为碳化或硫化作用。当大量的碳酸钙或硫酸钙形成时,混凝土内部碱性环境受到破坏,达到一定程度时,如pH值在9以下时,钝态铁的保护层就失去作用,混凝土内的钢筋因为没有受到碱性环境的保护而产生锈蚀。硫化主要是在工业环境中特定的自然环境中产生,碳化则因为空气中二氧化碳的存在,是一直存在的,受相对湿度和工业浓度的影响,碳化深度也会随之变化。可用碳化深度仪测量出已混凝土碳化的深度,在混凝土表面钻1个小孔,喷上酒精酚酞试液,未碳化的变成红色,已碳化的不变色。碳化深度数值可用于混凝土强度测量的修订。

1.2 氯化物的渗透

氯离子的腐蚀是沿海混凝土建筑物和桥梁等腐蚀破坏的最重要的原因之一。氯离子来自于外部的海水、海洋大气、消冰盐等,也有可能来自于建筑过程中使用的海砂、含氯早强剂和防冻剂等,它会与混凝土中的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $3\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 起反应,生成易溶的 CaCl_2 和带有大量结晶水,形成体积增大好几倍的固相化合物,造成混凝土的膨胀。对于处在海洋环境的混凝土结构,在其固化后,氯离子的污染是难以避免的。氯离子穿透力极强,当接触到钢铁表面,便迅速破坏钢铁表面的钝化层,电解液的存在使电化学作用导致锈蚀

加快进行。国际上还没有一致公认的引起混凝土中钢筋腐蚀的氯化物界限值,当结构处于干湿交替状态下或常年湿度大于80%时,通常认为在氯化物含量与混凝土的质量分数达到0.2%以上时,就比较危险。

1.3 结晶和冻融作用

混凝土内的某些盐类,包括自身的或外来的,在湿度较大时,会溶解在水中,在湿度较低时结晶析出,对混凝土孔壁造成的结晶压很大,从而引起混凝土的膨胀开裂。寒冷地区的冻融循环对混凝土结构的破坏也很大。当水在混凝土孔隙中存在时,经过冷冻就会膨胀,在其内部产生压力。冷冻会在混凝土表面引起开裂和剥落。如果在裂缝中的冰开始解冻融化,那么这些水会引起下一次的冷冻进行,新形成的冰就会使裂缝更加扩大。在桥墩上面,冻融损害是常见的病害。

1.4 外力作用

超负荷承载和物体撞击对混凝土构造物的损害非常大,钢筋混凝土会出现长度数十厘米宽度不等的斜状裂缝和裂纹。由于受到撞击作用,混凝土保护层损坏,钢筋裸露生锈。环境介质将混凝土中的易溶成分如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶解出来,引起混凝土强度减小,pH值降低,孔隙率增大,腐蚀介质就很容易进入混凝土内部,导致混凝土结构很快就被破坏。

1.5 冲蚀

混有固体分的流体对混凝土结构会有冲蚀作用。当水中的固体颗粒冲击混凝土表面时,首先冲击的是混凝土黏结剂,然后才是骨料聚合物。当这种水流很急时,即使固体颗粒不大,几年的时间也可以严重破坏混凝土结构。还有一种冲蚀作用是气泡的空穴现象,当急流含有空气气泡时,就会冲击混凝土使其损坏。

1.6 冷热变化引起的劣化

随着温度的上升和下降,混凝土会相应地膨胀和收缩。比如说,在高温下的混凝土结构,失去热源后,几个小时后就会温度下降。这种热力膨胀和收缩会导致结构的开裂。另外一个因素就是混凝土和钢筋的受热膨胀和收缩是不一样的,钢筋的热变形速率要快得多。如果温度的变化急剧,受热膨胀系数的不同,也会导致混凝土的开裂。

2 混凝土塔筒防护涂料

风电混凝土塔筒为高强度自密实混凝土(C75、C80甚至C90的混凝土),3 d抗压强度不低于60 MPa,28 d抗压强度不低于90 MPa。混凝土本身密实强度高,在低腐蚀环境下不做涂层防护可能没有较大的钢筋腐蚀风险,但是为了美观,也为了加强其防护,混凝土塔筒目前都进行了防护涂层的涂装保护。由于目前缺乏标准,所以采用的涂料品种较多,相互间性能差异

非常大。

2.1 建筑外墙涂料

基于混凝土结构表面的建筑外墙涂料,可以用于同属混凝土基底的塔筒表面。底涂封闭漆,采用渗透型水性丙烯酸封闭漆,具有抗泛盐碱性;面漆采用丙烯酸乳胶漆,高耐候性要求可以采用有机硅丙烯酸乳胶漆、水性氟碳外墙涂料等。民用建筑外墙涂料产品对于风电防护来说,可在一定程度上适用于低腐蚀环境,综合防护性能更好的工业防护涂料则是更好的选择。

2.2 水性防护涂料

水性防护涂料,根据混凝土底材的特性,主要选择水性丙烯酸类产品或水性环氧涂料为主。封闭底漆以水性丙烯酸或水性环氧底漆为主,后道配套水性丙烯酸中涂漆和水性丙烯酸面漆。水性环氧封闭底漆,配套水性环氧涂料和水性丙烯酸聚氨酯涂料。面漆采用水性氟碳涂料(水性FEVE或水性PVDF),具有更好抗紫外线老化性能。水性涂料在冬季低温环境下的露天施工,对于大场地铺开的混凝土构件来说,将是比较难以解决的问题。

2.3 高固体分和无溶剂防护涂料

溶剂型高固体分防护涂料用于混凝土塔筒表面防护,与碳钢表面基本相似。混凝土表面基底需要用渗透型环氧底漆进行封闭,配套经典传统高效的环氧云铁中间漆,和丙烯酸聚氨酯面漆或氟碳面漆。这些产品在包括风电碳钢塔筒在内的桥梁、石化等重防腐行业系统中已经有几十年的成功应用。采用无溶剂环氧封闭底漆,配套高固体分或无溶剂环氧中间漆,再配套耐候型面漆,可以作为高腐蚀环境下的混凝土塔筒表面防护。冬用以及超低温 -15°C 固化涂料的采用,可以解决冬天露天施工困难。

2.4 聚天门冬氨酸酯涂料

早期喷涂聚脲使用的伯胺化合物与异氰酸酯基反应速度过快,需要专门的双组分喷涂设备施工。聚天门冬氨酸酯聚脲是一种新型脂肪族聚脲,在保留原有聚脲优良性能的基础上,降低了树脂的固化速率,工艺操作性得到了改善。更宽泛的施工窗口期和无气喷涂的使用,使聚天门冬氨酸酯涂料以其高固体分厚膜、低VOC、耐候性佳、干燥快、低温施工等优点,得以更广泛地应用于工程机械、风电叶片、车辆、石化、矿业等更多的场合。与渗透型底漆配套使用,聚天门冬氨酸酯涂料,可以用于混凝土塔筒表面防护。

2.5 硅烷浸渍剂

作为渗透性的硅烷浸渍剂,小分子结构可以深层渗透混凝土毛细孔壁与水泥发生反应形成聚硅氧烷互穿网络,通过牢固的化学键合反应,赋予混凝土表面的微观结构长期的憎水性,并保持呼吸功能。阻止

以水为载体的酸、碱、盐、 CO_2 、 SO_3 等介质对混凝土的侵蚀,延长混凝土使用寿命;作为混凝土结构的立面保护,有效阻止水、盐分、冻融对钢筋的锈蚀和破坏。涂层对于0.2 mm的裂缝具有自愈合及防水层自我修复的能力。以C50混凝土为参考的测试表明,未浸渍硅烷的混凝土碳化深度(28 d)达6.3 mm,液体硅烷浸渍后为1.6 mm,膏体硅烷浸渍后为1.5 mm。单独使用时因为其透明状,可以保持混凝土的本色,在海港及跨海大桥上,硅浸渍技术经常与有机涂层技术配套使用。

3 混凝土涂装相关标准规范

3.1 相关标准规范

钢结构和混凝土是现代建筑两大主要材料,对于钢结构的腐蚀原理和现象已研究得非常透彻,防腐蚀涂料与涂装标准经过百余年的发展,也已经相当完备。对于混凝土的腐蚀机理也研究得比较透彻,但是对于混凝土表面的涂装,实践和应用与钢结构相比而言,则相去甚远。至于新兴的混凝土塔筒,其防护涂料与涂装在目前则是一个空白。

在表1中,列出了属于或涉及到混凝土涂装的标准规范,这是近年来不同领域对于混凝土表面防护的研究和应用的总结,可以作为混凝土塔筒防护的参考。

3.2 混凝土防护相关要求

针对表1所列标准规范,下面对主要的具有较重要参考意义的内容作简单介绍。

3.2.1 GB/T 19072相关要求

GB/T 19072—2022在7.8.4条文中要求混凝土塔架应根据所处环境进行防腐蚀耐久性设计,保证其在设计使用年限内的安全和正常使用。混凝土塔架防腐蚀耐久性设计,应针对结构预定功能和所处环境条件,选择合理的结构构造和抗腐蚀性、抗涌性良好的优质混凝土,同时采用特殊防腐蚀措施。预埋件暴露在空气中的表面应进行防腐处理。防腐蚀材料的施工符合GB 50212和GB/T 50046规定。

3.2.2 GB 50212相关要求

GB 50212中关于建筑防腐蚀工程的施工规范,涉及到了钢材、混凝土木材3种主要基材。其中关于混凝土表面规定养护的基层表面不得有白色析出,经过养护的找平层表面不得出现裂纹、脱皮、麻面、起砂、空鼓等缺陷。粗糙度要求大于等于 $30\text{ }\mu\text{m}$ 。基层混凝土应养护到期,在深度20 mm的深度层内,含水率不应大于6%;当设计对湿度有特殊要求时,应按设计要求进行。规范中也规定了聚脲和涂料类的施工要求。

3.2.3 GB/T 50046相关要求

GB/T 50046是工业建筑防腐蚀标准,涉及到了混凝土结构、钢结构、钢混组合、砌体、桩基础等多种基

表1 混凝土塔筒及防护相关标准规范
Table 1 Standards and Specifications Related to Concrete Tower and Concrete Protection

分类	标准规范号	标准规范名称
混塔设计规范	IEC 61400-6-2020	Wind Energy Generation Systems - Part 6: Tower and Foundation Design Requirements
	DNVGL-ST-0126	Support Structures for Wind Turbines
	GB 50010—2020	混凝土结构设计规范
	GB/T 19072—2022	风力发电机组 塔架
	GB 50135—2019	高耸结构设计标准
	JGJ 369—2016	预应力混凝土结构设计规范
	NB/T 10907—2021	风电机组混凝土—钢混合塔筒设计规范
	NB/T 10908—2021	风电机组混凝土—钢混合塔筒施工规范
	T/CEC 5007—2018	风力发电机组预应力现浇式混凝土塔筒技术规范
	T/CEC 5008—2018	风力发电机组预应力装配式混凝土塔筒技术规范
混凝土防护涂装 相关标准规范	JTS/T 209—2020	水运工程结构防腐蚀施工规范
	Q/CR 9207—2017	铁路混凝土工程施工技术规程
	GB/T 50046—2018	工业建筑防腐蚀设计标准
	GB/T 50224—2018	建筑防腐蚀工程施工质量验收标准
	GB/T 50476—2019	混凝土结构耐久性设计标准
	GB 50212—2014	建筑防腐蚀工程施工规范
	DG/TJ 08-504—2014	外墙涂料工程应用技术规程
	GB/T 35490—2017	预应力钢管混凝土管防腐蚀技术
	NB/T 20133.6—2012	压水堆核电厂设施设备防护涂层规范 第6部分:涂装作业
	JG/T 335—2011	混凝土结构防护用成膜型涂料
	JG/T 210—2018	建筑内外墙用底漆
	JT/T 695—2007	混凝土桥梁结构表面涂层防腐技术条件
	JT/T 821—2011	混凝土桥梁结构表面用防腐涂料
	HG/T 5060—2016	液化天然气(LNG)储罐用防腐涂料

材。对于气态、液态、固态和海洋性大气环境下的腐蚀等级,作了微、弱、中到强4种等级划分。附录表C.0.3是关于混凝土和水泥砂浆表面防腐蚀配套的选用推荐,包括氯化橡胶涂层、氯磺化聚乙烯涂层、高氯化聚乙烯涂层、聚氯乙烯萤丹涂层、高氯化聚乙烯含氟萤丹涂层、聚氯乙烯含氟萤丹涂层、聚氨酯涂层、丙烯酸聚氨酯涂层、环氧涂层、丙烯酸环氧涂层、醇酸涂层、丙烯酸涂层、普通内外墙涂层。不过,这些推荐涂层是在套钢结构的涂层设计,存在一定问题,比如醇酸涂层在碱性混凝土表面是不适合的,萤丹类也主要是针对于钢结构的一种特殊防锈颜填料。

3.2.4 NB/T 10907和NB/T 10908相关要求

NB/T 10907中关于防腐蚀性能,要求“海上风电机组混凝土-钢混合塔筒混凝土段应采用高性能混凝土。混凝土材料的选取应主要考虑强度、弹性模量、疲劳性能及耐久性、防腐蚀性能,并应符合现行行业标准《水运工程混凝土结构设计规范》JTS151、《水运工

程结构防腐蚀施工规范》JT/S 209和《水运工程结构耐久性设计标准》JTS 153的规定。”

NB/T 10908中规定了“预制塔筒防腐蚀材料应具有良好的附着性、耐腐蚀性及耐候性。具有良好的附着性、耐腐蚀性及耐候性……防腐蚀施工应符合现行国家标准《建筑防腐蚀工程规范》GB 50212的有关规定。”

3.2.5 NB/T 10626相关要求

NB/T 10626—2022《海上风电场工程防腐蚀设计规范》,中间涉及到的混凝土结构防腐的内容,也主要是引用了JTS-153的内容。

标准中规定了3个涂层类型:(1)环氧树脂封闭涂料、环氧中间漆,面漆品种有乙烯树脂、丙烯酸、氯化橡胶、聚氨酯、氟碳和聚硅氧烷;(2)环氧树脂封闭涂料和环氧树脂涂料;(3)丙烯酸树脂封闭涂料、丙烯酸或氯化橡胶面漆。3种涂层体系均没有规定涂层厚度。硅烷浸渍也引用了JTS-153和JTS/T 209的有关内容,液体硅烷喷涂量不少于400 mL/m²;膏体硅烷喷涂量

不少于300 mL/m²。

3.2.6 JTS/T 153和JTS/T 209相关要求

JTS/T 153是水运工程方面的设计标准,JTS/T 209是水运工程方面的防腐蚀施工规范,基于大量的实验数据和工程实践总结,这两个标准规范是对于混凝土防护内容最全面的最具参考价值防腐蚀规范标准。

JTS/T 153中对于混凝土结构分列了淡水、海水、冻融和化学腐蚀4类环境。淡水环境分为水上区、水位变动区和水下区;海水环境分为大气区、浪溅区、水位变动区和水下区。这里的淡水腐蚀环境水上区部位,海水的大气区部位,其防护设计方案可以作为混凝土塔筒防护的参考。混凝土结构的附加防腐,分为表干区和表湿区。表干区指的是大气和水上区;表湿区指的是浪溅区及平均水位以上的水位变动区。设计保护年限为分以20 a为界,分为20 a以下和20 a以上。设计保护在20 a以上的需要涂层钢筋,外加电流阴极保护,以及与涂层、硅烷浸渍等进行联合保护。但是这个标准也有明显不合理的地方,就是对于没有中间漆的情况下,要求氯化橡胶面漆,丙烯酸面漆的干膜厚度达到200 μm、320 μm和450 μm,这两个产品,实际施工干膜厚度大约在30~50 μm,200 μm即需要4~6遍,而且这是高VOC涂料产品,高膜厚会导致大量气泡截在涂膜中。涂层耐老化要求方面(这个通常针对于面漆更明显),1 000 h和2 000 h对于氯化橡胶和丙烯酸面漆来说,是有很大的技术挑战的,不太现实。

混凝土结构采用硅烷浸渍(异辛基三乙氧基膏状或液体硅烷)保护可以达到15~20 a的设计保护年限,与涂层联合保护可以达到20 a以上的保护寿命。JTS/T 209的制定,取代了原先的JTJ 275—2000中关于混凝土结构和JTJ 153-3—2007中钢结构的相关内容。混凝土结构表面涂层以及硅烷的性能,要求按JTS/T 153执行。

3.2.7 JT/T 695和JT/T 821

JT/T 695—2007《混凝土桥梁结构表面防腐蚀涂层技术》,对于大气腐蚀环境种类和环境分成4种,弱腐蚀、中腐蚀和工业酸雨大气的强腐蚀,以及海洋大气等氯离子的强腐蚀。相对湿度是重要的参考值,见表2。

涂层设计寿命分为10 a和20 a。推荐的方案有水性丙烯酸体系,溶剂型丙烯酸体系和溶剂型环氧/丙烯酸聚氨酯/氟碳面漆体系。其中需要商榷的是,为了保证防护效果,对于水性丙烯酸和溶剂型丙烯酸涂料与氯化橡胶涂料,采用的方法就是堆积膜厚,从10 a期的100 μm,到20 a期的180 μm,事实上此类产品的体积固体分很低,需要3~5遍才能达到规定膜厚,并容易引起涂膜中气孔缺陷,这些方案笔者并不推荐。建议可以减薄面涂膜厚至50~80 μm,然后增加中间漆1~2道。

表2 大气腐蚀环境种类和环境特征

Table 2 Atmospheric Corrosivity Categories and Environmental Characteristics

腐蚀类型		腐蚀特征	
等级	名称	相对湿度 (年平均)/%	大气环境
I	弱腐蚀	<65	乡村、城市或工业大气
		60~75	乡村大气或城市大气
II	中腐蚀	60~75	乡村大气或城市大气
		>75	工业大气
III-1	强腐蚀	>75	工业大气、 特别是酸雨大气
III-2	强腐蚀	—	海洋大气、 除冰盐或高盐土环境

JT/T 821—2011《混凝土结构表面用防腐蚀涂料》,分为4个部分:(1)溶剂型涂料;(2)湿表面涂料;(3)柔性涂料;(4)水性涂料。涂层体系参照按JT/T 695。

溶剂型涂料产品分为封闭底漆、中间漆和面漆。环氧封闭底漆和环氧云铁中间漆分为普通型和高固体分型,面漆分为丙烯酸聚氨酯面漆和氟碳面漆。其中氟碳面漆又分为优等品(含氟量≥24%)和一等品(含氟量≥22%)。

湿表面涂料,主要针对于潮湿混凝土表面的涂装,其关键技术点在于潮湿表面容忍性环氧封闭底漆,中间漆采用的是快干环氧云铁中间漆,面漆是丙烯酸聚氨酯面漆聚天门冬氨酸酯聚脲涂料,总干膜厚度在400 μm左右。湿表面附着力要求≥2.5 MPa。

针对易出现裂缝的混凝土结构,采用柔性涂料体系。对于环氧封闭底漆不作特殊要求。柔性环氧或聚氨酯中间漆,要求拉伸强度≥8 MPa,拉断伸长率≥60%。柔性聚氨酯面漆拉伸强度≥10 MPa,拉断伸长率≥150%;柔性氟碳面漆拉伸强度≥10 MPa,拉断伸长率≥100%。涂层体系的裂缝追随性≥1 mm。

水性涂料体系,采用水性丙烯酸封闭底漆和水性环氧封闭底漆;采用水性丙烯酸中间漆与水性氟碳面漆配套,有点不太合理;最好采用水性环氧中间漆。水性氟碳涂料,分为含氟丙烯酸(氟树脂含量≥6%),FEVE水性氟碳涂料(氟树脂含量≥16%),PVDF水性氟碳涂料(氟树脂含量≥18%)。该标准水性氟碳涂料的采用,在当时是超前,有些技术最近几年才开始成熟化,但并没获得普遍应用。

3.2.8 HG/T 5060相关要求

HG/T 5060规定了关于液化天然气(LNG)储罐的涂层体系和涂料产品技术要求,作为混凝土结构防护的一个细分领域,具有重要参考意义。混凝土结构其

防护年限设计为普通型小于15 a和长效型大于等于15 a两个级别。普通型采用环氧/聚氨酯体系,包括水性涂料体系,总干膜厚度在180 μm,白色面漆耐人工老化1 000 h失光、变色和粉化等小于等于2级。长效型采用环氧/聚氨酯、环氧/氟碳和聚硅氧烷体系,总干膜厚度要求在260 μm,白色面漆耐人工老化3 000 h失光、变色和粉化等小于等于2级。

4 混凝土塔筒防护涂层设计

4.1 腐蚀环境

混凝土的腐蚀因素除了外力因素,主要是自然环境中的碳化、工业环境下的硫化、氯离子环境、微生物腐蚀等,以及其他化学物质的侵蚀,相对湿度的影响等。参考GB/T 50046《工业建筑防腐蚀设计标准》、JT/T 695《混凝土桥梁结构表面防腐蚀涂层技术》中相关内容,对于混凝土塔筒可以分为4个腐蚀等级。通常空气中二氧化碳的浓度为0.03%,因此混凝土的碳化,即混凝土的中性化是一直存在的,相对湿度是其主要影响因素,见表3。

4.2 涂层体系推荐

表3 混凝土塔筒腐蚀等级

Table 3 Corrosivity Categories of Concrete Tower

腐蚀类型		腐蚀特征	
等级	名称	相对湿度 (年平均)/%	大气环境
I	微腐蚀	<60	乡村大气环境
II	弱腐蚀	60~75	氯离子浓度大于1 mg/m ²
III	中腐蚀	>75	氯离子浓度小于1 mg/m ² 工业大气环境、城市环境
IV	强腐蚀	>75	海洋大气、盐湖环境 工业酸雨大气环境

设计年限以20 a为主,丙烯酸面漆的耐候性相对丙烯酸聚氨酯面漆要弱,仅用于微腐蚀和弱腐蚀环境,在中等腐蚀环境和较强紫外线下,20 a使用寿命是不现实的。混凝土塔筒是密实性塔筒,通常情况下无需腻子层。硅烷浸渍也可以所有腐蚀下取代封闭底漆,后续与有机涂层配套使用,可增强其抗离子渗透性。推荐的防护涂层体系见表4,相应的技术要求见表5、表6。

表4 不同腐蚀环境下的推荐防护涂层体系

Table 4 Recommended Protective Coatings System for Different Corrosive Environments

腐蚀环境		涂层			推荐膜厚/μm
等级	名称	类型	方案1	方案2	
I	微腐蚀	封闭底漆	丙烯酸封闭底漆	环氧封闭底漆	≤50
		面漆	丙烯酸面漆	丙烯酸聚氨酯面漆	50
II	弱腐蚀	封闭底漆	丙烯酸封闭底漆	环氧封闭底漆	≤50
		中间漆	丙烯酸中间漆	环氧中间漆	75
		面漆	丙烯酸面漆	丙烯酸聚氨酯面漆	50
III	中腐蚀	封闭底漆	环氧封闭底漆	聚脲封闭底漆	≤50
		中间漆	环氧中间漆	—	120
		面漆	丙烯酸聚氨酯面漆	聚天门冬氨酸酯	60
IV	强腐蚀	封闭底漆	环氧封闭底漆		≤50
		中间漆	环氧云铁中间漆		200
		面漆	丙烯酸聚氨酯/氟碳/聚天门冬氨酸酯		80

表5 封闭底漆技术要求

Table 5 Technical Requirements of Sealer Coatings

性能指标项目	产品指标	参照标准
耐碱性(48 h)	无异常	GB/T 9265—2009
耐水性(96 h)	无异常	GB/T 1733—1993
抗泛碱性(72 h)	无异常	JG/T 210—2018 6.14
与下道涂层的适应性	正常	JG/T 210—2018 6.16

5 涂装质量控制

5.1 混凝土底材

需要涂装防护的混凝土龄期不少于28 d,养护后的基层表面,不得有白色析出物。采用钢模板浇筑混

凝土选用脱模剂不应污染基层。混凝土基层密实,不能有裂纹、脱皮、麻面、起砂、空鼓等现象。强度应经过检测并符合设计要求,不得有水渗漏、不均匀沉陷。面缺陷须用无溶剂砂浆进行修补。

5.2 含水率

混凝土含水率是防护涂装的必检项目。基层混凝土应养护到期,在深度20 mm的厚度层内,含水率应小于6%;当设计对含水率有特殊要求时,比如潮湿表面,应按设计要求进行,封闭底漆须适应该种情况并且保证涂层附着力。

混凝土含水量测定仪通过非破坏性测量电阻抗来检测和评估混凝土结构内的水分状况。可以采用混

表6 涂层体系技术要求

Table 6 Technical Requirements of Coatings System

性能指标项目	产品指标	参照标准
耐碱性(720 h)	无异常	GB/T 9265—2009 JTS 153—2015附录F
耐水性(168 h)	无异常	GB/T 1733—1993
耐人工气候老化性	丙烯酸聚氨酯面漆1 000 h;聚天门冬氨酸酯涂料2 000 h;氟碳面漆3 000 h;涂膜无起泡、脱落和粉化等现象,保光率≥80%	GB/T 1865—2009
抗氯离子渗透性/[mg·(cm ² ·d) ⁻¹]	≤1.5×10 ⁻³	JTS 153—2015附录F
附着力/MPa	环氧体系≥5 丙烯酸体系≥1.5	JTS 153—2015附录F GB/T 5216—2006

凝土含水量测定仪测量实际含水量。ASTM D4263薄膜测试法,取10 μm厚,45 cm×45 cm透明聚乙烯薄膜平放在混凝土表面,用胶带纸密封四边。16 h后,薄膜下出现水珠或混凝土表面变黑,说明混凝土过湿,不宜涂装。

5.3 表面处理

油脂、化学品污染物须用洗涤剂和机械方式处理表面。采用动力工具打磨后,基层表面应无水泥渣和疏松的附着物。采用喷射清理或高压射流后,基层表面应形成均匀的粗糙面;动力工具打磨后表面平整并有一定粗糙度。符合涂装的粗糙度须达到ICRI技术指导310.2中的CSP2或CSP3。当表面不平整时,宜采用细砂混凝土、树脂砂浆或聚合物水泥砂浆进行修补。

5.4 膜厚控制

混凝土结构表面的涂膜厚度控制与钢材表面有所不同,常用的干膜测厚仪并不能起到作用,需要采

用混凝土专用超声波测厚仪。除非混凝土表面非常平整,湿膜测厚仪并不能有效地进行涂膜厚度的测量。

可以采用单位面积定量控制的方法,计算好整个构件的面积,按实际耗量,计算出实际需要的涂料用量,施工时保证足够的涂料用于每一个构件。

试板法也是较为简单易行的方法,即在喷涂施工时,选取构件的典型位置,用胶带贴上若干钢质试板,喷涂完毕后,在试板上测量干膜厚度,即可知道实际喷涂的涂膜厚度。在除去试板后,打磨周围涂膜到坡状过渡层(5~10 cm),然后补涂到规定的厚度。

5.5 质量控制点

5.5.1 混凝土基底

混凝土在涂装前,需要进行基底清理和数据测量,主要是含水率的测量,表面油污和表面粗糙度等。要求见表7。

表7 混凝土塔筒基底要求

Table 7 Preparation Requirements of Concrete Tower Substrate

性能要求	测试方法	一般腐蚀环境	严重腐蚀环境
表面粗糙度	芯片目测比较	CSP2/CSP3	CSP3/CSP4
表面清洁度	目测	无明显灰尘	
油污	滴水法	0°接触角	
含水率	ASTM D4263薄膜法	没有可见湿气	
含水率/%	仪器测量	<6	
结构缺陷	目测	无裂纹、脱皮、麻面、起砂、空鼓等	

5.5.2 施工环境控制

在施工过程中,现场质检工程师将检测涂装现场

温度、湿度等环境条件,符合如下要求并做好相应记录,见表8和表9。

表8 打磨或喷射清理作业环境控制

Table 8 Micro Climate Control during Grinding or Blasting Cleaning

项目	控制要求	检测方法
相对湿度/%	≤85	干湿球温度计测量再查表换算,或直接用仪器测量相对湿度
表面温度/°C	≥3(空气露点温度)	温度测量仪
空气露点/°C	≤表面温度3	露点测试仪或由空气温度和空气相对湿度查表求出

表9 喷漆作业环境控制
Table 9 Micro Climate Control during Coatings Application

项目	控制要求	检测方法
环境温度/°C	5~40(以产品说明书为准)	温度计测量
空气相对湿度/%	涂装房内≤85	相对湿度仪、干湿湿度表
底材温度/°C 露点温度/°C	空气露点温度 3<T≤40	温度仪、露点测试仪

注：喷涂时如温度、湿度不满足环境要求，可使用加热干燥机、鼓风机、通风机等达到环境要求。

5.5.3 涂层质量检验

混凝土塔筒涂层最终的涂层质量检验表见表10。附着其他行业的混凝土结构一般要求大于等于1.5 MPa，混凝土塔筒因为采用高性能密实型混凝土，采用环氧/聚氨酯体系时，实际测试数据在10 MPa左右，因此在项目验收上，规定了与钢结构相同的指标≥5 MPa。

表10 涂层质量
Table 10 Coatings Quality Inspection Requirements

质量控制点	检查方式及使用工具	质量要求
每一涂层	目测	干燥固化状态、表面状态、表面污染
干膜厚度	超声波测厚仪	两个90%，或按规定
附着力	拉开法	5 MPa，或混凝土内聚力破坏
面漆外观	目测	均匀平整，无漏涂、针孔、气泡、裂纹等缺陷，颜色与色卡一致，光泽符合要求

6 结 语

混凝土塔筒，是风力发电的新兴结构形式，对于混凝土塔筒表面的防护涂料与涂装，是近年来的新课题。目前还没有专门的标准规范，各厂家采用的涂料体系也不尽相同。参考桥梁、码头、工业建筑和LNG等不同行业的混凝土表面防护要求，混凝土塔筒的表面防护，须从腐蚀环境、基底材要求、涂料产品技术要求、现场涂装质量控制等多方面全过程来考虑，以适应满足混凝土塔筒的安全防护要求。

中国涂料
CHINA COATINGS



可逆热致变色光热超疏水涂层的 制备及其抗冰性能的研究

程崇志, 杨海涛, 梁红波, 刘书君, 杨云岚, 胡欣怡
(南昌航空大学材料科学与工程学院, 江西南昌 330063)

摘要: 以脂肪族聚氨酯、丙烯酸异冰片酯混合物为胶黏剂, 气相二氧化硅为疏水剂, 可逆热致变色微胶囊为光热试剂, 制备了一系列可逆热致变色超疏水涂层。实验表明, 热致变色光热超疏水涂层水接触角达 168° , 由于微胶囊的引入, 涂层具有高温脱色、低温黑色的特性, 可以智能控制涂层的温度, 同时也具备抗冰性能, 较空白铝片可延迟结冰长达485 s, 在近红外(808 nm)光辐照下70 s内融冰, 为拓展超疏水涂层的智能化和多功能化应用提供了切实的方法。

关键词: UV固化涂料; 超疏水涂层; 热致变色; 抗冰

中图分类号: TQ630.7⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2023)12-0038-09

DOI:10.13531/j.cnki.china.coatings.2023.12.006

Preparation of Reversible Thermochromic Photothermal Superhydrophobic Coatings and Their Anti-icing Properties

CHENG Chong-zhi, YANG Hai-tao, LIANG Hong-bo, LIU Shu-jun, YANG Yun-lan, HU Xin-yi
(School of Materials Science and Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, Jiangxi, China)

Abstract: A series of reversible thermochromic superhydrophobic coatings were developed using a mixture of aliphatic polyurethane and acrylate isobornyl ester as an adhesive, fumed silica as a hydrophobic agent, and reversible thermochromic microcapsules as a photothermal reagent. These coatings exhibit a water contact angle of 168° , indicating exceptional super-hydrophobicity. The incorporation of microcapsules endows the coatings with unique high-temperature discoloration and low-temperature blackening characteristics, enabling intelligent temperature control. Additionally, the coatings demonstrate significant anti-icing properties, prolonging ice formation by up to 485 seconds compared to an untreated aluminum sheet. When exposed to near-infrared light (808 nm), ice on the coatings surface melts within 70 seconds. This rapid melting underlines the potential of these coatings to enhance the intelligence and multifunctionality of superhydrophobic surfaces.

Key words: UV-curable coatings, superhydrophobic coatings, thermochromic, anti-icing

0 前言

结冰是自然界中低温下常见的一种自然现象, 白雪皑皑、银装素裹的大自然如此多娇, 但覆冰的危害

也随之而来, 农业^[1]、交通^[2]、电力^[3]、航空航天^[4]等领域受覆冰的危害由来已久。目前主流的除冰方法分为主动法和被动法。主动法多借用外力, 如机械除冰、热力

收稿日期: 2023-11-20

作者简介: 程崇志(1998-), 男, 江西南昌人。硕士研究生在读, 主要从事超疏水抗冰材料研究。

基金项目: 国家自然科学基金(52063022); 江西省自然科学基金(20232BAB214029); 江西省金属材料微观结构控制重点实验室开放基金(EJ202201353); 复旦大学高分子分子工程国家重点实验室开放基金(K2024-31)。

融冰等,见效快但持续时间短,能耗大且适用范围有限。被动法则是设计微纳米结构的疏水涂层以延长结冰时间,优点是持续时间长、适用范围大,但涂层表面一旦被破坏就易丧失疏冰性能。超疏水表面的定义接触角 $>150^\circ$ 、滚动角 $<10^\circ$,制备超疏水涂层需要微纳米结构和低表面能物质^[5]。超疏水涂层由于其独特的润湿性,在自清洁^[6]、油水分离^[7]、抗冰^[8]、防腐蚀^[9]等领域均有应用。超疏水涂层的抗冰性能来源于微纳米结构可以液体接触涂层时在表面捕捉一层空气气垫,从而降低液滴与涂层间的传热效率,延长结冰时间;而低表面能物质则提供涂层高润湿性,液滴在细微外力下可以从涂层表面滑落,减少液滴在涂层的停留时间和空间。

超疏水涂层具有很强的可设计性,根据加入的填料不同可以实现不同的功能,为实现超疏水涂层的抗冰能力,引入导电材料^[10],可以电热除冰;而加入光热材料^[11],涂层能更好地利用大自然的力量太阳光除冰,光热除冰从节约能耗角度出发要优于电热除冰。为实现超疏水涂层的高效除冰,吸收或转换太阳光能力更优异的黑色系光热试剂成为研究热点,如碳纳米管^[12-16]、石墨烯^[17-18]、炭黑^[19]、纳米四氧化三铁^[20]等,但超疏水涂层不仅会在低温环境下使用,为满足超疏水涂层的适用于更宽广的外界环境,涂层的智能化问题也亟待解决。Wang^[21]等利用聚偏二氟乙烯-六氟丙烯[P(VdF-HFP)]优异的太阳反射能力和疏水性制得底层多孔膜(PM),和基于热致变色微胶囊混合丙烯酸树脂所制得的顶层涂层(TMHC)共同制备了热致变色超疏水涂层(TARCC),涂层可自主调节对太阳光的反射率,高温下变得透明,PM/TMHC的总太阳反射率为91.25%;低温下显现玫瑰花色,PM/TMHC的太阳反射率降低到72.71%。Cheng^[22]等则是选用4种变色微胶囊混合硅酸盐水泥、高含氢硅油和纳米二氧化硅制备了一系列颜色各异的热致变色超疏水涂层,但也未对这类热致变色涂层在低温环境的抗冰做深入研究,本文受其启发,进一步探究热致变色超疏水涂层在抗冰领域的潜能,选用UV固化树脂和变色微胶囊和纳

米二氧化硅成功制得一系列热致变色超疏水涂层,并表征了其各项性能。

本研究选用低温黑色,高温脱色的微胶囊^[23]作为超疏水抗冰涂层的光热试剂,微胶囊本身不同于无机填料,树脂对其具有天然的包容性,无需改性就可以很好地适配树脂。选用UV固化树脂制备涂层也是因为UV固化的节能、高效;而选用喷涂法则是因为适用场景广,且适配UV固化的便捷。本研究设计并制备了一系列的涂层,从UV固化树脂与单体的比例、二氧化硅的质量分数、微胶囊的使用含量以及与常见光热试剂碳纳米管的性能比较,成功制备了可逆热致变色光热超疏水涂层,具有良好的延迟结冰和除冰性能,也实现了涂层的智能化,为超疏水抗冰材料的多功能化和智能化自主化提供了研究思路。

1 实验部分

1.1 实验原料与设备

脂肪族聚氨酯,沙多玛;丙烯酸异冰片酯,麦克林;气相二氧化硅,R812S,德固赛;热致变色微胶囊,Chameleon TP-Black 31,深圳市幻彩变色科技有限公司;多壁碳纳米管,深圳穗衡石墨烯科技有限公司;无水乙醇,西陇化工股份有限公司;乙酸乙酯,分析纯,西陇化工股份有限公司;光引发剂1173,分析纯,天津久日新材料股份有限公司。

1.2 可逆热致变色光热超疏水涂层的制备

1.2.1 光固化涂层的制备

用400目砂纸打磨3 cm $\times$ 3 cm的铝片,然后使用脱脂棉蘸取无水乙醇清晰打磨过的铝片,室温晾干备用。将脂肪族聚氨酯(PUA)与丙烯酸冰片酯(IBOA)按一定质量比混合(具体配方参照表1),加入4 mL乙酸乙酯,搅拌3 min,超声分散10 min,然后加入3%(质量分数,后同)的光引发剂1173,喷涂在预处理的铝片上,再将喷涂片移至固化盒内,通N₂ 3 min,紫外灯下固化8 min。分别制得树脂与单体不同比例的光固化透明涂层。

表1 光固化涂层的配方
Table 1 Formulation of Light-curing Coatings

配方名称	m (脂肪族聚氨酯)/g	m (丙烯酸异冰片酯)/g	V (乙酸乙酯)/mL	w (1173)/%
PUA-IBOA-10:0	2	0	4	3
PUA-IBOA-8:2	1.6	0.4	4	3
PUA-IBOA-6:4	1.2	0.8	4	3
PUA-IBOA-4:6	0.8	1.2	4	3
PUA-IBOA-2:8	0.4	1.6	4	3
PUA-IBOA-0:10	0	2	4	3

1.2.2 超疏水涂层的制备

在1.2.1的制备方案中选取光固化涂层综合性能最好的树脂与单体的比例的基础之上,在树脂与单体的混合液中分别加入一定质量分数(具体配方参照表

2)的气相二氧化硅、10 mL乙酸乙酯,搅拌3 min,超声30 min滴加3%的光引发剂1173,搅拌均匀后喷涂在打磨过的铝片上,将喷涂片移至固化盒内,通N₂ 3 min,紫外灯固化10 min。制得一系列超疏水涂层。

表2 超疏水涂层配方

Table 2 Formulation of Superhydrophobic Coatings

配方名称	<i>m</i> (脂肪族聚氨酯)/g	<i>m</i> (丙烯酸异冰片酯)/g	<i>m</i> (气相二氧化硅)/g	<i>V</i> (乙酸乙酯)/mL	<i>w</i> (1173)/%
SiO ₂ -5%	1.368	0.912	0.12	10	3
SiO ₂ -10%	1.296	0.864	0.24	10	3
SiO ₂ -15%	1.224	0.816	0.36	10	3
SiO ₂ -20%	1.152	0.768	0.48	10	3
SiO ₂ -25%	1.08	0.72	0.6	10	3
SiO ₂ -30%	1.008	0.672	0.72	10	3

1.2.3 光热超疏水涂层的制备

在1.2.2的二氧化硅含量确定的基础上,在树脂与二氧化硅的混合液中分别加入微胶囊或碳纳米管(具体配方参照表3),重复1.2.2的喷涂与固化步骤,制得一系列光热超疏水涂层(Superhydrophobic coating,以下简称SHC)和作为空白对照的仅含有热致变色微胶

囊(thermochromic microcapsules,以下简称TP)的涂层SHC-1、仅含有二氧化硅填料的涂层SHC-2、含有二氧化硅和CNT作为传统光热超疏水涂层对照的SHC-3,而SHC-4到SHC-8的配方为含有相同二氧化硅和不同含量TP的热致变色光热超疏水涂层。

表3 光热超疏水涂层配方

Table 3 Formulation of Photothermal Superhydrophobic Coatings

配方名称	<i>m</i> (脂肪族聚氨酯)/g	<i>m</i> (丙烯酸异冰片酯)/g	<i>m</i> (气相二氧化硅)/g	<i>m</i> (TP)/g	<i>m</i> (CNT)/g	<i>V</i> (乙酸乙酯)/mL	<i>w</i> (1173)/%
SHC-1	1.08	0.72	0	0.1	0	10	3
SHC-2	1.08	0.72	0.6	0	0	10	3
SHC-3	1.08	0.72	0.6	0	0.1	10	3
SHC-4	1.08	0.72	0.6	0.1	0	10	3
SHC-5	1.08	0.72	0.6	0.2	0	10	3
SHC-6	1.08	0.72	0.6	0.3	0	10	3
SHC-7	1.08	0.72	0.6	0.4	0	10	3
SHC-8	1.08	0.72	0.6	0.5	0	10	3

1.3 表征与测试

取一定量脂肪族聚氨酯丙烯酸酯和丙烯酸酯异冰片酯及少量光引发剂1173混合物为固化前试样,光固化后刮取适量成膜物为固化后试样,均采用溴化钾压片法制样,测试的波长范围为400~4 000 cm⁻¹,扫描次数为32次,分辨率为4 cm⁻¹。

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, TESCAN MIRA LMS, 捷克)对普通的树脂涂层与超疏水涂层及微胶囊进行表面形貌的表征,其中微胶囊提前分散在乙酸乙酯中,稀释1 000倍。

采用光学接触角测量仪(JC2000C1, 上海中晨)对涂层进行水静态接触角和滚动角测试,测试水滴约

为5 μL,测试3个点取平均值。

采用近红外激光仪和红外热成像仪测试涂层的光热性能。在室温下采用近红外激光对涂层表面进行照射,测试时,辐照功率2 W、辐照距离30 cm。

采用紫外可见近红外分光光度计测试涂层在室温和40 °C定温下的200~2 500 nm波段的反射率,测试热致变色微胶囊在涂层中对该波段的反射性能。

在自制冷冻箱(-10 °C)内模拟低温环境下的结冰过程,以水滴完全结冰为结冰终点,冰滴完全融化为除冰终点。采用近红外激光仪(2 W、30 cm)和红外热成像仪测试涂层的光热除冰性能。采用微控摄像头连接电脑实时记录样品的结冰过程和光热除冰过程。

实验测试用仪器如表4所示。

表4 实验仪器明细表
Table 4 Detailed List of Experimental Instruments

实验仪器名称	型号	生产厂家
傅里叶红外光谱仪	VERTEX70	德国Bruker
光学接触角测量仪	JC2000C1	上海中晨科技有限公司
场发射扫描电子显微镜	TESCAN MIRA LMS	捷克泰斯肯有限公司
808 nm近红外激光器	AC90	宏蓝光电科技有限公司
紫外可见近红外分光光度计	UV-3600/UV-3600i Plus	日本株式会社岛津制造所
口袋式热像仪	FOTRIC	飞础科智慧科技有限公司
喷枪	W-77	吉由有限公司
微控摄像头	X3	ONTOP-X3

2 结果与讨论

2.1 光固化树脂与单体比例对涂层性能的影响

为提升涂层整体性能,对光固化树脂及单体比例进行复配,为后续超疏水涂层制备提供依据。如表5所示,随着单体比例的增加,涂层的接触角先增大后减小,这是因为丙烯酸异冰片酯的结构中含有疏水的侧基,但单体含量过多也会因为其侧基比例增多而使涂层刚性过大而难以成膜,从而降低了涂层的附着力和铅笔硬度。故综合涂层的性能,后续超疏水涂层制备选择树脂和单体质量比为6:4。

表5 光固化涂层性能汇总
Table 5 Summary of the Performance of Light-curing Coatings

配方名称	接触角/(°)	附着力/级	铅笔硬度
PUA-IBOA-10:0	67±1	0	5H
PUA-IBOA-8:2	70±1	0	5H
PUA-IBOA-6:4	100±2	0	4H
PUA-IBOA-4:6	94±1	0	3H
PUA-IBOA-2:8	77±1	3	HB
PUA-IBOA-0:10	95±1	5	5B

2.2 树脂固化前后的表征

取树脂和单体的混合液和刮取固化后的树脂,利用溴化钾压片法制样。在365 nm紫外灯照射下,光引发剂1173裂解产生自由基,进而进攻树脂与单体的双键上 α 氢,使其发生链式反应,分子量增大,在双键转化极限后,自由基淬灭,树脂固化完成,表现为涂层表面不发黏。如图1所示,810 cm^{-1} 处的碳碳双键特征吸收峰在固化后减弱,说明树脂内的双键含量下降,说明树脂与单体在6:4的质量比例下可以固化,为后续复合涂层的光固化制备提供了理论基础。

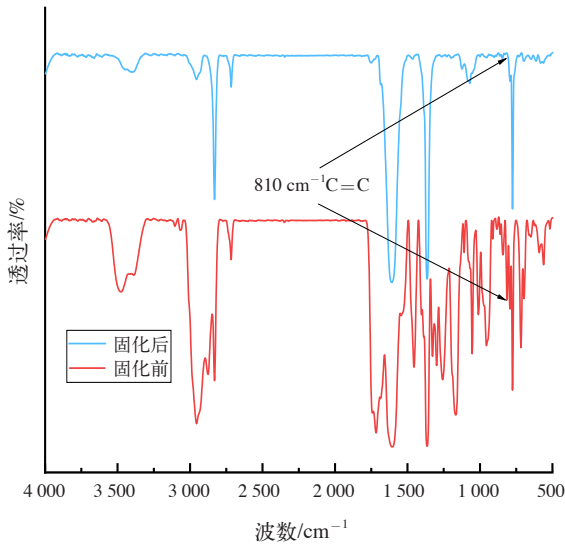


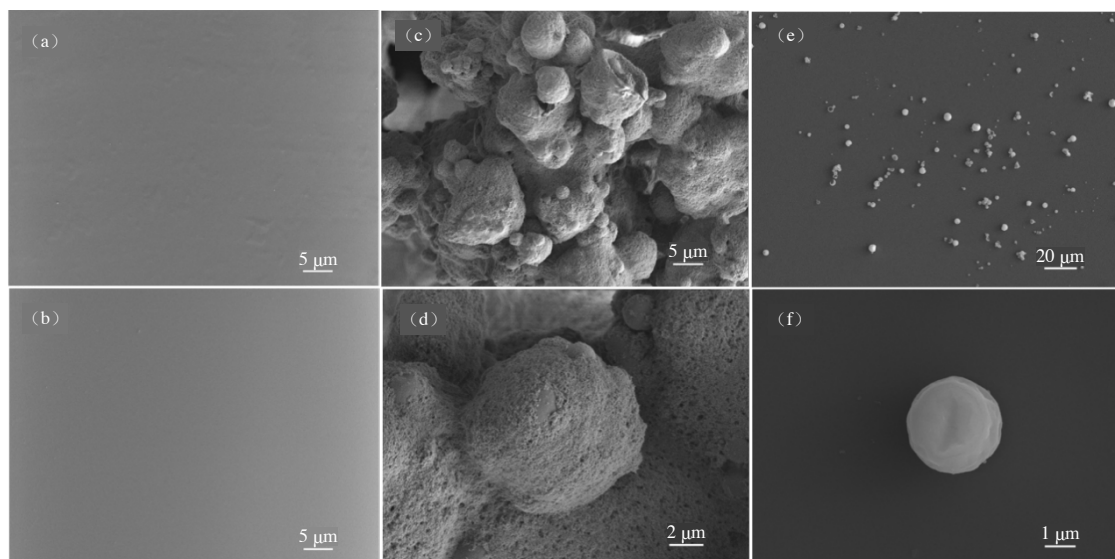
图1 树脂单体混合物固化前后红外图
Fig. 1 Infrared Image of the Resin Monomer Mixture before and after Curing

2.3 涂层和微胶囊的形貌表征

微胶囊提前稀释1 000倍,溶剂为乙酸乙酯。如图2所示,质量比6:4的涂层较纯树脂涂层的表面更平整光滑,因为单体的增强了涂层的刚性,延展更好;热致变色超疏水涂层表面的微米级微胶囊上附着了大量的纳米二氧化硅,构成了超疏水表面特有的微纳结构。

2.4 TP的变色机理及过程

如图3(a)中,TP的芯材是由显色剂2-苯氨基-3-甲基-6-二丁氨基荧烷(ODB2),溶剂硬脂酸甲酯,着色剂2'-(二苄基氨基)-6'-(二乙氨基)荧烷(Green DCF)组成,其中ODB2受热后内酯化,颜色由黑变白,冷却结晶生成自由羧基,颜色由白变黑。图3(b)中TP放在白纸放置在50 °C加热台上,10 s开始褪色,此时温度近32 °C,继续升温逐渐脱色;25 s时移开加热台,



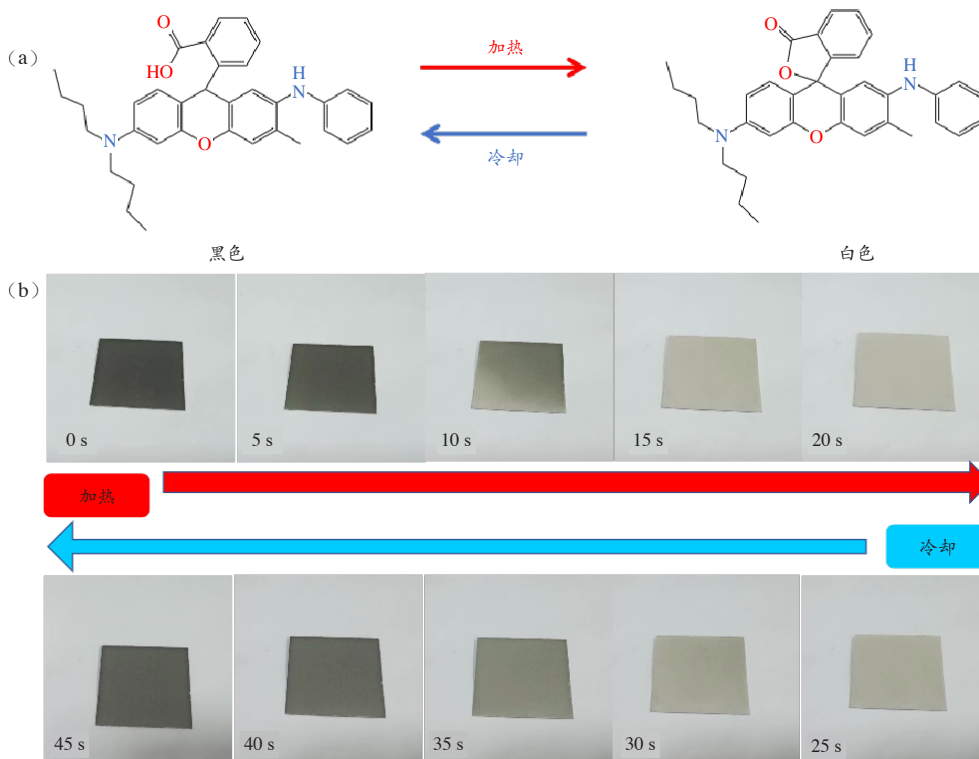
(a)纯树脂涂层;(b)PUA-IBOA-6:4涂层;(c)、(d)热致变色超疏水涂层SHC-6;(e)、(f)微胶囊结构

图2 不同涂层扫描电镜图

Fig. 2 Scanning Electron Microscopy of Different Coatings

温度开始下降,35 s时涂层开始变黑,45 s内基本恢复黑色。TP具有十分灵敏的热致变色性能,可以实现温

变极限颜色变化,测试试样为SCH-6。



(a)TP的变色机理;(b)TP的变色过程

图3 TP的变色机理和变色过程

Fig. 3 Discoloration Mechanism and Process of TP

2.5 二氧化硅含量对涂层接触角的影响

在树脂与单体质量比6:4的基础上,加入树脂与

单体总质量的5%、10%、15%、20%、25%、30%质量分数的气相二氧化硅,制备了一系列的涂层,如图4所

示。随着二氧化硅的含量的增加,涂层的静态接触角增大,这是由于气相二氧化硅是疏水剂,含量越高,涂层整体的疏水性越强,且气相二氧化硅是纳米颗粒,但易团聚,故可以同时构建微米、纳米结构,满足了制备超疏水表面的两大条件。但当二氧化硅质量分数为30%时,涂层表面出现大量二氧化硅颗粒团聚物,且对于接触角的提升较小,考虑到后续还需引入微胶囊,故选取质量分数25%的二氧化硅为后续光热超疏水涂层的基础参数。

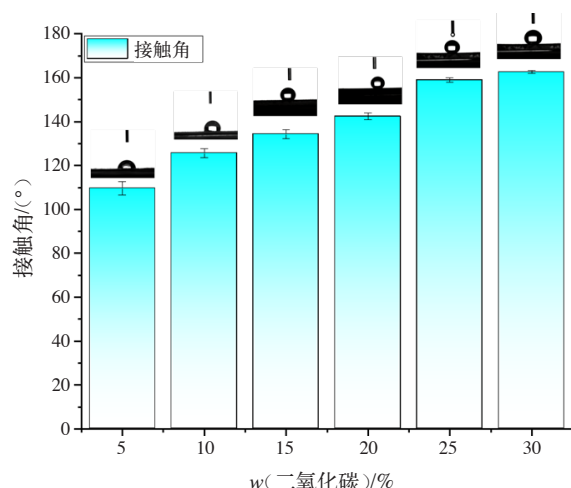


图4 不同质量分数二氧化硅涂层的接触角图
Fig. 4 Contact Angle of Silica Coatings with Different Mass Fractions

2.6 微胶囊含量对涂层的润湿性和光热性能影响

如图5所示,随着微胶囊含量的提升,涂层的接触角先增大后减小,这是由于TP本身是微米级填料,有助于在涂层表面形成微纳结构,提升涂层的润湿性。但TP并不是疏水材料,过多的TP也会屏蔽了二氧化硅的疏水性,从而导致涂层整体的润湿性下降。

如图6所示,涂层的光热性能先增强后减弱,这是因为填料逐渐增多,溶剂不足以充分分散,喷涂液分散不佳,导致过多的微胶囊并未完全喷涂在基材上,而作为胶黏剂的光固化树脂也不能完全链接填料,故涂层的润湿性和光热性能都随微胶囊的含量在达到最佳的配比后的递增而出现下降,有明显的边际效应。

2.7 光热试剂对涂层光热效果的影响

常见的光热超疏水涂层选用的光热试剂大多为纳米碳纳米管,因纳米碳纳米管具有优异的光热效果和机械强度,可以增强涂层整体的强度。如图7所示,碳纳米管超疏水涂层可以在短时间内升温至100 °C以上,而热致变色超疏水涂层在60 °C就基本稳定,曲线趋于平稳,这是因为微胶囊脱色,涂层对近红外光的反射率提升。虽然微胶囊吸热能力较碳纳米管会差

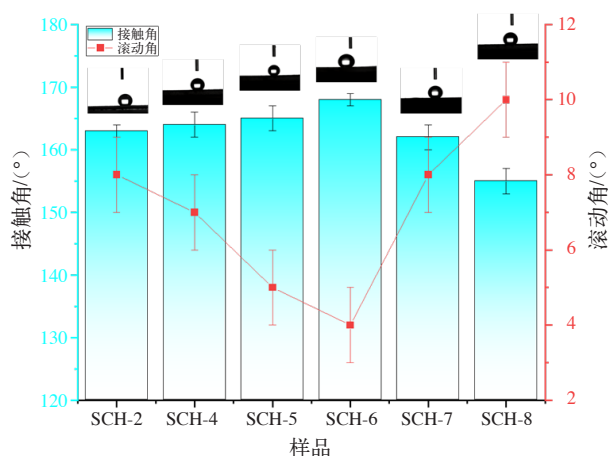


图5 不同含量热致变色微胶囊(TP)涂层接触角、滚动角图

Fig. 5 Contact Angles of Thermochromic Microcapsules (TP) Coatings with Different Contents, Scrolling Angle Plots

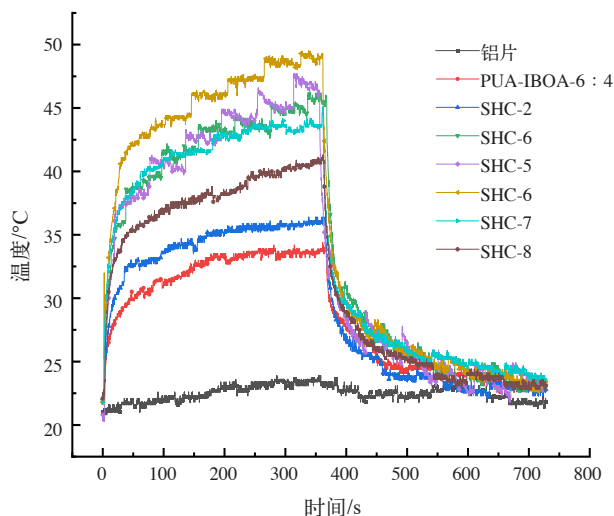


图6 铝片与不同光热超疏水涂层的光热效果图
Fig. 6 Photothermal Renderings of Aluminum Sheets and Different Photothermal Superhydrophobic Coatings

一些,但抗冰涂层不仅会在低温环境下存在,在炎炎夏日,过高的温度可能会引起所涂覆物件的温度过高而导致安全事故,造成财产损失,故选用既拥有一定吸热性能又拥有明显温度极限的光热试剂来自我调节涂层的温度是可行的解决办法。

2.8 光热试剂对涂层反射率的影响

如图8所示,碳纳米管超疏水涂层(SCH-3)在200~2 500 nm全程反射率低,说明其吸光能力极强,对应的吸热能力也是极强。仅含有二氧化硅的超疏水涂层(SCH-2)在200~750 nm范围内反射率最高,因为TP的黑色遮盖了二氧化硅的白色,故其他含有二氧化硅和TP的光热超疏水涂层反射率在这一波段较低,

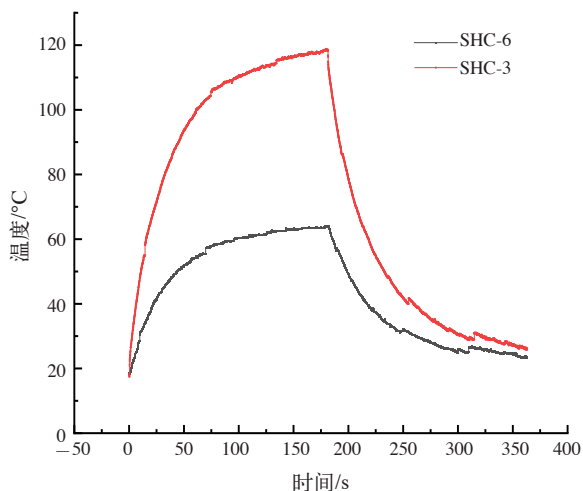


图7 不同光热试剂的超疏水热涂层的光热效果图
Fig. 7 Photothermal Renderings of Superhydrophobic Thermal Coatings with Different Photothermal Reagents

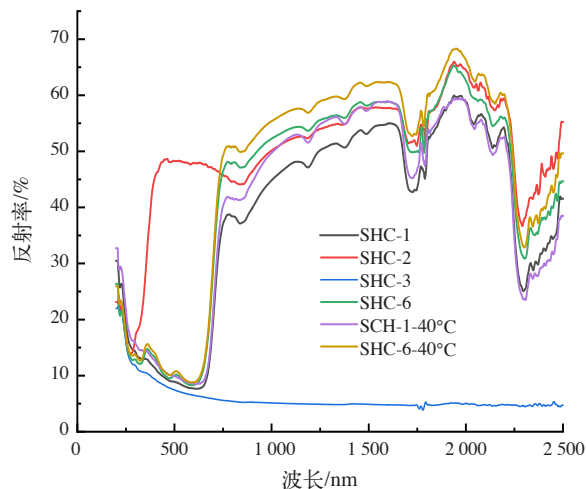


图8 不同光热涂层在200~2 500 nm波长范围的反射率图
Fig. 8 Reflectance of Different Photothermal Coatings in the Wavelength Range of 200~2 500 nm

而恒温40 °C下的TP涂层SCH-1-40°C和SCH-6-40°C均较对应室温的涂层SCH-1和SCH-6反射率有所升高,因为升温后微胶囊脱色,涂层整体显现白色,从而提升了涂层的反射率。

2.9 超疏水与TP对涂层的抗冰效果影响

如图9所示,二氧化硅超疏水涂层较铝片延长结冰时间365 s,而热致变色超疏水涂层较二氧化硅超疏

水涂层延长结冰120 s。超疏水涂层延长结冰能力与其表面特殊的微纳结构有关,因为微纳结构可以在水滴接触涂层表面时捕获一层空气气垫,从而降低了涂层表面与水滴间的热传导效率,使得超疏水表面可以有效延长水滴的结冰时间。由于黑色的微胶囊可以吸收外界环境的太阳光,结合超疏水特色的表面,使得热致变色超疏水涂层具有更好的延冰效果。

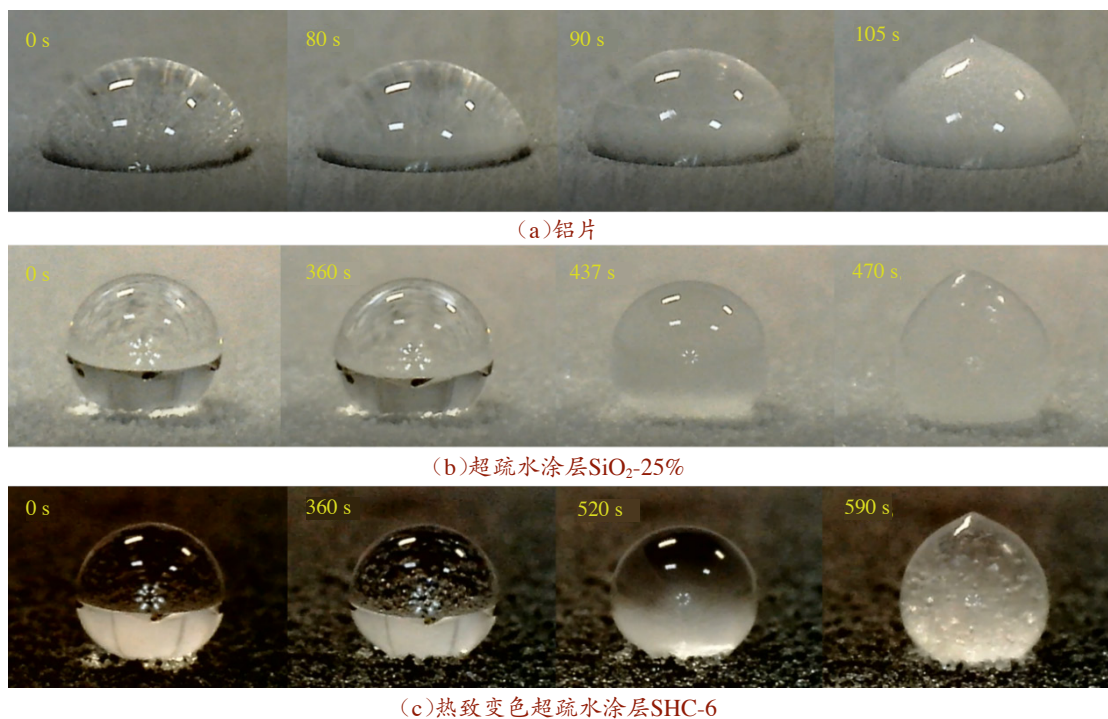


图9 不同表面结冰测试过程
Fig. 9 Icing Test Process of Different Surfaces

如图10所示,热致变色超疏水涂层融冰最快,仅用70 s冰球完全融化且融化后的水滴仍可以保持球形,说明涂层的超疏水性能优异,这归因于微胶囊和

二氧化硅共同构建的微纳米结构稳定,气相二氧化硅的疏水性稳定。

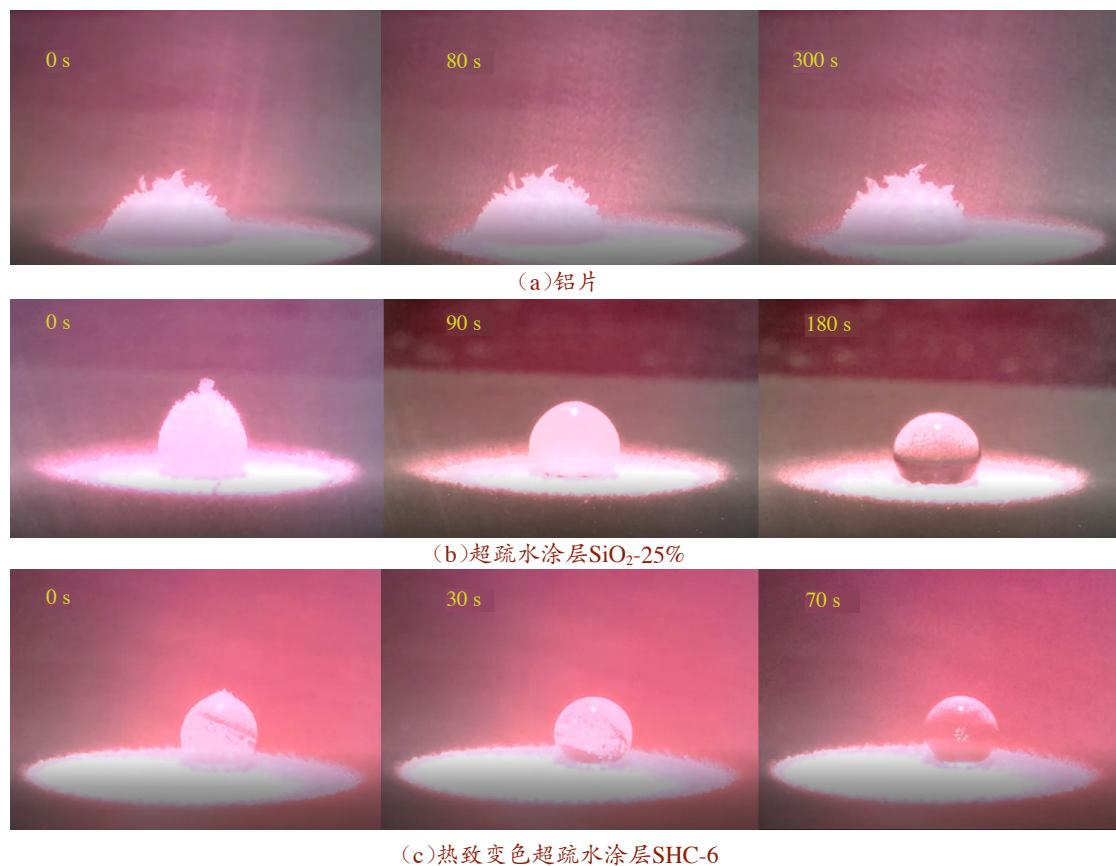


图10 不同表面融冰测试过程

Fig. 10 Ice-melting Test Process of Different Surfaces

3 结 语

本课题研究了光固化树脂与单体不同比例和不同质量分数的二氧化硅对涂层的润湿性等性能的影响,树脂与单体的质量比为6:4、二氧化硅质量分数为25%时涂层水接触角 160° ;研究了添加不同质量的微胶囊对热致变色超疏水涂层的光热性能和润湿性的影响,由于过多TP阻碍了喷涂液分散效果,在TP添加量为0.3 g时,涂层光热性能最佳且水接触角为 168° 、滚动角为 2° ,热致变色超疏水涂层较铝片延长结冰485 s,且可以在808 nm激光辐照下70 s内除冰,拓宽了超疏水抗冰涂层可选择的光热试剂种类,为超疏水涂层抗冰的智能化和自主化提供了可行思路。同时,温敏变色光热试剂展现出极大的应用潜力,尤其是在高效节能的超疏水抗冰技术领域。其独特的自适应调节功能不仅提高了防冰效率,还为环境友好和能源节约的新型材料开发铺平了道路,在航空、建筑和极端环境工程等行业展现广泛的应用前景。

参考文献

- [1] QIU X P, YANG X T, FANG Y P, et al. Impacts of Snow Disaster on Rural Livelihoods in Southern Tibet-Qinghai Plateau[J]. International Journal of Disaster Risk Reduction, 2018, 31: 143-152
- [2] KRAVANJA G, GODEC R F, ROZMAN M, et al. Biomimetic Superhydrophobic Concrete with Enhanced Anticorrosive, Freeze Thaw, and Deicing Resistance[J]. Advanced Engineering Materials, 2022, 24(7): 2101445
- [3] LI Y, MA W, KWON Y S, et al. Solar Deicing Nanocoatings Adaptive to Overhead Power Lines[J]. Advanced Functional Materials, 2022, 32(25): 2113297
- [4] ZENG D, LI Y, HUAN D J, et al. Robust Epoxy-Modified Superhydrophobic Coating for Aircraft Anti-Icing Systems[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 628: 127377
- [5] HOODA A, GOYAT M S, PANDEY J K, et al. A Review

- on Fundamentals, Constraints and Fabrication Techniques of Superhydrophobic Coatings[J]. Progress in Organic Coatings,2020,142:105557
- [6] YUAN W Z, LIAO Z X, HE K, et al. An Experimental Investigation on Condensation-Induced Self-Cleaning of Dust on Superhydrophobic Surface[J]. Applied Surface Science,2021,566:150702
- [7] LIN B, CHEN J, LI Z T, et al. Superhydrophobic Modification of Polyurethane Sponge for the Oil-Water Separation[J]. Surface and Coatings Technology,2019,359:216-226
- [8] ZHANG F, XU D, ZHANG D W, et al. A Durable and Photothermal Superhydrophobic Coating with Entwined CNTs-SiO₂ Hybrids for Anti-Icing Applications[J]. Chemical Engineering Journal,2021,423:130238
- [9] LI X W, YAN J Y, YU T, et al. Versatile Nonfluorinated Superhydrophobic Coating with Self-Cleaning, Anti-Fouling, Anti-Corrosion and Mechanical Stability[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2022,642:128701
- [10] ZHAO Z H, CHEN H W, ZHU Y T, et al. A Robust Superhydrophobic Anti-Icing/De-Icing Composite Coating with Electrothermal and Auxiliary Photothermal Performances[J]. Composites Science and Technology,2022,227:109578
- [11] JIANG G, CHEN L, ZHANG S D, et al. Superhydrophobic SiC/CNTs Coatings with Photothermal Deicing and Passive Anti-Icing Properties[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2018,10(42):36 505-36 511
- [12] XUE C H, DU M M, GUO X J, et al. Fabrication of Superhydrophobic Photothermal Conversion Fabric via Layer-by-Layer Assembly of Carbon Nanotubes[J]. Cellulose,2021,28:5 107-5 121
- [13] QIAN H J, ZHU M L, SONG H, et al. Anti-Scaling of Superhydrophobic Poly (Vinylidene Fluoride) Composite Coating: Tackling Effect of Carbon Nanotubes[J]. Progress in Organic Coatings,2020,142:105566
- [14] SU X J, LI H Q, LAI X J, et al. Vacuum-Assisted Layer-by-Layer Superhydrophobic Carbon Nanotube Films with Electrothermal and Photothermal Effects for Deicing and Controllable Manipulation[J]. Journal of Materials Chemistry A,2018,6(35):16 910-16 919
- [15] ALDERETE B, MACLUCAS T, ESPIN D, et al. Near Superhydrophobic Carbon Nanotube Coatings Obtained via Electrophoretic Deposition on Low-Alloy Steels[J]. Advanced Engineering Materials,2021,23(5):2001448
- [16] MA Y Q, ZHANG J X, ZHU G N, et al. Robust Photothermal Self-Healing Superhydrophobic Coating Based on Carbon Nanosphere/Carbon Nanotube Composite [J]. Materials & Design,2022,221(2):110897
- [17] TIAN Y, XU Y C, ZHU Z T, et al. Hierarchical Micro/Nano/Porous Structure PVDF/Hydrophobic GO Photothermal Membrane with Highly Efficient Anti-Icing/De-Icing Performance[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022,651:129586
- [18] WANG L, LI J X, CHEN Z C, et al. Porous Graphene-Based Photothermal Superhydrophobic Surface for Robust Anti-Icing and Efficient De-Icing[J]. Advanced Materials Interfaces,2022,9(35):2201758
- [19] Wang B, Yu P, Yang Q, et al. Upcycling of Biomass Waste into Photothermal Superhydrophobic Coating for Efficient Anti-Icing and Deicing[J]. Materials Today Physics,2022,24:100683
- [20] XIAO X, WEI X P, WEI J, et al. Multifunctional Fe₃O₄-Based Photothermal Superhydrophobic Composite Coating for Efficient Anti-Icing/Deicing[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells,2023,256:112313
- [21] WANG J, XIE M, AN Y Z, et al. All-Season Thermal Regulation with Thermochromic Temperature-Adaptive Radiative Cooling Coatings[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells,2022,246:111883
- [22] CHENG H J, WANG F J, LIU H J, et al. Fabrication and Properties of Thermochromic Superhydrophobic Coatings[J]. Advanced Engineering Materials,2022, 24(1):2100647
- [23] LIU H J, JIANG T, WANG F J, et al. Thermochromic Superhydrophobic Coatings for Building Energy Conservation[J]. Energy and Buildings,2021,251:111374

柔性杂化陶瓷涂料的 研制及其性能研究

周 敏, 陈钊聪, 吴 磊
(南京长江涂料有限公司, 南京 210047)

摘要: 以聚碳酸酯二醇和 γ -异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷为原料, 制备了具有良好硅烷相容性与贮存稳定性的活性增韧聚合物 ZG2, 并将其应用于陶瓷涂料的柔性改性。实验结果显示, 聚碳酸酯基增韧聚合物 ZG2 的掺杂, 一方面可以包埋涂料中的活性硅醇, 延长涂料的贮存周期; 另一方面可以充当涂层中的柔性缓冲区, 改善因收缩应力而产生的涂层开裂、附着力低等问题。此外, ZG2 还可以参与陶瓷涂料的交联进程, 提升涂层的腐蚀介质屏蔽性。当 ZG2 的掺杂质量分数为 9% 时, 所得改性杂化陶瓷涂料的贮存稳定性、热稳定性、机械强度及综合防护性能最优, 具备市场化推广潜力。

关键词: 硅氧烷; 柔性陶瓷涂料; 增韧改性

中图分类号: TQ630.7⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2023)12-0047-07

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2023.12.007

Preparation and Properties of Flexible Hybrid Ceramic Coatings

ZHOU Min, CHEN Zhao-cong, WU Lei
(Nanjing Changjiang Paint Co., Ltd., Nanjing 210047, Jiangsu, China)

Abstract: Toughened polymers ZG2 with good coatings compatibility and storage stability was synthesized with polycarbonate glycol and γ -IPTs as raw materials. Then it was added to the ceramic coatings to enhance its toughness. The experimental results indicate that the addition of ZG2 can embed active silanol groups and improve the stability of the coatings. ZG2 can also improve the toughness of coatings, avoid coatings cracking, and enhance the adhesion of coatings. In addition, ZG2 can also crosslink with ceramic coatings to improve their shielding properties. When the addition amount of ZG2 is 9% (wt), the comprehensive performance of the obtained ceramic coatings is optimal and has great potential for application.

Key words: siloxane, flexible ceramic coatings, toughening modification

0 前 言

随着现代建筑工业和轨道交通业的飞速发展, 地铁站、高铁站、机场等基础设施的不断兴建, 高性能金属装饰材料(如: 铝幕墙、金属壁板)的需求日益提高。

硅基陶瓷涂料凭借着阻燃、耐候、自清洁等良好的综合性能受到金属幕墙等涂装市场的广泛关注^[1-2]。

陶瓷涂料顾名思义即固化后具有“陶瓷”般质地的涂料。其起源于20世纪70年代的欧洲, 由溶胶-凝胶

收稿日期: 2023-12-16

作者简介: 周敏(1990—), 女(汉族), 甘肃白银人。工程师, 本科, 主要从事水性防腐涂料、无机防腐涂料的研究工作。

(Sol-Gel)技术获得。传统的陶瓷涂料以纳米无机化合物为主要成分,采用水或有机溶剂为分散介质,辅以微/纳米级金属氧化物及其他颜填料制备而成^[3]。21世纪以来,国内探索使用正硅酸乙酯、甲基三甲氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷、苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷等有机硅氧烷单体在酸性条件下水解缩合,再添加硅溶胶、颜填料、助剂的技术路径进行陶瓷涂料的合成^[4]。作为一种新型、功能型、环境友好型产品,陶瓷涂料具备硬度高、耐划伤、耐沾污、阻燃、耐候等诸多优势,但其缺陷也较为明显,主要有:(1)多组分包装,使用前各组分需经过严格的混合、熟化,混合熟化操作时间较长、工艺要求较高;(2)涂料的固化收缩比高,涂层韧性差。其中,陶瓷涂料固化过程中硅羟缩合产生的收缩内应力容易引起涂层的龟裂与脱落,这一缺陷极大地制约了该类涂层的应用与推广。

采用有机或有机-无机杂化粒子为增韧体对陶瓷涂料进行掺杂改性是拓展陶瓷涂料应用的重要手段之一^[5-7]。该策略不仅可以系统性地解决陶瓷涂层存在的柔韧性问题,还可以改善其与基材、有机涂层等的匹配性,是陶瓷涂料重要的发展分支。在纳米陶瓷涂料的柔性改性研究中,陈子辉^[8-9]等系统地解决了有机硅陶瓷涂层的低温深度固化问题、有机硅陶瓷涂层在不同基材上线性伸缩膨胀率匹配问题,并开发出了商品化的涂料产品,获得了极大的成功。本文借鉴其提出的柔性纳米粒子增韧改性思路,以聚碳酸酯二醇和 γ -异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷为原料制备柔性增韧单元,并将其用于陶瓷涂料的改性,获得了一种具备一定贮存稳定性、单组分包装、免熟化的柔性陶瓷涂料。通过对比增韧聚合物结构、添加量对涂层韧性、防护性及涂料贮存稳定性的影响,探讨柔性陶瓷涂料性能调控的基本规律,为新型柔性陶瓷涂层的开发、改进提供一种新颖的策略。

1 实验部分

1.1 实验原料与设备

聚碳酸酯二醇500(M_n : 500, 羟值: 250 mg KOH/g)、聚碳酸酯二醇800(M_n : 800, 羟值: 150 mg KOH/g)、聚碳酸酯二醇1 000(M_n : 1 000, 羟值: 120 mg KOH/g),工业级,旭化成;3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷,工业级,凯茵化工;甲基三乙氧基硅烷(MTES)、正硅酸乙酯(TEOS),工业级,南京全希化工有限公司; γ -(2,3-环氧丙氧基)、丙基三甲氧基硅烷(KH-560),工业级,南京经天纬化工有限公司;乙酸,分析级,南化试剂;硅溶胶,工业级,山东百特新材料有限公司;分散剂、润湿剂,工业级,毕克化学;金红石型钛白粉,杜邦;晶须硅,上海汇精纳米材料科技有限

公司;去离子水。

增韧聚合物A(聚丙烯酸酯乳液,pH值5~6,不挥发物含量47%,羟基含量1.3%)、增韧聚合物B(聚丙烯酸酯二级分散体,pH值6~7,不挥发物含量45%,羟基含量4.2%),工业级,万华化学;增韧聚合物C(聚酯改性有机硅乳液,pH值7~9,不挥发物含量46%,羟基含量0.8%),工业级,上海博怀化工。

电热恒温鼓风干燥箱,DHG-9070A,上海索谱仪器有限公司;高速分散机,SFJ-400,上海现代环境工程技术有限公司;电子天平,上海精密科学仪器有限公司;涂膜冲击试验仪,BGD302,广州标格达实验室仪器用品有限公司;台式铅笔硬度计,BGD507,广州标格达实验室仪器用品有限公司。

1.2 涂料与涂层制备

1.2.1 增韧聚合物的制备

在干燥的三颈烧瓶中加入配方量的聚碳酸酯二醇、3-异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷和二丁基锡,升温至60℃,搅拌反应24 h。测试确认体系中—NCO含量小于0.1%即可停止反应,所得增韧聚合物分别命名为ZG1、ZG2和ZG3。具体物料配比见表1。

表1 增韧聚合物合成的物料配比
Table 1 Material Ratio for Preparing Toughened Polymers

序号	原材料	m/g		
		ZG1	ZG2	ZG3
1	聚碳酸酯二醇500	50.3	—	—
2	聚碳酸酯二醇800	—	62.9	—
3	聚碳酸酯二醇1000	—	—	68
4	3-异氰酸酯基三乙氧基硅烷	49.7	37.1	32
5	二月桂酸二丁基锡	0.05	0.05	0.05

1.2.2 柔性杂化陶瓷涂料的制备

在配漆釜中加入配方量的水、硅溶胶、分散剂、润湿剂、钛白粉和晶须硅,搅拌分散至无粉团、无结块,将浆料转入篮式砂磨机中研磨至浆料细度小于30 μm 。加入乙酸调节pH值至3~4,加入MTES、TEOS、KH-560,室温搅拌反应1 h。静置,待体系降回室温,加入聚碳酸酯基增韧聚合物(ZG-1、ZG-2、ZG-3),搅拌混合均匀。过滤,即可得到柔性杂化陶瓷涂料。依据添加的增韧聚合物的不同,将3组柔性杂化陶瓷涂料分别命名为TC-1、TC-2和TC-3。

此外,还制备了未进行增韧改性的空白组陶瓷涂料(命名为TC-0)以及使用商品化树脂进行增韧的对照组陶瓷涂料(分别命名为TC-A、TC-B和TC-C)。各涂料的具体配方如表2所示。

表2 柔性杂化陶瓷涂料的物料配方
Table 2 Material Formulation of Flexible Hybrid Ceramic Coatings

序号	原材料	m/g						
		TC-0	TC-A	TC-B	TC-C	TC-1	TC-2	TC-3
1	水	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
2	硅溶胶	15	15	15	15	15	15	15
3	分散剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
4	润湿剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
5	钛白粉	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
6	晶须硅	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
7	乙酸	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
8	甲基三乙氧基硅烷MTES	90	90	90	90	90	90	90
9	正硅酸乙酯TEOS	20	20	20	20	20	20	20
10	丙基三甲氧基硅烷KH-560	10	10	10	10	10	10	10
11	增韧聚合物A	—	30	—	—	—	—	—
12	增韧聚合物B	—	—	30	—	—	—	—
13	增韧聚合物C	—	—	—	30	—	—	—
14	增韧聚合物ZG1	—	—	—	—	15.5	—	—
15	增韧聚合物ZG2	—	—	—	—	—	15.5	—
16	增韧聚合物ZG3	—	—	—	—	—	—	15.5

1.2.3 涂层试板的制备

测试基材按YS/T 429.1—2000的规定选用规格尺寸为150 mm×70 mm×2 mm铝合金基材。施工前先进行打磨、脱脂、酸洗和铬化预处理。涂装前, 涂料先使用200目绢丝布进行过滤, 然后喷涂于基材表面。单次喷涂的干膜厚度为(30±5) μm, 先室温放置至涂层表干, 然后80 °C烘烤2 h, 最后于室温下养护7 d即可进行涂层性能测试。

1.3 涂料及涂层性能测试

贮存稳定性: 将0.5 L的样品装入0.6 L的塑料瓶中, 密封后放入(35±2) °C恒温干燥箱中, 一定时间后取出, 在(23±2) °C下放置3 h。打开容器, 用搅拌棒搅拌, 若搅拌后均匀无硬块, 则认定为“无异常”。

划格试验: 按GB/T 9286—98的规定进行, 划格间距为1 mm。

铅笔硬度: 按GB/T 6739—2006的规定进行, 铅笔为中华牌101绘图铅笔。

耐钢丝绒测试: 将涂层试板固定在底座上, 使用RHINO0000[#]钢丝绒在500 g负载下擦拭涂层试板直至涂层出现划痕或破损, 记录出现缺陷时的擦拭次数。

耐冲击性: 按GB/T 1732—1993的规定进行。

弯曲试验: 按GB/T 6742—2007的规定进行。

水煮后的附着力: 按GB/T 9286—1998的规定进行。水煮温度为90 °C, 水煮时间为1 h。水煮后取出试板, 在(23±2) °C下放置2 h, 然后按GB/T 9286—98的

规定进行划格试验。

耐盐酸性: 按GB/T 23443—2009的规定进行, HCl溶液浓度为5%, 测试时间为24 h。

耐湿热性: 按GB/T 1740—2007的规定进行。

耐骤冷性: 按GB/T 4564—2013的规定进行。热处理温度为400 °C, 热处理时间为24 h。

2 结果与讨论

2.1 增韧聚合物种类对涂料稳定性、涂层性能的影响

本文制备了基于聚碳酸酯衍生物(增韧聚合物ZG1、ZG2、ZG3)改性的柔性陶瓷涂料, 并对涂料的贮存稳定性、涂层的外观、抗冲击性、弯曲性、划格附着力、耐水煮性、铅笔硬度、耐磨(钢丝绒测试)性及耐湿热性进行了表征。同时, 对比测试了未增韧(TC-0)与采用水性聚丙烯酸酯树脂增韧(TC-A、TC-B)及水性聚酯改性有机硅树脂增韧(TC-C)的技术方案。测试结果如表3所示。

根据表3数据可知, 未进行增韧改性的对照组(TC-0)涂层硬度最高(6H)、耐磨性最好, 但韧性与附着力最差。TC-0通过醋酸催化下的水解缩合, 已形成了具备一定分子量的硅烷基预聚体产物, 该产物保有较多的活性硅醇单元。贮存实验显示, TC-0涂料在35 °C下的稳定贮存时间约为20~22 d。提高贮存时间, 涂料内的活性硅醇单元会缓慢缩合、交联进而使涂料出现增稠与结块, 最终失去应用性能。由于TC-0涂料

表3 增韧聚合物种类对涂层性能的影响

Table 3 Influence of Toughened Polymers on Coatings Performance

增韧聚合物种类	TC-0	TC-A	TC-B	TC-C	TC-1	TC-2	TC-3
贮存稳定性	35 d 涂料增稠	7 d 轻微结块	2 d 结块	1 d 结块	78 d 无异常	60 d 无异常	30 d 局部结块
涂层外观	边缘开裂	平整光滑	表面橘纹	表面橘纹	平整光滑	平整光滑	平整光滑
耐冲击性/(kg·cm)	10, 开裂	50	30	10, 开裂	30	50	50
弯曲试验/mm	10, 开裂	4	5	10	6	4	4
划格试验(铝板)/级	3	0	1	2	0	0	1
水煮后的划格试验/级	5	5	5	5	3	1	2
铅笔硬度	6H	4H	3H	4H	5H	4H	4H
耐钢丝绒测试/次	≥130	56	62	53	89	80	56
耐湿热性/h	400	300	210	180	650	1 000	500

内缺乏柔性应力缓存单元,加之溶胶-凝胶法水解生成的硅醇化合物在固化进程中收缩比高,因此涂层内应力大。这导致当涂层因外力、高温等产生缺陷时,内应力会加剧缺陷扩展,进而在宏观上表现为涂料的厚涂边缘在成膜过程中会出现开裂缺陷,涂层的抗弯曲性(10 mm开裂,见图1),抗冲击性(10 kg·cm开裂)、划格试验(铝板表面3级)和耐水煮后的附着力(5级,见图2)表现均较差。

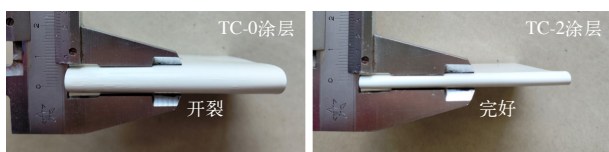


图1 TC-0涂层与TC-2涂层在弯曲试验后的试板照片
Fig. 1 Photos of Plates after Bending Test of TC-0 Coatings and TC-2 Coatings

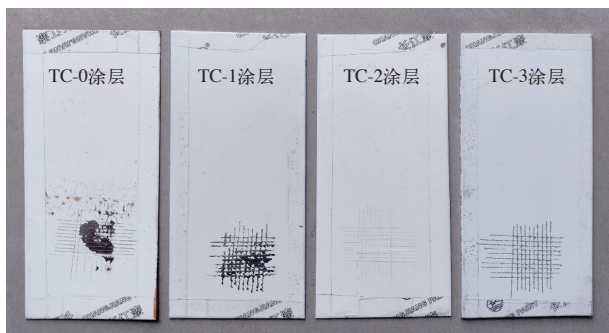


图2 TC-0、TC-1、TC-2和TC-3涂层水煮后进行划格试验的试板照片
Fig. 2 Photos of Plates in Scratch Adhesion Test of TC-0, TC-1, TC-2 and TC-3 Coatings after Boiling in Water

引入商品化的聚丙烯酸酯(TC-A、TC-B)或聚酯改性有机硅(TC-C)进行涂层增韧,均可以不同程度地改善涂膜的机械性能与附着力。其中,增韧树脂的

结构及pH值稳定性对改性产物的性能至关重要。当使用碱性或中性条件下稳定的商品化树脂进行陶瓷涂料(本文制备的陶瓷涂料为弱酸性)掺杂时,掺杂树脂的水包油胶束结构的稳定性会显著降低,严重的会出现聚合物析出、涂料返粗等问题。经测试筛选,增韧聚合物B(聚丙烯酸酯二级分散体,TC-B涂料)、增韧聚合物C(聚酯改性有机硅乳液,TC-C涂料)可以在弱酸性陶瓷涂料中短暂稳定,稳定期为1~2 d。继续延长贮存时间,涂料会因硅醇缩合及树脂聚集而出现返粗、结块(见图3)。相较TC-0,该方案获得的TC-B、TC-C涂层在韧性(弯曲试验分别为5 mm、10 mm)与附着力(分别为1级、2级)方面有所改进。与之相比,采用pH值5~6的聚丙烯酸酯乳液(TC-A)进行掺杂的涂料体系的综合稳定性会进一步提高,35℃下的贮存时间可延长至7 d(见图3)。同时,涂层可满足抗冲击50 kg·cm、抗弯曲4 mm、划格试验0级、铅笔硬度4H的技术要求。不足之处在于,涂层的耐水煮性(90℃、1 h)、耐湿热和耐钢丝绒磨损的表现较差。这可能源于聚丙烯酸乳液自身较低的玻璃化转变温度,及其不具备与陶瓷涂层反应的交联活性,这使得掺杂在涂层中的柔性缓冲单元在热环境下会丧失机械强度,并转变为腐蚀介质侵入的通道,进而导致防护性能降低。



图3 在(35±2)℃条件下TC-A(7 d)、TC-B(2 d)、TC-C(1 d)和TC-2(60 d)贮存后的涂料外观
Fig. 3 Coatings Appearance of TC-A (7 d), TC-B (2 d), TC-C (1 d) and TC-2 (60 d) after Storage at (35±2)℃

引入聚碳酸酯衍生物(增韧聚合物ZG1、ZG2、ZG3)改性的柔性陶瓷涂料表现出最优的贮存稳定性、涂层韧性(见图1)及防护效果。一方面,聚碳酸酯衍生物在陶瓷涂料系统中具备良好的相容性,可以在弱酸性环境下稳定分散;另一方面,本文设计的聚碳酸酯衍生物具备可参与涂层固化的“三乙氧基硅烷”结构,通过成膜阶段与硅醇进行缩合可以将柔性中心以化学键的方式接枝到Si—O—Si交联网络中(见图

4)。这一进程既提升了涂层的韧性,又不会因相分离为涂层引入新的缺陷结构,从而保证了涂层的耐水煮性与耐湿热性(见图2)。此外,TC-1、TC-2、TC-3涂料在35 °C下的贮存稳定性较TC-0有所提高(见图3),这可能是由于三乙氧基硅烷基聚碳酸酯衍生物包覆在硅醇等活性单元的表面,阻止了涂料相内硅醇的缩合进程,进而延长了涂料的贮存寿命。

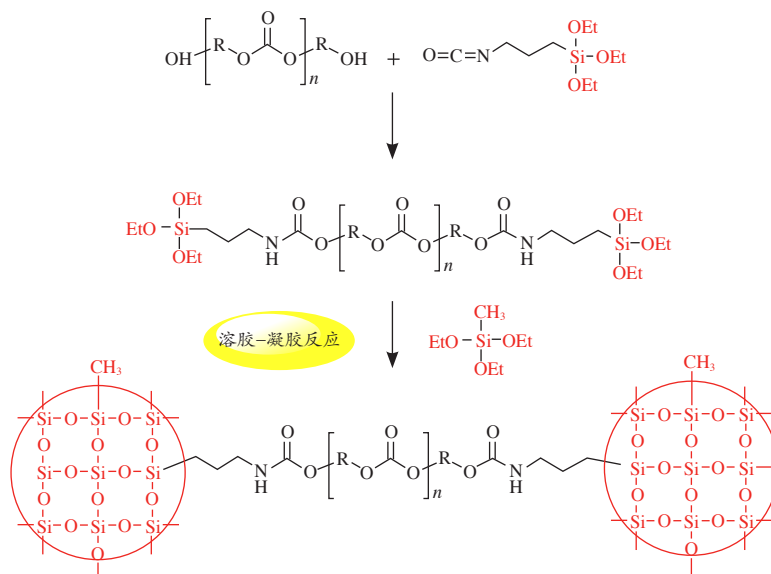


图4 聚碳酸酯基增韧聚合物的制备及其参与的溶胶-凝胶反应

Fig. 4 Preparation of Polycarbonate Toughening Polymer and Its Participation in Sol-gel Reaction

2.2 聚碳酸酯二醇的分子量对涂层性能的影响

制备增韧组分时,所用聚碳酸酯二醇分子量对杂化涂层的性能至关重要,选择合适分子量的聚碳酸酯二醇进行增韧聚合物设计可以能获得性能最佳的柔性陶瓷涂层。

通过表3测试结果可以发现,增韧聚合物中聚碳酸酯二醇的分子量与涂层机械性能的相关性最高。提

高聚碳酸酯二醇的分子量(由500提高至1 000),改性涂层的耐冲击性(由30 kg·cm提高至50 kg·cm)、抗弯曲性(由6 mm提高至4 mm)提高,硬度(由5H降至4H)、耐磨性(由89次降至56次)降低[见图5(a)]。这可能源于高分子量的聚碳酸酯二醇衍生物具备更好的柔韧性,可以为陶瓷涂层提供更大的柔性微区,增强涂层应对高低温、机械力形变的能力,改善了涂层韧性。

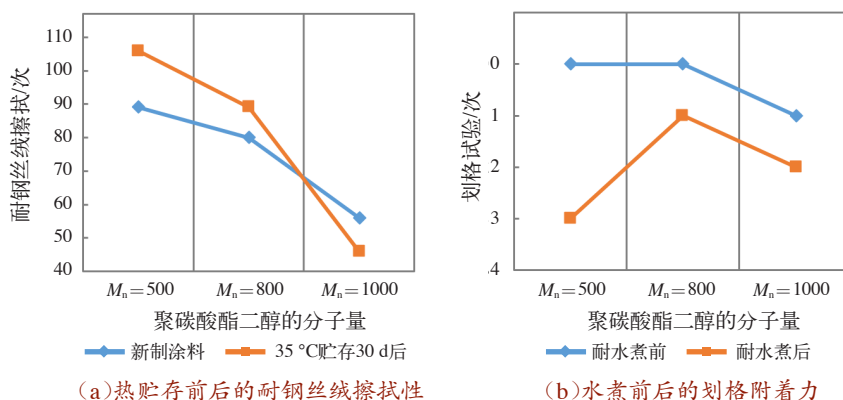


图5 聚碳酸酯二醇分子量对增韧改性涂层的热贮存前后的耐钢丝绒擦拭性和水煮前后的划格附着力的影响

Fig. 5 Influence of Polycarbonate Glycol Molecular Weight on the Resistance to Steel Velvet Wiping and Water Boiling of Toughened Modified Coatings

然而,聚碳酸酯二醇的分子量也并非越大越好。当增韧组分分子量过高时,聚合物与陶瓷涂料的相容性会降低,导致增韧微区在涂层内的分布不均,严重的甚至会出现相分离,进而破坏聚合物的增韧掺杂效果。通过耐水煮前后的附着力对比可以验证这一点[见图5(b)]。在聚碳酸酯二醇的分子量为500~800(TC-1、TC-2),提高增韧聚合物的分子量,涂层水煮前后的附着力均有提高(得益于涂层韧性的改善、内应力的释放)。然而当聚碳酸酯二醇的分子量增加至1 000时,增韧组分相容性降低,TC-3涂层成膜性下降,其水煮前后的附着力表现均不及TC-2。

通过TC-1、TC-2和TC-3涂料在35 °C贮存30 d前后的耐磨表现对改性陶瓷涂料的稳定性进行进一步的验证[见图5(a)]。其中,TC-1、TC-2稳定性高,虽然在贮存过程中发生了缓慢的聚合,但体系仍保持均

匀、稳定。同时,由于预聚体分子量提高,热贮存后所得涂层的初期(养护7 d后)耐磨性较热贮存前反而有所增强。与之相比,TC-3的贮存稳定性稍差,35 °C热贮存30 d后生产了相容性不佳、高分子量的预聚产物,团聚的出现破坏了涂层的正常成膜,导致涂层强度降低。

综合贮存、耐湿热、附着力及机械性能测试结果可以发现,以聚碳酸酯二醇800(M_n 为800)为原料制备的ZG2聚合物对陶瓷涂料的掺杂改性效果最好,各项性能表现较为平衡。

2.3 增韧聚合物添加量对涂层性能的影响

进一步,通过比较不同ZG2掺杂比例(3%~12%,质量分数,后同)下柔性陶瓷涂层的综合性能,探讨增韧聚合物添加量对涂层性能的影响,实验结果列于表4。

表4 增韧聚合物ZG2添加量对涂层性能的影响

Table 4 Influence of the Addition Amount of ZG2 on Coatings Properties

$w(\text{ZG2})/\%$	3	6	9	12
贮存稳定性	47 d, 轻微增稠	60 d, 无异常	60 d, 无异常	54 d, 轻微增稠
涂层外观	平整光滑	平整光滑	平整光滑	平整光滑
耐冲击性/($\text{kg} \cdot \text{cm}$)	10开裂	20	50	50
弯曲试验/mm	10开裂	8	4	4
划格试验/级	铝板	1	0	1
	环氧涂层表面	4	2	1
	水煮后	3	2	1
铅笔硬度	5H	5H	4H	2H
耐钢丝绒测试/次	126	108	80	78
耐5%盐酸(24 h)	开裂	出现小裂纹	无异常	无异常
耐湿热性/h	400	720	1 000	800
耐骤冷试验(400 °C、24 h)	开裂、脱落	无异常	无异常	黄变, 局部掉粉

表4测试结果显示,随着增韧聚合物ZG2掺杂量的提高(由3%提升至12%),改性陶瓷涂层的硬度(由5H降至2H)、耐磨性(由126次降至78次)逐渐降低,涂膜的耐冲击性(由10 $\text{kg} \cdot \text{cm}$ 提高至50 $\text{kg} \cdot \text{cm}$,见图6)、耐酸性、附着力(环氧涂层表面由4级提高至1级)、耐水煮性(由3级提高至1级)显著提高。其中,涂料的

贮存稳定性和涂层的耐湿热性呈现先增强后降低的趋势。高添加量下(12%ZG2)贮存稳定性的降低可能源于增韧组分自身的聚集,导致其对活性硅醇的包埋、稳定效应下降。高添加量下(12%ZG2)耐湿热性的降低则可能源自高改性比例下涂层交联密度的下降,影响了涂层的介质屏蔽性能。

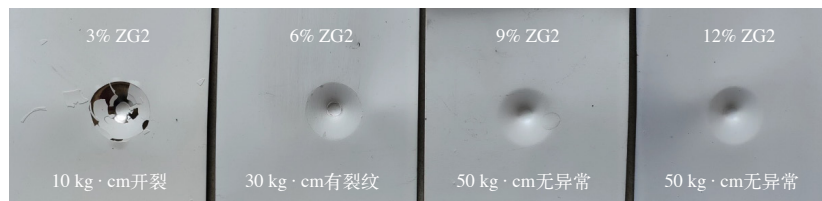


图6 不同聚碳酸酯增韧聚合物ZG2添加量下改性陶瓷涂层的耐冲击测试试板照片

Fig. 6 Photos of Plates in Impact Resistance Test of Modified Ceramic Coatings with Different Amounts of ZG2

此外,阻燃性、耐热性作为陶瓷涂层的差异化特性也会受到增韧改性比例的影响。当增韧改性比例较低时(3%ZG2),环境温度剧烈变化产生的形变应力极易导致涂层出现开裂与剥落;当增韧改性比例过高时(12%ZG2),增韧聚合物的大量分解会引起涂层粉化,同样会降低涂层的热防护性能。测试结果表明,当ZG2添加质量分数为6%~9%时,涂层可以通过400℃下的耐高温、耐骤冷测试,同时可以满足公共场所的阻燃装饰要求(耐灼烧无异常,见图7)。

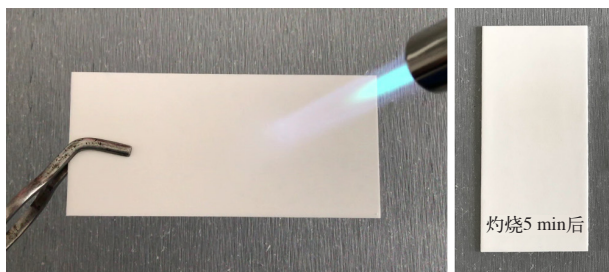


图7 TC-2(9%ZG2)试板进行耐灼烧试验的照片
Fig. 7 Burning Resistance Test of the TC-2 Coatings (9% ZG2)

综合涂料的贮存稳定性、热稳定性、机械性能及防护性能测试结果,当ZG2添加质量分数为9%时,改性杂化陶瓷涂料的硬度与韧性达到一个较好的平衡,综合性能表现最优。

3 结 语

硅基陶瓷涂料因其化学结构稳定,具备阻燃、耐候、自清洁等诸多差异化特性,在建筑幕墙、轨道交通、化工、能源、家电等涂装领域具有巨大的发展潜力。采用聚合物对陶瓷涂料进行掺杂改性,提升涂层韧性、改善涂层与基材或有机涂层的匹配性,是陶瓷涂料重要的发展方向。然而,当前的柔性杂化陶瓷涂料方案还存在诸多弊端,其中最为突出的就是增韧策略与涂料本体的配适性问题。如果增韧组分选择不当,其加入极易破坏涂料的稳定性,严重的会造成涂层光泽降低、缺陷增多、涂料贮存期缩短等问题。为克服这一弊端,本文自主设计并合成了具备交联活性的聚碳酸酯基增韧聚合物,并用于硅基陶瓷涂层的掺杂,具体研究结论如下。

(1)成功以聚碳酸酯二醇和 γ -异氰酸酯基丙基三乙氧基硅烷为原料制备了具有交联活性的聚碳酸酯基增韧聚合物。在3种不同分子量的增韧聚合物中,采用聚碳酸酯二醇800(分子量为800)合成的ZG2综

合掺杂改性效果最优,可以在保证涂料稳定性的前提下,获得良好的涂层机械强度(硬度与韧性)、附着力与防护性能。

(2)聚碳酸酯基增韧聚合物的添加,一方面可以包埋陶瓷涂料内的活性硅醇,延长涂料的贮存周期;另一方面可以充当涂层中的柔性缓冲区,改善因收缩应力产生的涂层开裂、附着力降低等问题。此外,该聚合物还可以参与陶瓷涂料的交联进程,提升涂层的腐蚀介质屏蔽性。测试结果显示,当ZG2添加质量分数为9%时,改性杂化陶瓷涂料的贮存稳定性、热稳定性、机械强度及综合防护性能最优,是一种新颖的柔性杂化陶瓷涂料解决方案。

(3)此外,商品化的水性聚丙烯酸酯树脂(乳液、二级分散体)、水性聚醚改性有机硅树脂也可用于陶瓷涂层的增韧改性,但由于存在配伍性问题,该类涂料的贮存周期较短,不具备商用推广前景。

参考文献

- [1] 刘丹,贺高红,孙杰,等.溶胶-凝胶法制备纳米 SiO_2 /环氧树脂杂化材料[J].热固性树脂,2008,23(4):19-22
- [2] LEE M S, JO N J. Coating of Methyltriethoxysilane-Modified Colloidal Silica on Polymer Substrates for Abrasion Resistance[J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology,2002,24(2):175-180
- [3] 许玉堂,董晓波,陈子辉.聚甲基丙烯酸甲酯用水性有机硅杂化耐磨加硬涂料的制备[J].涂料工业,2016,46(4):1-6
- [4] 王芳.溶胶凝胶法制备二氧化硅有机硅复合体系[D].北京:中国地质大学,2007
- [5] 韩磊.溶胶-凝胶法制备 SiO_2 有机硅杂化材料及其性能研究[D].西安:西北工业大学,2005
- [6] PELLICE S, GILABERT U, SOLIER C, et al, Mechanical Behavior of Glass Reinforced with SiO_2 Hybrid Sol-Gel Coatings[J].Journal of Non-Crystalline Solids,2004,348:172-179
- [7] WOUTERS M E L, WOLFS D P, VAN DER LINDE M C, et al. Transparent UV Curable Antistatic Hybrid Coatings on Polycarbonate Prepared by the Sol-Gel Method[J]. Progress in Organic Coatings,2004,51(4):312-320
- [8] 陈子辉,刘仲阳,林家祥.柔性有机硅陶瓷面漆的理论及应用探索[J].涂料技术与文摘,2017,38(10):1-5
- [9] 陈子辉,林家祥,缪国元.柔性陶瓷水漆的技术与应用开发进展[J].涂层与防护,2020,41(11):1-6

建筑楼板隔音涂料的制备研究

胡中源, 张旭涛, 姚 伟

(固克节能科技股份有限公司, 福建厦门 361001)

摘要: 主要研究了一种新型建筑楼板隔音涂料的制备, 包括材料选择、制备工艺和性能测试。结果表明, 采用该隔音涂料计权撞击声压级改善量 $\Delta L_w = 12$ dB、燃烧性能达到A2级, 环境友好性能符合GB 18582—2020内墙涂料要求。为建筑楼板隔音涂料的应用提供了理论依据和实际指导。

关键词: 建筑隔音涂料; 计权撞击声压级改善量; 燃烧性能分级; 黏结强度

中图分类号: TQ630.7

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2023)12-0054-06

DOI:10.13531/j.cnki.china.coatings.2023.12.008

Research on the Preparation of Sound Insulation Coatings for Building Floors

HU Zhong-yuan, ZHANG Xu-tao, YAO Wei

(Kuk Resources-saving Technology Co., Ltd., Xiamen 361001, Fujian, China)

Abstract: This paper mainly studies the preparation of a new type of sound insulation coatings for building floors, including material selection, preparation process and performance testing. The results show that the weighted impact sound pressure level improvement of the sound-insulating coatings is $\Delta L_w = 12$ dB, the combustion performance reaches A2 level, and the environmental performance meets the requirements of GB 18582—2020 interior wall coatings. It provides theoretical basis and practical guidance for the application of building floor sound insulation coatings.

Key words: building sound insulation coatings, weighted impact sound pressure level improvement, combustion performance classification, bonding strength

0 前言

随着城市化进程的加快, 现代住宅大多是多层结构, 随着人们生活水平的提高, 对地板隔音的需求也日益增高。声音的传导方式分为两种: 气动音与震动音。当声音或物体直接撞击到地板时, 会形成震动传导, 为了防止声音震动穿过楼板, 需要将震动衰减以阻止声音穿过。为了规范住宅对楼板隔音的要求, GB 50118—2010《民用建筑隔声规范》对住宅建筑楼板撞

击声规定值为 ≤ 75 dB^[1], 学校、医院、旅馆的规定值更低。国内的楼板普遍厚度仅为10~12 cm, 无法达到国标对于撞击声的要求, 需做隔音措施处理才能符合标准的要求。现有的建筑建材中, 主要通过隔音砂浆或隔音板的利用而取得隔音效果。然而, 隔音砂浆作为木屑水泥基材料在建筑中应用, 随着水泥固化、水分挥发而出现干缩开裂, 或是因为水泥硬而脆产生塑性开裂, 严重影响涂层并导致开裂; 对于隔音板, 多采用

收稿日期: 2023-11-10

作者简介: 胡中源(1977—), 男(汉族), 湖北黄冈人。高级工程师, 硕士, 长期从事水性涂料研发和管理工作。

含有气泡膜的发泡隔音板或是掺入隔音纤维的隔音板，这类隔音材料虽然隔音效果好，但是发泡隔音板自身强度差，极易受到外力破坏，需要对其加以良好的保护层。而隔音纤维多为玻璃纤维形成的棉体，对人体有害且不环境友好，并且隔音板大多自身不具有黏结能力^[2]。

因此，本研究旨在制备一种具有良好的隔音效果、阻燃性及环境友好性能的薄层建筑楼板隔音涂料，相比于隔音砂浆和隔音板，隔音涂料具有更薄的施工厚度就能达到相同的隔音效果，更短的施工周期，同时具有更环境友好、不燃的优点。通过应用环境友好、对人体无危害的海泡石纤维、硅酸铝纤维和膨胀珍珠岩作为吸音材料，以达到隔音的目的；同时通过水性丙烯酸聚合物乳胶和硅酸盐溶液并复配，使涂料本身具有一定黏结强度且燃烧等级达到A2。

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯酸钠盐分散剂，SN-5040，日本诺普科；海泡石纤维，0.5~1 mm，河北宏利海泡石绒有限公司；木质纤维，PWC-500，德国瑞登梅尔；丙烯酸聚合物乳胶，BATF-5969、BATF-837A，佛山市顺德区巴德富实业有限公司；丙烯酸聚合物乳胶，ROSF-5588，广州罗斯夫新材料科技有限公司；丙烯酸聚合物乳胶，BLJ-833W，上海保立佳化工股份有限公司；丙烯酸聚合物乳胶，ECO502ap，德国巴斯夫；硅酸钾，INOCOT 330，瑞士范博迩利；膨胀珍珠岩，闭口90~120目，灵寿县硕隆矿产品加工厂；硅酸铝纤维，1~3 mm，灵寿县硕隆矿产品加工厂；成膜助剂，TEXANOL(2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇单异丁酸酯)，工业级，齐鲁伊士曼精细化工有限公司；防腐剂，Ixe，美国特洛伊；羟乙基纤维素，250HBR，美国亚跨龙；涂料助剂(乙二醇、润湿剂、消泡剂、pH值调节剂等)，工业级，市售。

1.2 仪器

微机控制电子万能试验机，WDW-50C型，上海华龙测试仪器股份有限公司；研磨分散搅拌多用机，上海现代环境工程技术有限公司；程式恒温恒湿试验箱，上海沪升实验仪器厂；电子天平，HZT-A600，标格达精密仪器有限公司；建筑材料不燃烧试验机，MU3028，上海牟景实业有限公司；建筑材料燃烧热值试验仪，JL-1，方测精密仪器(深圳)有限公司；数字噪音计，得力集团有限公司。

1.3 基础配方

隔音涂料成品分两步制备：先制备硅酸铝纤维浆作为半成品备用，制备成品时再将硅酸铝纤维浆加入。基础配方见表1、表2。

表1 硅酸铝纤维浆基础配方

Table 1 Basic Formula of Aluminum Silicate Fiber Pulp

原料	w/%
水	50~60
分散剂	0.3~0.5
润湿剂	0.1~0.2
成膜助剂	0.5~1
纤维素	0.1~0.3
膨润土	0.1~0.3
消泡剂	0.1~0.3
乙二醇	1~2
防腐剂	0.1~0.2
硅酸铝纤维	40~50
合计	100

表2 隔音涂料基础配方

Table 2 Basic Formula of Sound Insulation Coatings

原料	w/%
水	30~40
分散剂	0.2~0.4
海泡石纤维	5~10
木质纤维PWC500	1~2
硅酸铝纤维浆	20~30
90~120目膨胀珍珠岩	10~15
pH值调节剂AMP-95	0.1~0.2
乳胶5969	5~10
硅酸钾INOCOT 330	5~10
消泡剂	0.1~0.2
防腐剂	0.1~0.2
合计	100

1.4 制备工艺

1.4.1 硅酸铝纤维浆的制备

研磨分散机在500~800 r/min中低速旋转下，按硅酸铝纤维浆配方依次投入原料，完全投入后，将速度提升至1 500 r/min高速分散10 min，得到硅酸铝纤维浆。主要测试指标如表3所示。

表3 主要性能指标

Table 3 Main Performance Index of Aluminum Silicate Fiber Pulp

测试项目	技术指标
密度/(g·cm ⁻³)	1.31±0.03
pH值	9~11

1.4.2 隔音涂料成品制备

研磨分散机在500~800 r/min中低速旋转下,按硅酸铝纤维浆配方依次投入原料,完全投入后,将速度提升至1 200 r/min高速分散10 min。主要测试指标如表4所示。

表4 主要性能指标

Table 4 Main Performance Index of Sound Insulation

Coatings

测试项目	技术指标
黏度(7#, 30 r·min ⁻¹)/(mPa·s)	45 000±3 000
密度/(g·cm ⁻³)	0.99±0.03
pH值	8~10

1.5 实验方法与性能测试

目前隔音涂料相关的标准为团体标准T/GDJSKB 007—2022《建筑楼板用隔声涂料》,但该标准在国内无检测机构可出具检测报告,且该标准里的抗压强度是根据GB 14907—2018规定的6.4.5方法进行实验,需要制备70.5 mm×70.5 mm×70.5 mm的试块^[3]。由于隔音涂料是以丙烯酸乳胶作为成膜物,制备该尺寸的试块,无法干燥检测。而JC/T 2707—2022《隔声砂浆》仅适用于干粉类的隔声涂层,对于湿浆类的隔音涂料不适用。所以结合产品的应用情况,将性能分拆,参考以下标准进行测试:

隔音性能:T/GDJSKB 007—2022《建筑楼板用隔声涂料》测试撞击声改善量;GB/T 19889.8—2006《声学 建筑和建筑构件隔声测量 第8部分:重质标准楼板覆面层撞击声改善量的实验室测量》^[4];GB/T 50121—2005《建筑隔声评价标准》。

涂料性能:JG/T 24—2018《合成树脂乳液砂壁状建筑涂料》内墙型,重点测试黏结强度^[5]。

燃烧性能:GB/T 11785—2005《铺地材料的燃烧性能测定 辐射热源法》测试临界热辐射通量CHF;GB/T 14402—2007《建筑材料及制品的燃烧性能 燃烧值的测定》^[6];GB/T 5464—2010《建筑材料不燃性试验方法》;GB 8624—2012《建筑材料及制品燃烧性能分级》^[7]。

环境友好性能:GB/T 18582—2020《建筑用墙面涂料中有害物质限量》中内墙涂料规定测试。

2 结果与讨论

2.1 隔音材料对隔音性能的影响

隔音有两种方式:其一为阻挡声音的传播,通常来讲密度越大的构件,对声波的吸收更少,更容易反射声能。这类应用于楼板材质通常为瓷砖、大理石地板等。并且是厚度越大,阻隔效果越好。其二为吸收入

射声能,声波传入材料内部,在材料内部振动摩擦,转化为热能。这种材料一般为纤维状或中空结构,本隔音涂料挑选0.5~1 mm海泡石纤维、1~3 mm硅酸铝纤维、90~120目膨胀珍珠岩、90~120目聚苯颗粒作为隔音材料按表3配方制备涂料,进行隔音效果对比测试。

对比方法为:(1)将按表2制备的隔音涂料在20 cm×30 cm×0.7 cm的中密度石棉水泥板上制备3 mm的涂膜,空白实验采用符合JC/T 2326—2015《建筑用找平砂浆》的砂浆制膜,标准环境养护7 d;(2)将制得的试板两端用垫块垫高20 cm,用直径为1 cm的钢珠,从距离试板30 cm的高处自由落体撞击试板中心位置;(3)用数字噪声计置于试板底板中心地面上,测量钢球撞击时的分贝值。根据分贝值的大小,评估各隔音材料的隔音效果,结果见表5。

表5 不同隔音材料的隔音效果

Table 5 Sound Insulation Effect of Different Sound Insulation Materials

隔音材料	隔音效果(撞击声值)/dB
空白试样(找平砂浆)	77~83
0.5~1 mm海泡石纤维	67~72
1~3 mm硅酸铝纤维	68~70
90~120目膨胀珍珠岩	65~68
90~120目聚苯颗粒	63~67

从表5可以看出,采用了隔音材料后,撞击声分贝值都会有不同程度的降低。这与各种材料的结构有关:海泡石纤维状呈毛发状、针状,具有独特的理化性能,它的比表面积高(可达800~900 m²/g),孔隙率大,拥有很强的吸附与催化能力。硅酸铝纤维是一种新型、轻质、节能的耐火材料。它是以焦宝石主要原料,经2 100 °C的高温熔化后,用高速离心法工艺加工而制成的棉丝状无机纤维。采用SEM对硅酸铝纤维的微观形貌进行观察,发现硅酸铝纤维呈圆柱形,表面非常光滑,吸音性好,对500 Hz以上中、高波可吸收80%以上。这种1~3 mm的长纤维,还起到提升涂层的抗裂性的作用^[8]。膨胀珍珠岩是珍珠岩矿经过不同的温度的梯度加热方式,使得珍珠岩矿内部膨胀,表面熔融封闭,形成内部为蜂窝状结构的颗粒。声波在这种微小连通的孔隙中,碰撞摩擦转变为热能。聚苯颗粒虽然具有的吸音性能,但是该材料易燃,所以不作为隔音涂料使用。

2.2 涂层厚度对隔音性能的影响

参照团体标准T/GDJSKB 007—2022《建筑楼板用隔声涂料》中3.4撞击声改善量规范的测试方法:

140 mm钢筋混凝土楼板覆盖3 mm/5 mm隔声涂料、40 mm普通水泥砂浆(水泥砂比为1:3)、10 mm瓷砖之后1/3倍频程的规范化撞击声压级的降低量。以表2隔音涂料基础配方制备样料进行测试,在计权规范化撞

击声压级 $L_{n,w}=78$ dB的钢筋混凝土楼板上分别制备3 mm、4 mm、5 mm的涂膜后,进行撞击声隔声压级 $L_{n,w}$ 测试,计算出计权撞击声压级改善量 ΔL_w ,结果见表6。

表6 涂层厚度对计权撞击声压级改善量的影响
Table 6 Effect of Coatings Thickness on Improvement of Weighted Impact Sound Pressure Level

隔音涂料涂层厚度/mm	钢筋混凝土基准楼板计权规范化 撞击声压级 $L_{n,w}$	涂装隔音涂料后计权规范化撞 击声压级 $L_{n,w}$	计权撞击声压级改善量 ΔL_w
3	78	66	12
4	78	66	12
5	78	65	13

由表6可知,涂装隔音涂料后计权规范化撞击声压级 $L_{n,w}$ 为66 dB,依据GB 50118—2010《民用建筑隔声设计规范》中的楼板撞击声隔声标准,该楼板构造撞击声隔声性能达到住宅建筑、学校建筑、旅馆建筑的相应等级标准。而涂层厚度有3 mm增加到5 mm,计权撞击声压级改善量 ΔL_w 提升1dB。考虑到涂层过厚,对涂膜的干燥时间及耗量会有影响,该隔音涂层最佳厚度控制3 mm。

2.3 聚合物乳胶与硅酸钾的选择和配比

聚合物乳胶和硅酸盐溶液作为隔音涂料体系的主要成膜物质,是涂层物理性能的保证。因此选择适宜的有机聚合物乳胶和无机硅酸盐溶液就非常重要。

2.3.1 硅酸钾的选择

在隔音涂料体系中,硅酸钾的主要功能是和基材中无机盐类、金属氧化物生成新的硅酸盐无机高分子化合物,通过化学键与基体牢固结合形成一体,赋予隔音涂料固化后的锚固作用;同时又在隔音涂料表面提供了可以与硅酸盐水泥产生物理和化学结合的活性基团,提高与面层黏结砂浆的拉伸黏结强度。但因硅酸钾碱性高、耐水性差等原因,不能单独应用于涂料体系中,需要与丙烯酸乳胶复配使用。

硅酸钾的模数对成型后的涂膜物理化学性能有很大影响,最常用的硅酸钾的最适宜模数是3.5~4.0,模数过低时干燥速度慢,耐水耐擦洗性能差;模数过高时黏结力不够,干燥收缩应力大,易发生开裂粉化,均不宜使用。

综上所述,此隔音涂料中的硅酸钾笔者挑选了模数3.9、固含量30%左右的稳定化处理过的硅酸钾INOCOT 330。

2.3.2 聚合物乳胶的选择

在本隔音涂料中,有机乳胶的主要功能是形成较为连续致密的有机涂膜,赋予阻尼材料黏附性、耐水性、耐久性。同时用于此体系的聚合物乳胶还需具备

以下特性:高耐碱性,因硅酸钾溶液pH值在12左右,聚合物乳胶必须能在11~12的高pH值下长期保持稳定;贮存稳定性好,与硅酸盐溶液混合后无明显变化,不发生增稠现象;同硅酸盐溶液相容性好,形成的涂膜清晰透明。

按照以上技术要求和原则,需对乳胶与硅酸钾混合进行相容性测试:采用市场上的不同厂家针对硅酸钾复配开发的乳胶,按表7配方制备混合液。

表7 硅酸钾与乳胶混合配方
Table 7 Formula of Potassium Silicate Mixed with the Latex

原料名称	w/%
水	79.5
乳胶	10
成膜助剂	0.5
硅酸钾INOCOT 330	10
合计	100

相容性测试方法为:

(1)涂膜外观:将制备的混合液在玻璃板上用涂膜制备器制备100 μm的涂膜,观察涂膜是否有颗粒、胶凝。相容性好的涂膜透明无颗粒。

(2)耐水性:将制备的混合液在玻璃板上用涂膜制备器制备100 μm的涂膜,在25 °C、湿度50%的标准环境干燥7 d后,置于水中浸泡96 h,取出观察涂膜是否有发白、发软现象。

(3)贮存后涂膜外观:将制备好的混合液置于50 °C烘箱,放置15 d后取出,在玻璃板上用涂膜制备器制备100 μm的涂膜,观察涂膜是否有颗粒、胶凝。

测试结果见表8。

由表8可知,刚混合的涂膜外观都透明无颗粒,但经过贮存后配方3制备的涂膜出现有轻微颗粒,配方2出现黏度升高,无法制膜的现象。主要原因为乳胶里

表8 不同聚合物乳胶型号与硅酸钾混合稳定性的影响

Table 8 Impact of Stability of Different Polymer Latex Types Mixed with Potassium Silicate

配方编号	乳胶型号	涂膜外观	耐水性(96 h)	贮存后涂膜外观
1	ROSF-5588	透明无颗粒	涂膜发白	透明无颗粒
2	BATF-837A	透明无颗粒	涂膜偏软	黏度升高,无法制膜
3	BLJ-833W	透明无颗粒	无异常	有轻微颗粒
4	ECO502ap	透明无颗粒	涂膜发白	透明无颗粒
5	BATF-9569	透明无颗粒	无异常	透明无颗粒

含羧基的单体在碱性条件下,会强烈电离,产生同电荷排斥和充分的溶剂化作用,导致乳胶溶胀,吸水率增加,黏度升高。乳胶必须要具有非常好的耐碱性,才能保证与硅酸钾混合后不水解。耐碱性一定程度上取决于苯乙烯在共聚物中所占的比例。所以综合测评结果,配方5的性能指标优于其他型号,符合隔音涂料的要求。

2.3.3 聚合物乳胶与硅酸钾的配比

保持隔音涂料体系中其他的组分不变,改变聚合物乳胶(BATF-5969)和硅酸钾(INOCOT 330)质量比,测试其涂层性能及燃烧性能。涂层性能参考JG/T 24—2018《合成树脂乳液砂壁状建筑涂料》测试其黏结强度、耐水性。燃烧性能按GB 8624—2012《建筑材料及制品燃烧性能分级》分级里5.1.2铺地材料燃烧等级A2级要求进行总热值的测试,结果如表9所示。

表9 乳胶和硅酸钾质量比对隔音涂料性能的影响

Table 9 Effect of the Mass Ratio of Latex and Potassium Silicate on the Performance of Sound Insulation Coatings

$m(\text{乳胶}):m(\text{硅酸钾})$	黏结强度/MPa	耐水性(96 h)	总热值/(MJ·kg ⁻¹)
全部为硅酸钾	0.1	涂膜溃散	1.8
20:80	0.54	涂膜溃散	2.0
40:60	0.67	无异常	2.3
50:50	0.93	无异常	2.7
60:40	0.84	无异常	3.3
全部为聚合物乳胶	0.70	无异常	4.5

由表9可以看出,当主成膜物质全部是无机硅酸钾时,不能形成较为连续的界面增强涂膜,对阻尼材料颗粒也没有加固,故没有起到黏结加强作用,遇水即溃散;其总热值处于最低值,这是由于丙烯酸乳胶干膜属于有机物,完全燃烧放出热量,热值高。而硅酸钾的熔点为976℃,为不燃物,发热量低。随着有机聚合物乳胶比例的提升,拉伸黏结强度直接提升,在聚合物乳胶占比达到40%,能够形成较为连续的涂膜以后,就没有明显的提升。当成膜物质全部是聚合物乳胶后,缺乏无机硅酸钾对基层的渗透加强作用,拉伸黏结强度又有所下降,且总热值已超过燃烧等级A2的低于3.0 MJ/kg的要求。而对于与黏结砂浆的拉伸黏结强度,则在 $m(\text{聚合物乳胶}):m(\text{硅酸钾})=50:50$ 时,出现了明显的峰值,随后又逐步下降。因此,综合涂层性能与燃烧性能来考量,隔音涂料主要成分聚合物乳胶与硅酸钾最适宜的质量配比为50:50。

2.4 隔音涂料性能检测

通过以上实验完成对原材料的筛选和实验配方

设计,按配方制备隔音涂料,根据相关标准进行性能测试。测试结果如表10所示。

通过测试,结果符合JG/T 24—2018《合成树脂乳液砂壁状建筑涂料》内墙型、T/GDJSK B007—2022《建筑楼板用隔声涂料》、GB/T 18582—2020《建筑用墙面涂料中有害物质限量》内墙涂料、GB 8624—2012《建筑材料及制品燃烧性能分级》A2级规定。

3 结 语

本研究成功制备出一种具有良好的隔音效果、阻燃性及环境友好性能的新型建筑楼板隔音涂料。结果表明,通过使用阻尼材料硅酸铝纤维、海泡石纤维、膨胀珍珠岩作为吸音填料,制备3 mm的涂膜,即可显著降低计权撞击声压级,隔声性能达到住宅建筑、学校建筑、旅馆建筑的相应等级标准。无机硅酸钾与聚合物乳胶的合理配比,使得涂层的理化性能与燃烧性能均能满足使用要求。且所使用材料无重金属及挥发性有害物质,使隔音涂料的应用安全性得到提升,具有

表10 隔音涂料性能检测结果
Table 10 Performance Test Results of Sound Insulation Coatings

序号	检测项目	技术指标	检测结果	检测依据
1	容器中状态	搅拌后无结块,呈均匀状态	搅拌后无结块,呈均匀状态	JG/T 24—2018 7.5
2	施工性	施涂无障碍	施涂无障碍	JG/T 24—2018 7.6
3	干燥时间(表干)/h	≤4	3	GB/T 1728—1979 乙法
4	初期干燥抗裂性(3 h)	无裂纹	无裂纹	JG/T 24—2018 7.8
5	低温稳定性(3次循环)	不变质	不变质	GB/T 9268—2008 A法
6	热贮存稳定性(15 d)	无结块、霉变、凝聚及组成物的变化	无结块、霉变、凝聚及组成物的变化	JG/T 24—2018 7.11
7	耐碱性(48 h)	无异常	无异常	JG/T 24—2018 7.14 GB/T 9265—2009
8	黏结强度(标准状态)/MPa	≥0.6	1.18	JG/T 24—2018 7.17
9	柔韧性(直径50 mm)	无裂纹	无裂纹	GB/T 1731—2020
10	VOC含量/(g·L ⁻¹)	≤80	14.9	GB/T 18582—2008 6.2.1
11	甲醛含量/(mg·kg ⁻¹)	≤50	未检出	GB/T 23993—2009
12	苯系物总和含量[限苯、甲苯、二甲苯(含乙苯)]/(mg·kg ⁻¹)	≤100	未检出	GB/T 23990—2009
13	总铅(Pb)含量/(mg·kg ⁻¹)	≤90	未检出	GB/T 30647—2014
14	可溶性重金属含量/(mg·kg ⁻¹)	镉(Cd)	≤75	未检出
		铬(Cr)	≤60	28.2
		汞(Hg)	≤60	未检出
15	烷基酚聚氧乙烯醚总和含量{限辛基酚聚氧乙烯醚[C ₈ H ₁₇ —C ₆ H ₄ —(OC ₂ H ₄) _n OH,简称OP _n EO]和壬基酚聚氧乙烯醚[C ₉ H ₁₉ —C ₆ H ₄ —(OC ₂ H ₄) _n OH,简称NP _n EO], <i>n</i> =2~16}/(mg·kg ⁻¹)	≤1 000	未检出	GB/T 31414—2015
16	计权撞击声压级改善量ΔL _w /dB	10~15	12	GB/T 19889.8—2006
17	燃烧性能	B1	A2	GB/T 11785—2005 GB/T 8626—2007

较高的工程应用价值。

今后隔音涂料要更好地提高隔音性能,需要在多孔吸音材料和共振吸音材料方面进行更深一步的研究,通过二者材料的复合搭配,实现在高频率和低频率不同频段均具有良好的吸音性能。在当前双碳政策下,节能将成为化工、能源、建筑行业未来的发展主旋律。

参考文献

[1] GB 50118—2010,民用建筑隔声设计规范[S].北京:中国建筑工业出版社,2010
[2] 刘青青.隔音涂料、制备方法及隔音建筑:中国,114958096A[P].2022-08-30

[3] T/GDJSKB 007—2022,建筑楼板用隔声涂料[S].广东:广东省建设科技与标准化协会,2022
[4] GB/T 19889.8—2006,声学 建筑和建筑构件隔声测量 第8部分:重质标准楼板覆面层撞击声改善量的实验室测量[S].2006
[5] JG/T 24—2018,合成树脂乳液砂壁状建筑涂料[S].2018
[6] GB/T 11785—2005,铺地材料的燃烧性能测定 辐射热源法[S].2005
[7] GB 8624—2012,建筑材料及制品燃烧性能分级[S].2012
[8] 王莎.硅酸铝纤维及其成纸结构和性能的研究[D].济南:齐鲁工业大学,2013

长活化期快干型水性双组分聚氨酯涂料的制备及性能研究

熊效¹, 刘文浩¹, 罗东¹, 舒金兵^{1,2}, 申亮^{1,2}

(1.江西科技师范大学化学化工学院涂料与高分子系, 南昌 330013; 2.江西省水性涂料工程研究中心, 南昌 330013)

摘要: 通过探究羟丙分散体与羟丙乳胶配比、成膜助剂及增稠剂的种类和用量制备了一款长活化期快干型水性双组分聚氨酯(2KPU)涂料。实验结果表明: 当混拼的羟丙分散体使用溶剂BCS, 酸值低于8.83 mg KOH/g, 羟丙分散体/羟丙乳胶质量比例为5:5时得到的水性羟基树脂相容性最佳, 综合性能最优; 涂料配方中以DPnB和PM作为成膜助剂, 搭配Coapur XS-83为增稠剂时制备的水性2KPU涂料具备优异的机械性能, 且活化期长, 干燥速度快。

关键词: 水性双组分聚氨酯; 长活化期; 快干; 羟基丙烯酸二级分散体; 羟基丙烯酸乳胶

中图分类号: TQ630.7⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2023)12-0060-09

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2023.12.009

Preparation and Properties of Quick-drying Waterborne Two-Component Polyurethane Coatings with Long Activation Period

XIONG Xiao¹, LIU Wen-hao¹, LUO Dong¹, SHU Jin-bing^{1,2}, SHEN Liang^{1,2}

(1. The Department of Coatings and Polymeric Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Science & Technology Normal University, Nanchang 330013, Jiangxi, China; 2. Jiangxi Provincial Engineering Research Center for Waterborne Coatings, Nanchang 330013, Jiangxi, China)

Abstract: Fast-drying waterborne 2K-PU coatings with long activation period were prepared by exploring the ratio of hydroxypropyl dispersion to hydroxypropyl latex, the type and amount of film-forming additives and thickeners. The experimental results show that when the mixed hydroxypropyl dispersion uses solvent BCS, the acid value is less than 8.83 mg KOH/g, and the ratio of hydroxypropyl dispersion/hydroxypropyl latex is 5:5, the waterborne hydroxyl resin obtained has the best compatibility and comprehensive performance. The waterborne 2K-PU coatings prepared with DPnB and PM as film-forming additives and Coapur XS-83 as thickener in the coatings formulation have excellent mechanical properties, long activation period and fast drying speed.

Key words: waterborne two-component polyurethane, long activation period, fast drying, hydroxy polyacrylate secondary dispersion, hydroxy polyacrylate latex

0 前言

水性双组分聚氨酯(2KPU)涂料是由含—OH的水性多元醇组分与含—NCO的固化剂组分构成, 两组分交联形成的涂膜具有良好的机械强度, 优异的耐溶剂、耐水和耐老化等性能, 正逐步代替传统溶剂型双

组分聚氨酯涂料, 被广泛应用于塑胶、木器家具、轨道交通和工程机械等领域^[1-3]。水性2KPU涂料的多元醇组分按照结构不同, 可分为丙烯酸树脂、聚酯树脂、环氧树脂、聚醚树脂等, 其中水性丙烯酸树脂由于具有保光保色性好、耐候性强, 外观装饰性佳、机械性能优

收稿日期: 2023-12-10

作者简介: 熊效(1999—), 男(汉族), 江西南昌人。硕士研究生在读, 主要从事水性双组分聚氨酯涂料的研究开发工作。

异等特点,成为水性2KPU涂料用树脂的研究热点。目前,用于制备水性2KPU涂料的水性丙烯酸树脂,按照制备工艺可分为羟基丙烯酸乳胶和羟基丙烯酸二级分散体。羟基丙烯酸乳胶(Hydroxy Polyacrylate Latex,简称羟丙乳胶,HPL)是通过乳液聚合制成,其具有较高的分子量,自身可以成膜,在室温状态下具备较快的干燥速度,合成工艺简单,成本较低。但是,羟丙乳胶与固化剂相容性较差,使得制备的涂膜光泽丰满度不高,外观装饰性不佳,残留在体系中的乳化剂也会影响涂膜的耐性,这些弊端限制了羟丙乳胶在水性2KPU涂料中的发展^[4-5]。羟基丙烯酸二级分散体(Hydroxy Polyacrylate Secondary Dispersion,简称羟丙分散体,HPSD)是通过溶液聚合生成丙烯酸预聚物,再通过胺中和,加水转相,自乳化分散在水中,树脂粒径小,分子量低且分布窄,制备的涂膜交联度高,外观装饰性好,耐水性和耐溶剂性好^[6]。但是会存在体系成本较高,干速慢,可施工时限短等缺陷。

在水性2KPU涂料体系中,通常将含有一OH的多元醇组分称为A组分,含有一NCO基团的固化剂组分称之为B组分,施工前需将A、B组分充分混合后,再进行喷涂施工,最后在烘烤或自干的条件下固化成膜。然而,在实际的使用过程中,A、B两组分混合后随着反应的进行,交联度和分子量不断增加,体系的黏度会逐渐增大,涂料的雾化效果变差;此外,由于固化剂中的一NCO还可以与空气中的水反应生成CO₂,导致涂膜表面产生气泡,影响涂膜外观^[7]。因此,在水性2KPU涂料的施工过程中,当A、B组分混合后的黏度出现剧烈上升以至于无法施工,或者涂膜性能出现大幅度下降至无法达到使用标准的时间称为有效使用时间,即活化期。在实际涂装过程中,活化期太短会造成涂料难以施工、涂装效率低下等问题,直接影响到整体涂装性能,所以如何减少活化期内副反应和降低黏度上升程度成为延长水性2KPU涂料活化期的关键。基于此,前人对此做了较多研究工作^[8-11],但是在活化期提升的同时也带来了成本增加、其他性能降低等弊端。

在水性涂料体系中,影响涂料施工性的另一因素便是干燥速度。对于羟丙分散体型2KPU涂料而言,分子量低使得涂膜干燥速度慢,而且体系以水为主要分散介质,在涂膜成膜过程中,随着水分的挥发,树脂粒子与固化剂粒子聚集反应成膜,但水的潜热能较大,挥发速度容易受到环境中温度和湿度的影响^[12]。在低温和高湿的环境下,水分挥发较慢,无法挥发的水分留在湿膜中会加剧副反应程度影响涂膜性能,使得涂膜干燥速度变慢,从而出现施工效率低,涂膜易沾污、沾尘等问题。所以较快的干燥速度是提升水性2KPU

涂料施工性的关键之一。

本文尝试在羟丙分散体中加入羟丙乳胶,利用羟丙乳胶低黏度和快干的特性改善羟丙分散体活化期短及慢干的缺点,通过探讨羟丙分散体的溶剂和酸值对羟丙乳胶的影响,羟丙分散体与羟丙乳胶的配比,筛选合适的增稠剂和成膜助剂制备一款长活化期快干型水性2KPU涂料。其在保证干燥速度的同时又兼顾长活化期的优势,改善目前水性2KPU涂料施工性和应用性的弊端。

1 实验部分

1.1 实验原料

羟基丙烯酸分散体、羟基丙烯酸乳胶,实验室自制;异氰酸酯固化剂,AQUAPU-298(有效含量:99%,—NCO含量:20.5%),江苏富琪森新材料有限公司;中铬黄颜料,5G-CW,上海凯茵化工有限公司;润湿分散剂,BYK-190,毕克化学;润湿剂,Tego-4100,赢创化学;流平剂,Tego-496,赢创化学;消泡剂,Surfynol DF110D、Tego-830,赢创化学;丙二醇丁醚(PnB)、二乙二醇丁醚(DBG)、二丙二醇丁醚(DPnB)、乙二醇丁醚(BCS)、二丙二醇单甲醚(DPM)、丙二醇二醋酸酯(PGDA),陶氏化学;增稠剂,TT735,陶氏化学;增稠剂,Coapur XS-83,高泰化学;增稠剂,250HBR,广州市永熹新材料有限公司;去离子水,实验室自制。

1.2 实验仪器

高速分散机,BGD 750,标格达精密仪器(广州)有限公司;智能三角度光泽仪,BGD 516/3,标格达精密仪器(广州)有限公司;小车式铅笔硬度计,BGD 506/1,标格达精密仪器(广州)有限公司;涂膜冲击器,BDG 304,标格达精密仪器(广州)有限公司;涂膜柔韧测试仪,BDG 560,标格达精密仪器(广州)有限公司;膜厚测试仪,QNix4500,德国尼克斯;鼓风恒温干燥箱,DHG-9070,上海一恒科学仪器有限公司;旋转黏度计,NDJ-1,上海昌吉地质仪器有限公司;动态光散射激光粒度仪,ZEN3690,英国马尔文仪器有限公司;涂-4#杯,标格达精密仪器(广州)有限公司。

1.3 双组分聚氨酯涂料的制备

1.3.1 水性黄色色浆的制备

按表1配方称取物料,依次将其加入研磨缸中以600~700 r/min的速度分散15 min,随后更换研磨盘加入锆珠,以3 000~3 500 r/min的速度进行高速研磨,期间每隔30 min用刮板细度计测试色浆细度,待细度下降至5 μm以下出料,过滤备用。

1.3.2 水性2KPU涂料的配置

水性双组分聚氨酯面漆配方如表2所示。

表1 黄色色浆50% 5G-CW配方

Table 1 Formula of Yellow Paste 50% 5G-CW

序号	原料	m/g
1	去离子水	36.0
2	润湿分散剂BYK-190	10.0
3	消泡剂Tego-830	1.0
4	二丙二醇单甲醚DPM	3.0
5	中铬黄颜料5G-CW	50.0
合计		100.0

表2 水性双组分面漆配方

Table 2 Formula of 2K-WPU

序号	原料	m/g
1	树脂	60.0
2	50% 5G-CW色浆	32.0
3	成膜助剂PM	3.0
4	二丙二醇丁醚DPnB	3.0
5	润湿剂Tego-4100	0.4
6	消泡剂Surfynol DF110D	0.5
7	流平剂Tego-496	0.2
8	增稠剂Coapur XS-83	0.3
9	去离子水	0.6
合计		100.0
1	多异氰酸酯固化剂	70.0
2	稀释剂BGA	30.0
合计		100.0

A组分制备工艺: 将色浆加入树脂中以低速(500~600 r/min)进行分散, 随后加入成膜助剂PM、DPnB和去离子水, 待分散均匀后加入Tego-4100、Surfynol DF110D、Tego-496和Coapur XS-83分散至10 μm以下。

B组分制备工艺: 将多异氰酸酯固化剂与稀释剂进行混合, 混合均匀即可。

A组分与B组分按照 $n(-OH): n(-NCO)=1:1.4$ 的当量比进行混合, 配制成水性2KPU涂料。

1.3.3 水性2KPU涂膜的制备

将A、B组分混合均匀后稀释过滤, 通过空气喷涂的方式将混合后的漆液喷涂在基材上, 待湿膜流平10~15 min后, 将湿膜转至恒温鼓风干燥箱中, 干燥条件为70 °C烘烤120 min。

1.4 性能测试

1.4.1 机械性能测试

涂膜机械性能测试按表3标准进行测试。

1.4.2 活化期测试

将A、B组分混合后稀释至合适的施工黏度, 放置

表3 机械性能测试标准

Table 3 Mechanical Performance Test Standard

测试项目	测试标准
表干时间	GB/T 1728—1979
光泽	GB/T 9754—1988
柔韧性	GB/T 1731—1993
附着力	GB/T 1720—1979
硬度	GB/T 1730—1993
耐冲击性	GB/T 1732—1993

在温度35 °C、湿度50%左右的环境中, 每隔1 h进行一次涂料黏度测试和制板, 进行光泽测试, 当发现涂料黏度快速增加至无法正常施工或者光泽下降至起始光泽的90%则视为涂料活化期。

2 结果与讨论

2.1 羟基丙烯酸分散体与乳胶的相容性探究

羟丙乳胶具备黏度低、干燥速度快的特性, 乳胶粒子通过小分子乳化剂在水中包裹疏水性聚合物链段形成胶束, 利用乳化剂的电荷排斥或空间排斥作用稳定地分散在水中。由于制备方法和聚合工艺的不同, 当羟丙分散体与羟丙乳胶相互混合时, 一方面羟丙分散体中的溶剂会进入乳胶粒子内相中, 造成乳胶粒子溶胀甚至破乳的现象, 另一方面稳定的胶体粒子会在加入离子化合物时受到一定的影响, 所以拼入不同酸值的羟丙分散体会破坏乳胶粒子原有的稳定性, 造成树脂外观发白、通透性变差的现象。因此, 探究羟丙分散体中溶剂与酸值对羟丙乳胶的影响对于两种树脂混合的相容性具有重要意义。

用于下述实验探究的羟丙分散体均为实验室自制, 其自制过程如图1所示。在制备过程中, 首先由含双键的烯类单体和丙烯酸酯类单体(MMA、BA、HEMA等)进行自由基加聚反应, 得到预聚物A; 再通过丙烯酸酯类单体与丙烯酸进行加聚反应生成带有羧基的预聚物B; 最后通过中和成盐、加水高速分散进行相反转制得羟基丙烯酸分散体。

2.1.1 溶剂的影响

羟丙分散体是通过自由基溶液聚合的方法制备的一种具有自乳化性质的树脂粒子。在溶液聚合的过程中, 不同种类的溶剂对于树脂的影响不同, 核层一般是疏水性链段, 具有强斥水性, 所以疏水型溶剂在核层可以使分子链更舒展, 有利于异氰酸酯固化剂与树脂的反应, 提高交联密度和性能。壳层链段一般主要由亲水单体聚合而成, 为树脂粒子提供自乳化的作用, 增加树脂的稳定性。但是羟丙乳胶是通过乳液聚合的方法制备而成的, 体系中不含溶剂, 当羟丙分散

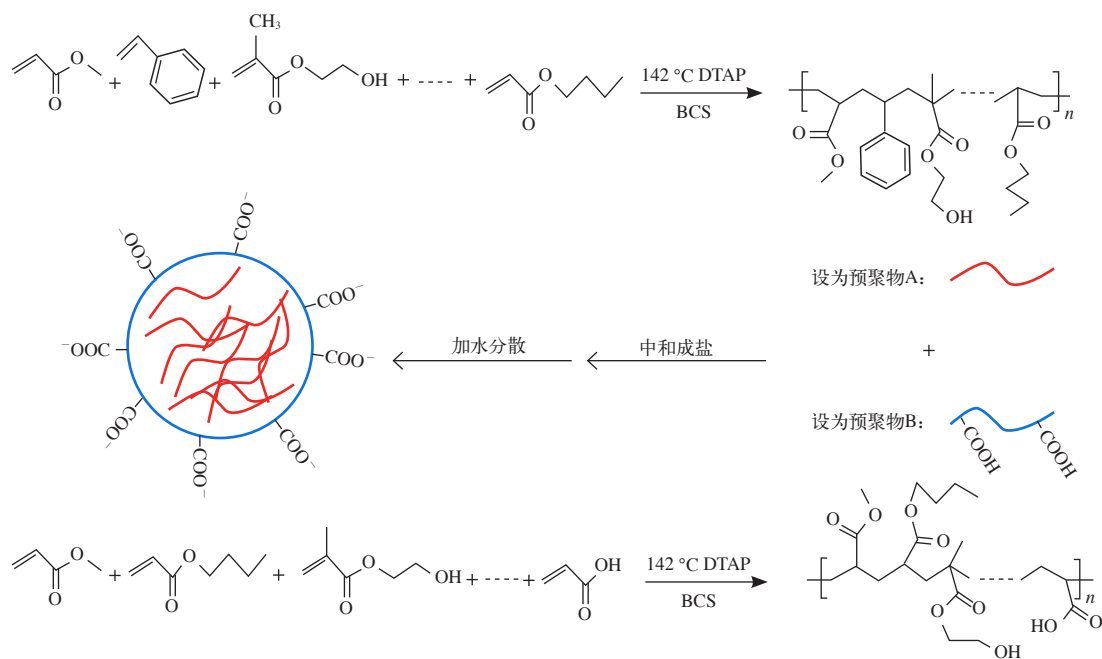


图1 羟丙分散体的合成机理

Fig. 1 Synthesis Mechanism of Hydroxy Polyacrylate Secondary Dispersion

体与羟丙乳胶混合时,羟丙分散体的溶剂会破坏乳胶体系的水油平衡,因为溶剂通常会在水相、乳胶颗粒和溶剂滴之间重新分配。这种新的平衡通常会引起表面活性剂在不同相之间的重新分配^[13],造成羟丙乳胶出现破乳、絮凝和外观通透性变差等现象。

本文选取羟丙分散体合成阶段常用的溶剂乙二醇丁醚(BCS)、S-100[®]溶剂油、丙二醇丁醚(PnB)和正丁醇(NBA),分别在乳胶树脂(HPL-1,平均粒径约为110 nm)中添加5%(质量分数,后同)的用量,探究溶剂对羟丙乳胶的影响。

根据图2和表4可知,BCS对羟丙乳胶没有太大的影响,斥水型溶剂S-100[®]会使得羟丙乳胶发白,通透性变差,而溶剂PnB和NBA会使得乳胶粒子破乳,出现小凝胶。这主要是因为溶剂在进入羟丙乳胶体系后会依据其自身性质进行重新分配,疏水性较强的溶剂S-100[®]小部分会吸附游离于水相的乳化剂形成新的胶束,大部分会被乳胶粒子吸收进内相,不断增大内相体积造成羟丙乳胶溶胀、粒径变大以至于树脂发白通透性变差。亲水性较强的BCS大部分溶于水,小部分会分布在乳胶粒子的表面水化层中,对乳胶粒子的粒径影响较小。而NBA和PnB在水相和乳胶粒子内相都会存在一定的配比,乳胶粒子内相在吸收NBA和PnB的溶胀过程中会出现乳化剂的解吸附^[14],降低胶体粒子的稳定性使得内相析出造成破乳的现象。综上所述,在选择不同羟丙分散体与羟丙乳胶进行混合时,使用BCS作为溶剂与羟丙乳胶的相容性较好。

虽然实验结论所得BCS的相容性比较好,但BCS属于“双高”风险名单中的试剂,所以在实际应用过程中要根据实际应用环境慎重选择或者寻找更合适的溶剂进行替代。

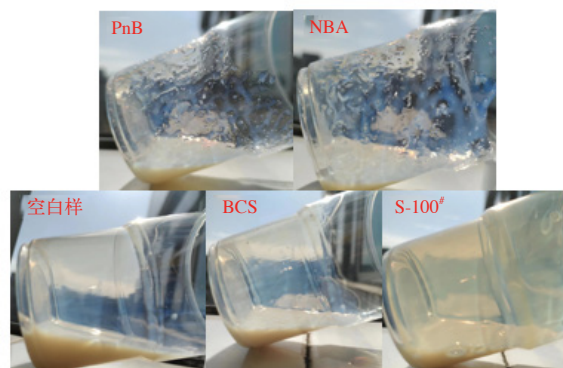


图2 不同溶剂对羟丙乳胶的影响照片

Fig. 2 Photos of Effect of Different Solvents on Hydroxypropyl Latex

表4 不同溶剂对羟丙乳胶性能的影响

Table 4 Effect of Different Solvents on Hydroxypropyl Latex

溶剂类型	BCS	S-100 [®]	PnB	NBA
HPL-1外观	无变化	通透性变差	破乳, 出现小凝胶	破乳, 出现小凝胶
PS _A /nm	117.2	136.8	—	—

注:PS_A(Particle Size after)为加入溶剂后羟丙乳胶的粒径。

2.1.2 酸值的影响

在羟丙分散体制备过程中,聚合物的自乳化转水是通过在聚合物链段上引入—COOH来实现,所以酸值的大小直接影响到羟丙分散体粒子本身的亲水性。

而大部分羟丙乳胶是使用阴离子乳化剂制备而成,阴离子乳化剂使得胶粒表面带有负电荷的双电子层,胶粒之间产生的电荷排斥作用使得树脂稳定不会发生聚沉和破乳,这种负电荷带来的电荷排斥作用对

带有正电荷的多价离子非常敏感^[15]。在羟丙分散体和羟丙乳胶的混合过程中,乳胶粒子存在的稳定环境被破坏,造成混合树脂出现发白、通透性变差等现象。所以本文选择不同酸值的羟丙分散体(HPSD)与羟丙乳胶HPL-1(粒径约为110 nm)按照质量比1:1配成混合树脂(HPSDL),探究不同酸值的羟丙分散体对杂化树脂的影响,结果如表5所示。

表5 不同酸值的羟丙分散体对混合树脂性能的影响

Table 5 Effect of Hydroxypropyl Dispersions with Different Acid Values on Mixed Resins

酸值/(mg KOH · g ⁻¹)	5.15	5.89	6.62	7.34	8.10	8.83	9.57
HPSD外观	蓝光弱, 通透性一般	蓝光弱, 通透性一般	蓝光强, 通透性好	蓝光强, 通透性好	蓝光强, 通透性好	蓝光强, 通透性好	蓝光强, 通透性好
HPSDL外观	蓝光弱, 通透性一般	蓝光弱, 通透性一般	蓝光强, 通透性好	蓝光强, 通透性好	蓝光强, 通透性好	蓝光弱, 通透性一般	蓝光弱, 通透性一般
PS _{HPSD} /nm	154.5	143.2	118.5	112.7	106.9	103.7	96.6
PS _{HPSDL} /nm	138.0	132.8	119.1	117.8	119.9	129.2	136.1

注:PS_{HPSD}为羟丙分散体粒径;PS_{HPSDL}为混合树脂粒径。

从表5可知,随着羟丙分散体酸值不断增加,单一羟丙分散体的粒径不断减小,树脂外观通透性变强。对比羟丙分散体、羟丙乳胶和混合树脂粒径可知,使用酸值更高的羟丙分散体与羟丙乳胶进行混合时,对混合树脂的外观和粒径有更大的影响。这主要是因为,羟丙分散体的制备过程中由于胺中和使得壳层的羧基被中和,增加羟丙分散体粒子的水溶性,壳层羧基被胺中和会产生胺正离子,酸值越高,产生的胺正离子越多,这些胺正离子在混合树脂的体系中会中和乳胶粒的双电层中的负电荷,降低乳胶粒的电荷排斥作用,破坏胶粒

的稳定粒子结构,使得部分的乳胶粒子发生聚并^[16],造成混合树脂粒径变大,通透性变差的现象。所以,在选择不同羟丙分散体与羟丙乳胶进行混合时要确保羟丙分散体酸值在8.83 mg KOH/g以下。

2.2 HPSD/HAL配比对水性2KPU涂料的影响

基于优化上述相容性影响因素的前提下,本实验挑选表6中两种羟丙分散体(HPSD)与3种羟丙乳胶(HPL)组合成6种HPSDL系列混合树脂(如表7所示),探究HPSD/HAL配比对水性2KPU涂料的影响。

表6 水性羟基丙烯酸树脂参数

Table 6 Parameters of Waterborne Hydroxyl Acrylic Resin

水性羟基丙烯酸树脂类型	HPSD-A	HPSD-B	HPL-1	HPL-2	HPL-3
羟基含量/%	2.5	3.6	2.0	2.0	2.0
固含量/%	45±1	45±1	43±1	45±1	45±1
黏度(25℃)/(mPa·s)	2 860	4 970	200	200	200
T _g /℃	40	40	38	56	75
w(溶剂)/%	6	10	0	0	0

表7 HPSD/HAL混合后的羟基树脂

Table 7 Hydroxyl Resins after HPSD/HAL Mixing

羟丙乳胶类型	HAL-1	HAL-2	HAL-3
羟丙分散体HPSD-A	HPSDL-1A	HPSDL-2A	HPSDL-3A
羟丙分散体HPSD-B	HPSDL-1B	HPSDL-2B	HPSDL-3B

根据表8结果结合上述树脂参数可知,羟丙乳胶的加入可以有效降低羟丙分散体的黏度,随着混合树

脂中拼入的羟丙乳胶的T_g不断增高,涂膜的光泽不断降低,表干时间不断加快,而拼入的羟丙分散体羟基含量越高,混合树脂黏度变大,涂膜光泽稍有增加,但干燥速度变慢。这主要是因为,在同一羟丙乳胶中拼入不同的羟丙分散体时,羟基含量越高的羟丙分散体,其黏度越高,因为羟基含量高,分子间氢键作用强;为了降低树脂黏度,往往会加入更多溶剂,这些溶剂在涂膜成膜阶段可以作为成膜助剂使用,对混合树脂的

涂膜光泽起促进作用,但高沸点溶剂的存在也会对涂膜干燥时间造成影响。而在同一羟丙分散体中拼入不同的羟丙乳胶的情况下,拼入的羟丙乳胶 T_g 越高,混合树脂 T_g 不断增加,对于涂膜干燥速度有促进作用,但过高的 T_g 也会影响涂膜的流平,降低涂膜的光泽。综上所述,对比拼入HPSD-A和HPSD-B两种羟丙分散

体的性能数据可知,低羟基含量的HPSD-A干燥速度快,机械性能优异,使用的固化剂少,成本较低。而对比HPL-1、HPL-2和HPL-3的性能, T_g 适中的HPL-2可以在保证涂膜性能的前提下,使得混合树脂的干燥速度变快。所以使用HPSD-A搭配HPL-2组成的HPSDL-2A树脂光泽丰满度高,机械性能优异且干速快。

表8 不同混合树脂制备水性2KPU涂膜的性能
Table 8 Effect of Different Mixed Resins on Waterborne 2K-PU Coatings

羟基树脂类型	HPSDL-1A	HPSDL-2A	HPSDL-3A	HPSDL-1B	HPSDL-2B	HPSDL-3B
羟基含量/%	2.25	2.25	2.25	2.8	2.8	2.8
黏度(25℃)/(mPa·s)	1 250	1 300	1 200	3 000	3 050	2 980
光泽(20°/60°)/%	85.4/93.1	84.7/92.6	80.1/90.4	86.4/93.5	84.4/92.3	81.6/91.5
铅笔硬度	HB	F	F	F	F	H
耐冲击性(正/反)/(kg·cm)	50/50	50/50	40/40	50/50	50/50	50/40
表干时间/min	48	36	25	50	42	30

基于HPSD-A搭配HPL-2组成混合树脂HPSDL-2A的情况下,本实验改变HPSD-A/HPL-2的比例,讨

论不同比例下HPSD/HPL对涂膜性能的影响,结果见表9。

表9 不同HPSD/HAL比例对2KPU涂料性能的影响
Table 9 Effect of Different HPSD/HAL Ratios on 2K-PU Coatings

$m(\text{HPSD-A}):m(\text{HPL-2})$	7:3	6:4	5:5	4:6	3:7
黏度(25℃)/(mPa·s)	1 750	1 590	1 300	1 085	875
光泽(20°/60°)/%	85.7/93.2	85.0/92.8	84.7/92.6	82.1/91.4	79.6/90.1
铅笔硬度	F	F	F	F	F
附着力/级	0	0	0	0	0
耐冲击性/(kg·cm)	50/50	50/50	50/50	50/40	40/40
35℃活化期/h	2	3	4	3	2
表干时间/min	48	40	36	30	25

从表9可知,随着混合树脂中HPL-2用量不断增加,树脂黏度和涂膜光泽不断降低,表干时间不断加快,活化期时长先增加后降低。这主要是因为,随着羟丙乳胶用量的增加,混合树脂的 T_g 不断提高,干速也随之提升,但由于羟丙乳胶与固化剂的相容性较差,使得二者反应不完全造成涂膜机械性能下降,光泽不断降低。羟丙乳胶低黏度的特性可以改善羟丙分散体活化期内黏度上升的缺陷,所以混合树脂的活化期可以延长,但是随着羟丙乳胶份数的增加,羟丙乳胶与固化剂相容性较差,使得涂膜光泽不断下降。所以,综合上述影响,当混合树脂的HPSD-A/HPL-2质量比例为5:5时,可兼顾光泽高、活化期长及干速快的优势。

2.3 成膜助剂对水性2KPU涂料的影响

确定混合树脂的类型和比例后,涂料配方中的成膜助剂对水性2KPU涂料的施工性影响极大,好的成膜助剂可以有效改善涂膜的成膜性能,防止涂膜弊

病。对于双组分2KPU涂料而言,一般选用两种或两种以上不同的成膜助剂组合来调节涂膜性能,所以本实验选用几种常用的成膜助剂丙二醇甲醚(PM)、二丙二醇丁醚(DPnB)、二乙二醇丁醚(DBG)、乙二醇丁醚(BCS)和二丙二醇甲醚(DPM),质量分数为配方总量的6%进行测试,探讨它们对水性2KPU涂料的影响,结果见表10。

根据表10的测试结果可知,不同成膜助剂由于理化性质不同,分别对涂膜的性能造成影响。在所有成膜助剂当中DPnB光泽最高,活化期最长,但干燥速度较慢;而PM的干燥速度最快,光泽和活化期较差。这主要是因为DPnB沸点较高,而高沸点成膜助剂在干燥过程中可以充分促进树脂粒子与固化剂粒子的聚集融合,有利于成膜反应的进行,从而提高涂膜交联度和致密性,可获得更好的涂膜光泽。而成膜助剂对涂膜干燥速度的影响主要与其沸点和挥发速度相关,

表10 不同成膜助剂对水性2KPU涂料性能的影响

Table 10 Effect of Different Film-Forming Additives on Waterborne 2K-PU Coatings

成膜助剂类型	PM	DPnB	DBG	BCS	DPM	DPnB+PM	DBG+PM
光泽(20°/60°)/%	82.1/91.6	85.6/94.1	84.3/93.6	81.2/90.2	83.2/92.4	84.6/93.7	83.5/92.3
表干时间/min	30	50	65	45	42	36	48
35 °C活化期/h	3	5	3	3	3	4	3

PM沸点相对较低,在湿膜干燥过程中挥发相对较快,所以干燥速度最快,但快速的干燥速度也会降低湿膜流平时间,影响涂膜表现,对光泽造成一定影响。水性2KPU涂料配方中使用的成膜助剂通常为醇醚类溶剂,含有一定量的活性羟基,这些活性羟基会一定程度上与固化剂中的一NCO基团作用,影响漆液的活化期。而DPnB对活化期影响较小,可能是由于其挥发相对较慢,且对树脂和固化剂的相容性较好。综合表10中不同成膜助剂对水性2KPU涂料的影响,单一的成膜助剂对涂膜性能的影响是不全面的,考虑到涂膜干燥速度、光泽及活化期的性能平衡,本实验特意设计了两种组合成膜助剂(PM+DPnB和PM+DBG)的实验,其质量比均为1:1。从表10中组合成膜助剂的对比结果可以看出,DPnB搭配PM的成膜助剂组合可以使得涂膜同时具备高光泽、长活化期及快干的优势,是本体系统成膜助剂的最佳选择。

2.4 增稠剂对水性2KPU涂料的影响

在涂料中适当地加入增稠剂可以有效地改变涂料的流变特性,增加其触变性,使之具有更加优异的贮存稳定性和施工性。合适的增稠剂可以提高涂料贮存的黏度,减少分水、沉底和涂料组分分离的现象,在喷涂时降低涂料黏度,获得优异的喷涂雾化性,在喷涂完毕后又赋予涂膜较好的抗流挂性和流平性。本文选择碱溶胀型增稠剂(TT735)、纤维素醚(250HBR)及聚氨酯缔合型增稠剂(Coapur XS-83),添加量均为配方总量的0.3%(质量分数),探究不同类型的增稠剂对水性2KPU涂料的影响。

根据图3和图4可知,3种不同的增稠剂均会对活化期造成影响,纤维素醚类增稠剂250HBR对水性2KPU涂料活化期内黏度变化影响较小,但是对于涂膜的光泽丰满度影响较大,这主要是因为,纤维素醚增稠机理是与周围水分子形成氢键进行增稠,虽然在活化期内对体系黏度影响不大,但在喷涂过程中会造成雾化效果变差,漆液出枪不流畅使得涂膜流平性丧失,影响涂膜光泽丰满度。碱溶胀型增稠剂TT735对活化期内的黏度影响呈下降趋势,这是由于TT735对于双组分聚氨酯体系的pH值极其敏感,其适用的pH值为8~9,而随着体系中反应不断进行,CO₂不断生成,体系pH值不断降低,使得增稠效率不断降低,降

低体系黏度。由于TT735对体系的pH值要求比较高,只有当体系pH值在其适用范围之内才能达到较佳的增稠效率,使用条件过于严苛,所以不适合作为本体系的增稠剂。聚氨酯缔合型增稠剂Coapur XS-83对活化期内黏度的影响比较均匀,而且制备的涂膜具备良好的光泽丰满度。这是因为其中疏水分子链部分与树脂、颜填料等缔合形成三维网状结构进行增稠,这是一种动态结构,在喷涂时,高剪切作用打开缔合网络,降低体系黏度,提升漆液雾化性,喷涂完毕后,形成缔合网络需要一定时间,可以给予湿膜一定的流平时间,以形成光泽高丰满度好的涂膜。综上所述,聚氨酯缔合型增稠剂Coapur XS-83在保证涂膜高光泽丰满度的情况下,对活化期内黏度影响较小,适合作为本体系的增稠剂。

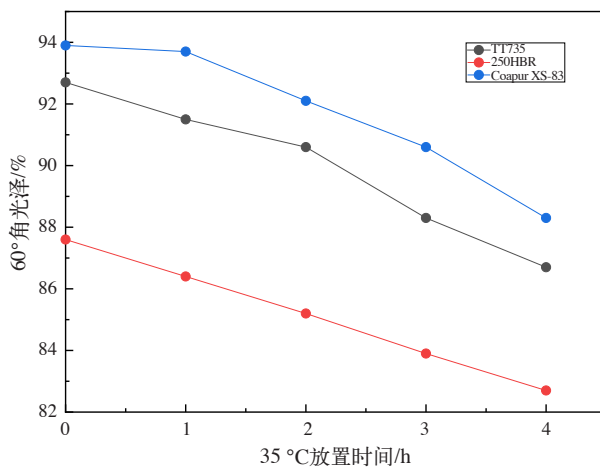


图3 不同增稠剂对活化期内涂膜光泽的影响

Fig. 3 Effect of Different Thickeners on the Gloss during Activation Period

2.5 水性2KPU涂料综合性能

表11和表12是混合树脂HPSDL-2A搭配AQUAPU-298固化剂制备的双组分2KPU涂料的活化期及综合性能,从测试结果可以看出,制备的2KPU涂料20°角光泽高达84.7%,35 °C活化期长达4 h,表干时间36 min。以HPSDL-2A制备的2KPU涂料将两种树脂的性能特点充分结合起来,能够实现在保持高光泽、高装饰性的同时,有效地降低成本,进一步提升其干燥速度,延长其活化期。

本文很好地利用了羟丙乳胶低黏度、快干的特

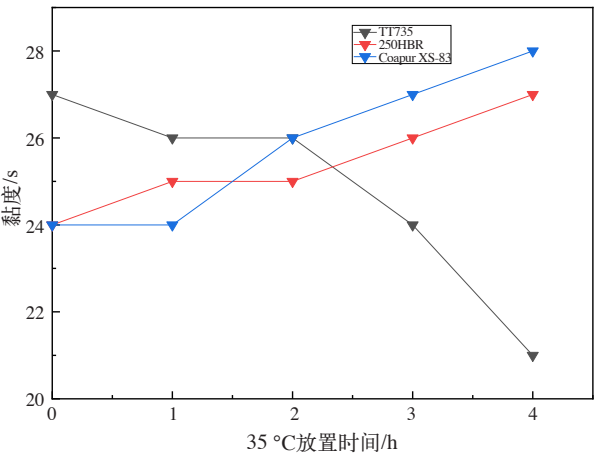


图4 不同增稠剂对活化期内涂料黏度的影响
Fig. 4 Effect of Different Thickeners on Viscosity during Activation Period

性,改善了丙烯酸分散体型2KPU涂料的干速与活化期等不足,同时降低其成本。当然,实际使用过程中应依据不同的实际应用场景和性能要求进一步优化和调整制漆配方。针对这类混拼型水性羟基丙烯酸树脂的开发利用,后续将在不同树脂间的相容性机理研究、高性能水性烤漆树脂开发等方面开展进一步的工作。

3 结 语

本文通过探讨羟丙分散体的溶剂和酸值对羟丙乳胶的影响,研究不同羟丙分散体/乳胶的配比,筛选合适的增稠剂和成膜助剂,制备出一款长活化期快干型水性2KPU涂料。实验结果表明,当混拼的羟丙分散体使用溶剂BCS,酸值低于8.83 mgKOH/g时得到的水性羟基树脂相容性最佳,成膜物由低溶

表11 水性2KPU涂料的活化期
Table 11 Comprehensive Properties of 2K-WPU Coatings

测试时间/h	0	1	2	3	4	5
黏度(35 °C)/s	24	24	29	34	37	47
光泽(20°/60°)/%	84.7/93.6	84.3/93.4	82.4/91.5	81.8/90.6	78.9/88.3	65.2/82.5

表12 水性2KPU涂料综合性能
Table 12 Activation Period of Waterborne 2K-PU Coatings

测试项目	技术指标	测试结果	依据标准
光泽(20°/60°)/%	82.0/90.0	84.7/93.6	GB/T 1728—1979
硬度	>HB	F	GB/T 1730—1993
附着力/级	0	0	GB/T 1720—1979
柔韧性/mm	1	1	GB/T 1731—1993
抗冲击性/(kg·cm)	50/50	50/50	GB/T 1732—1993
35 °C活化期/h	>3	4(具体见表11)	—
表干时间/min	<45	36	GB/T 1728—1979

剂含量的羟丙分散体和 T_g 适中的羟丙乳胶组成,其混合比例为5:5,使用对活化期影响较小的DPnB和沸点较低的PM作为成膜助剂,以聚氨酯缔合型增稠剂Coapur XS-83为流变助剂制备的长活化期快干型涂料机械性能优异,拥有良好的表观装饰性,成本较低,可以在保证干燥速度的情况下兼顾长活化期的优势,提升水性双组分聚氨酯涂料整体施工性和应用性,进一步拓展其应用领域。

参考文献

[1] GENG X Y, HU Z Y, YANG F, et al. Preparation and Characterization of Aqueous Polyurethane Polyol Used in Waterborne Two-Component Polyurethane Coating[J]. Applied Mechanics and Materials,2013,470:53-57

[2] 王武生.水性双组分聚氨酯涂料理论与实践[J].涂料技术与文摘,2008,29(7):11-20,27

[3] 殷晓宇,韩康,李国龙,等.轨道车辆用水性双组分聚氨酯面漆耐候性的影响因素研究[J].中国涂料,2021,36(12):16-21

[4] 李金旗,朱德勇,庞博.水性双组分聚氨酯涂料在大型交通工具和工程机械领域的应用[J].涂料工业,2018,48(6):43-50,55

[5] 张彪,薛玉华,张岩,等.水性双组分聚氨酯涂料研究新进展及应用现状[J].中国涂料,2022,37(11):10-14

[6] ZHOU Q G, WANG Y Y. Preparation and Application of Modified Hydroxyl Acrylic Dispersion without Solvent by A Four Step Synthetic Approach[J]. Progress in Organic Coatings,2019,130:93-98

(下转第76页)

核壳乳胶的制备及其对阻尼涂料性能的影响研究

宋 杨, 王志强, 张 蕾, 周宪民
(沈阳帕卡瀚精有限公司, 沈阳 110000)

摘 要: 本研究采用预乳化半连续滴加的方式, 以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、苯乙烯为主要单体, 聚合出性能优异的核壳结构水性丙烯酸乳胶。探究了乳胶结构、交联剂及链转移剂对乳胶及水性阻尼涂料性能的影响。根据实际应用结果, 进行乳胶配方优化, 得出水性阻尼涂料用耐高温烘烤高阻尼乳胶优化配方。最终结果表明: 当核壳比为3:7, 玻璃化转变温度分别为20℃与-10℃时, 可以形成稳定的核壳结构。相比于普通结构乳胶, 以该乳胶为主要原料制备的水性阻尼涂料, 高温烘烤表面平整, 有不起泡、无裂纹的特点, 且阻尼值高。

关键词: 丙烯酸酯乳胶; 核壳结构; 高温抗起泡性; 阻尼性能; 减震降噪

中图分类号: TQ630.7⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2023)12-0068-06

DOI:10.13531/j.cnki.china.coatings.2023.12.010

Preparation of Core-shell Latex and Research on Its Influence on the Properties of Damping Coatings

SONG Yang, WANG Zhi-qiang, ZHANG Lei, ZHOU Xian-min
(Shenyang Parkerizing Co., Ltd., Shenyang 110000, Liaoning, China)

Abstract: In this study, the waterborne acrylic latex with excellent core-shell structure was polymerized through semi-continuous method using methyl methacrylate, butyl acrylate and styrene as main monomers. The effects of latex structure, cross-linking agent and chain transfer agent on the properties of latex and waterborne damping coatings were investigated. According to the practical application results, the optimal formula of high temperature baking high damping latex for waterborne damping coatings was obtained. The research result shows that when the core-shell ratio is 3:7 and the glass transition temperature is 20℃ and -10℃ respectively, a stable core-shell structure can be formed. Compared with the common structure latex, the waterborne damping coatings prepared from the latex has the characteristics of flat surface, no foaming, no cracking and high damping value.

Key words: acrylic latex, core-shell structure, resistance to foaming at high temperatures, damping capacity, shock absorption and noise reduction

0 前 言

近几年, 新能源汽车迅速崛起, 原因之一是考虑环保和生态的可持续性。减震降噪的水性阻尼涂料由

于其环境友好性能也广受各汽车生产商及主机厂的青睐。水性阻尼涂料是由丙烯酸酯乳胶、无机填料、助剂等组成, 通过将机械能转化为内能的过程, 达到能

收稿日期: 2023-10-26

作者简介: 宋杨(1994—), 女(满族), 辽宁葫芦岛人。助理工程师, 本科, 主要从事水性树脂及涂料研究相关工作。

量释放,进而起到减震降噪的作用。在汽车涂装生产线上,阻尼涂料喷涂后便进入高温烘道,在140~160℃下直接烘干,一次成膜厚度约3 mm以上。这就带来了一个问题,阻尼涂料表面受热迅速成膜干燥,内部水分无法蒸发,造成表面开裂、鼓包,由此也会影响阻尼峰值和阻尼温域。

水性阻尼涂料由丙烯酸酯乳胶、助剂、颜填料、纯水等组成。在阻尼涂料体系中,除粉料外,作为主要成膜物的水性丙烯酸乳胶是影响阻尼特性和应用施工的另一关键因素^[1-2],它的性能优劣决定着涂料的品质。高性能的丙烯酸乳胶会使阻尼涂料具有良好的稳定性、耐水性,优良的阻尼性能,以及可以使阻尼涂料具有良好的施工性。

本研究以合成高阻尼、耐高温烘烤的乳胶为目的,采用核壳聚合工艺,通过调整核壳比例及合适的玻璃化转变温度差,形成了稳定的硬核软壳的结构。硬核为粒子提供骨架支撑作用,且其中疏水单体所占比例较大,降低核层表面张力;软壳使粒子具柔顺性和更稀松的链段,为水蒸气的排出提供孔道。本文在乳液聚合工艺的基础上,探究了乳胶结构、交联剂及链转移剂对乳胶及水性阻尼涂料性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料和仪器

水性丙烯酸酯乳胶制备原料:磺基琥珀酸烷基醇醚酯钠盐,A102,深圳祥润新材料有限公司;脂肪醇聚氧乙烯醚,AEO-9,万华化学集团股份有限公司; γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,KH-570,湖北江瀚新材料股份有限公司;丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、苯乙烯(St)、二乙烯苯(DVB)、*N*-羟甲基丙烯酰胺(NMA)、碳酸氢钠、过硫酸铵(APS)、十二烷基硫醇(NDM)、氨水,国药集团化学试剂。

水性阻尼涂料制备原料:水性丙烯酸乳胶,自主开发;重质碳酸钙,工业级,开原鑫鑫矿业有限公司;云母粉,工业级,灵寿县嘉硕建材加工有限公司;石墨,工业级,灵寿县石峰矿业加工厂;玻璃鳞片,工业级,摩尼环保科技有限公司河北有限公司;微球发泡剂,F-36,日本松本油脂制药株式会社;分散剂,FN211,海名斯-德谦(上海)化工有限公司;增稠剂,RHEOLATE150,海名斯-德谦(上海)化工有限公司。

实验仪器:悬臂搅拌器,RW40 digital,德国艾卡;多功能高速分散设备,BGD745,标格达精密仪器(广州)有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器,DF-101S,中仪科瑞设备有限公司;烘箱,ST-110,爱斯佩克环境仪器(上海)有限公司;激光粒度仪,Mastersizer3000

型,马尔文仪器有限公司;阻尼测试系统,ETA,加拿大麦克纳姆公司。

1.2 水性丙烯酸核壳乳胶的制备

水性丙烯酸乳胶制备原料见表1。

表1 水性丙烯酸乳胶合成配方用量
Table 1 Formulation and Dosage of Synthetic Waterborne Acrylic Latex

原料	w/%
甲基丙烯酸甲酯(MMA)	15
丙烯酸丁酯(BA)	25
苯乙烯(St)	7
丙烯酸(AA)	0.2~1.0
硅烷偶联剂(KH-570)	0.1~1.0
乳化剂(AEO-9)	0.2~0.5
乳化剂(A102)	0.5~1.0
引发剂(APS)	0.2~0.5
链转移剂(NDM)	0~1
碳酸氢钠	0.1
氨水	0.1~1.0
水	50
合计	100

首先预制好核乳化液与壳乳化液。将四口圆底烧瓶置于恒温油浴锅内,烧瓶上装好搅拌器、冷凝器、温度计和滴液漏斗,向四口瓶中加入去离子水、乳化剂OP-10、乳化剂A102、碳酸氢钠和1/5的APS溶液,升温至80℃,待温度稳定后同时滴加核乳化液和1/4的引发剂溶液,滴加时间1.5 h,保温30 min。保温结束后缓慢滴加入壳单体预乳化液及剩余的APS溶液,滴加时间2.5 h,然后升温至85℃并保温1.5 h。反应结束后,降温至40℃以下,用氨水调节pH值至8.5,出料。即可得到耐高温烘烤、高阻尼核壳乳胶。合成路线图如图1所示。

1.3 水性阻尼涂料的制备

水性阻尼涂料制备配方见表2。

将配方量乳液置于容器中开启搅拌,依次加入助剂、填料等原料,全部加入后搅拌均匀,高速分散。然后采用物理真空方法对涂料进行真空搅拌处理。为保证实验的一致性,阻尼涂料打样配方除所用乳胶不同外,其他均一致。

1.4 性能测试及表征

粒径测试:采用马尔文帕纳科粒度仪MS3000,将乳胶样品分散于水中,参考激光粒度仪分析方法通则。

阻尼测试:阻尼测试按照GB/T 18258—2000《阻尼材料阻尼性能测试方法》标准,标准样件制备:冷轧板220 mm×10 mm×0.8 mm,涂层尺寸200 mm×10

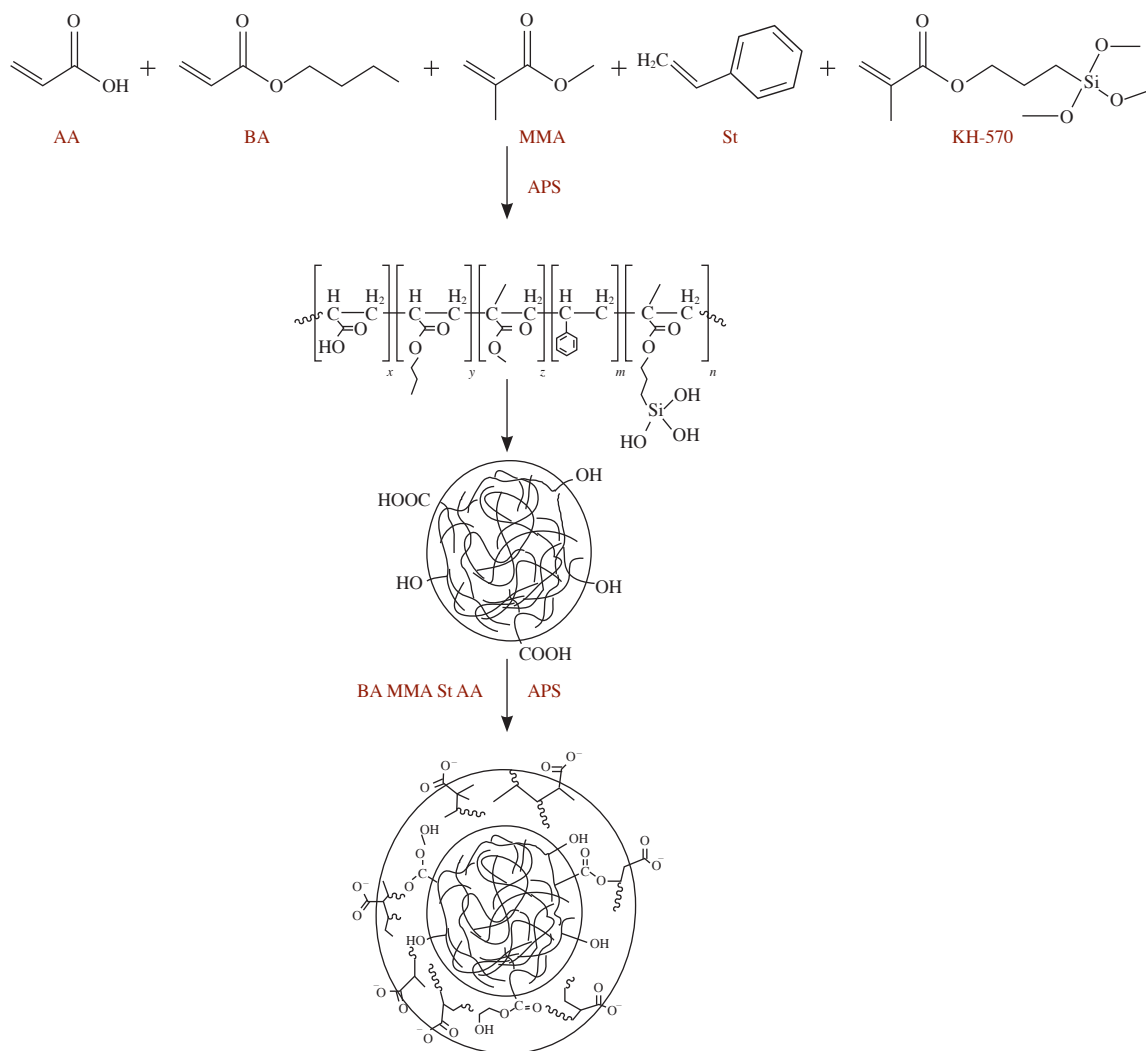


图1 核壳乳胶合成路线图

Fig. 1 Synthetic Route of Core-Shell Latex

表2 水性阻尼涂料参考配方

Table 2 Reference Formulation and Dosage of Waterborne Damping Coatings

原料	w/%
水	5
乳胶	35
重质碳酸钙	50~60
云母粉	1~2
石墨	1~5
玻璃鳞片	0~3
微球发泡剂F-36	0~1
分散剂FN211	0.5~2.0
增稠剂RHEOLATE150	0~1

mm×3 mm。固化条件: 140 °C烘烤20 min, 经阻尼测试系统测试得出阻尼值。

高温烘烤测试: 将阻尼涂料涂覆在电泳板上, 湿膜厚度3 mm, 经150 °C鼓风干燥20 min确定表面形态是否符合工艺要求。

2 结果与讨论

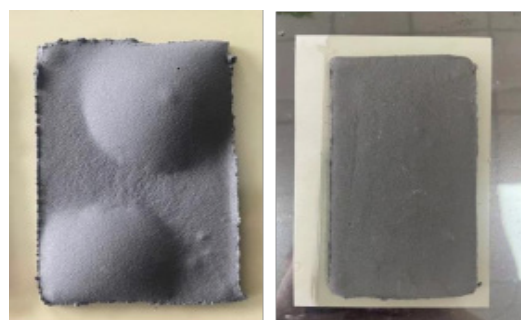
2.1 核壳结构对阻尼涂料性能影响

按照表1原料配比分别合成了普通结构乳胶与核壳结构乳胶, 并制备了阻尼涂料, 考察了两种结构分别对涂料高温烘烤抗起泡性和阻尼性能的影响。

由于核壳粒子的可设计性、核与壳单体的可选择搭配性以不同组分间的协调配合作用, 使核壳结构乳胶相比于传统普通结构乳胶占据更多的优势^[3]。本乳胶粒子为硬核软壳结构, 硬核为粒子提供骨架支撑作用, 且其中疏水单体所占比例较大, 表面张力较低。涂料涂装后进入高温烘道, 在140~160 °C鼓风干燥的条件下, 水蒸气迅速从涂料体系中蒸发出来时, 较低

的表面张力会加速内部水分的蒸发速度;而软壳的设计使粒子具柔顺性,壳层无交联的设计使这层的链段更稀松,为水蒸气的排除提供孔道。如图2所示,同样经高温鼓风干燥,核壳结构的乳胶制备的阻尼涂料表面平整,不起泡、无裂纹,而普通结构的乳胶鼓泡严重。

这样的结构优势同样体现在阻尼性能上,核层与壳层不同的玻璃化转变温度,从而达到了拓宽有效阻尼温域的目的,硬核软壳的设计使整个粒子外层兼具柔顺性与高弹性,内耗值增加^[4],阻尼性能在一定程度上得以提升。如图3所示,普通乳液在40℃、20℃、0℃下的损耗因子分别为0.161 4、0.150 9、0.067 4,而相同单体制备出的核壳乳胶则为0.230 5、0.202 5、0.074 0,在0℃、20℃、40℃温度下的损耗因子均高于普通乳液。

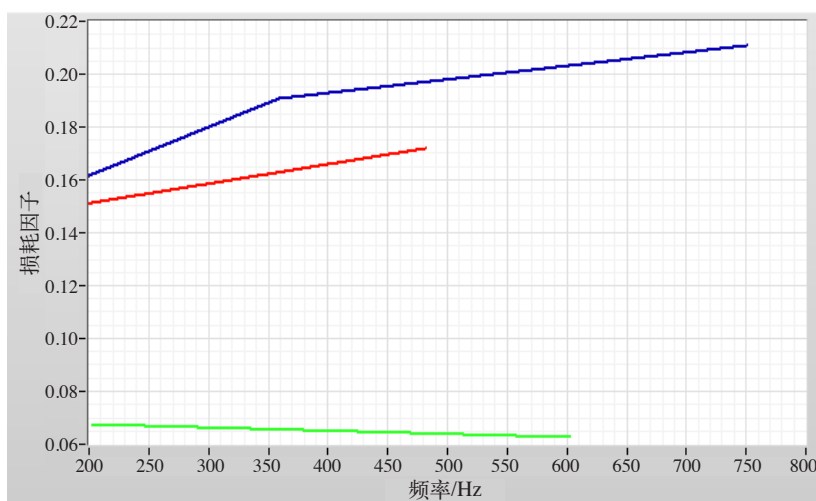


(a)普通结构乳胶

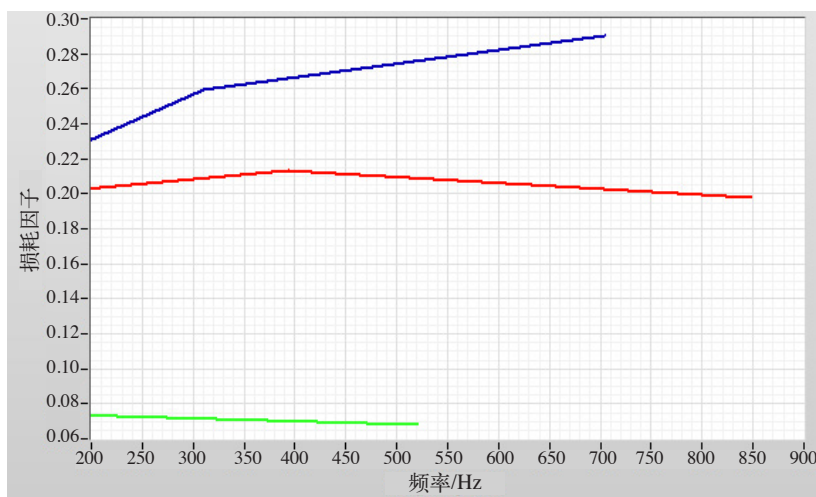
(b)核壳结构乳胶

图2 普通结构乳胶与核壳结构乳胶制备阻尼涂料高温鼓风干燥后效果对比图

Fig. 2 Comparison of the Effect of Damping Coatings Prepared with Normal Structure Latex and Core-Shell Latex after High Temperature Blast Drying



(a)普通结构乳胶



(b)核壳结构乳胶

— 40℃温域下的复合损耗因子 — 20℃温域下的复合损耗因子 — 0℃温域下的复合损耗因子

图3 普通结构乳胶与核壳结构乳胶制备阻尼涂料的损耗因子对比图

Fig. 3 Comparison of Loss Factors of Damping Coatings Prepared with Common Structure Latex and Core-Shell Latex

2.2 交联剂对阻尼涂料性能的影响

交联剂的加入可以使高分子聚合物的线型结构连接成紧密的三维网状结构, 乳胶性能得到提升^[4-5]。应用于该体系中, 利用交联剂的特性提升阻尼涂料的阻尼值。本文陈述了实验过程中交联剂KH-570和DVB的使用, 其中KH-570参与聚合时效果更好, 所以重点考察了KH-570的加入方式及用量对乳胶及阻尼涂料性能的影响进行了分析。

交联剂二乙烯苯(DVB)随核层加入到体系中, 结果如表3所示。本研究考察了0.1%、0.25%、0.5%及1% 4种质量分数的DVB对聚合效果和阻尼涂料打样效果的影响。结果表明, DVB的加入使聚合稳定性变差, 加入量越大出渣越多, 用量0.1%时虽有出渣, 但可以形成正常的乳胶, 由该乳胶制备的阻尼涂料触变性差, 黏腻拉丝, 施工性差, 由此可见, DVB不适用于该体系。

硅烷偶联剂KH-570在提升性能与平衡高温烘烤起泡性方面显示出了更优异的性能。如表4所示, 核层和壳层两个聚合过程都不加交联剂KH-570, 最终形成的是普通的无交联的线型聚合物核壳乳胶, 以该乳胶为原料制备的阻尼涂料阻尼值较低; 只在核层聚合物聚合过程添加交联剂KH-570, 最终得到的是壳层线型聚合物分子链和核层聚合物分子空间网状结构, KH-570加入量为0.1%(质量分数, 后同)时, 阻尼值大幅增加; 当继续增加核层KH-570用量, 合成后的乳胶

表3 DVB的加入对聚合效果及打样情况的影响
Table 3 Effect of DVB on Polymerization and Damping Coatings

实验编号	w/%	聚合效果	打样阻尼涂料
1	1.0	核聚合过程出渣严重, 实验终止	—
2	0.5	核保温期间状态变差, 出渣较多	—
3	0.25	核聚合正常, 壳滴料过程中2块硬渣	—
4	0.1	可以正常聚合完成, 挂釜, 有少量渣	湿胶触变性差, 黏腻拉丝

制备的阻尼涂料触变性差, 呈黏稠黏连状, 且高温烘烤起泡严重。以上3组实验证明交联剂KH-570的加入可提升涂料的阻尼性能, 但加入量过多会使高温烘烤性变差。对比实验2, 将相同用量的KH-570加入到壳层, 实验发现, 聚合出的乳胶出渣较多, 制样后的涂料触变性差, 耐高温烘烤性差。这是由于粒子外壳交联后, 文中2.1所述的稀松壳状结构被强度更大的网状结构取代, 抑制了内部水分蒸发速度, 导致在高温条件下, 涂料表面已经成膜干燥, 内部水分不能及时排出, 出现起泡严重的问题。因此经过论证, 在核层添加0.1%交联剂KH-570合成的乳胶状态良好, 且由此制备阻尼涂料性能最优。

表4 KH-570的加入对乳胶及阻尼涂料性能的影响

Table 4 Effects of Addition of KH-570 on Properties of Latex and Damping Coatings

实验编号	w(KH-570)/%		乳液状态	制样后涂料状态	起泡性	阻尼值		
	核	壳				40 °C	20 °C	0 °C
1	0	0	状态良好	状态良好	略起泡	0.144 0	0.135 0	0.070 5
2	0.1	0	状态良好	状态良好	无起泡	0.230 5	0.202 5	0.074 0
3	0.2	0	状态良好	触变性差	起泡严重	—	—	—
4	0	0.1	聚合出渣较多	触变性差	起泡严重	—	—	—

2.3 链转移剂对阻尼涂料性能的影响

链转移剂已广泛应用于自由基聚合当中, 它可有效控制聚合物的相对分子质量, 进而控制聚合物产物结构, 以达到提高乳胶性能的目的^[6-7]。但在核壳乳胶中的研究相对较少, 特别是应用在阻尼涂料中的核壳乳胶。本实验考察了链转移剂十二硫醇的加入量对聚合物的转化率、凝胶率以及对应用实验阻尼涂料高温烘烤起泡性的影响。

如表5所示, 加入链转移剂NDM后转化率呈下降趋势, 添加量至0.75%(质量分数, 后同)时, 转化率明显降低, 说明NDM对聚合有一定负面影响。随NDM用量的增加, 凝胶率先下降后增加, 这是由于少量的链转移剂对聚合有缓聚作用^[8], 在该体系中NDM添加

量在0.25%时该作用效果最强。随着NDM加入量的增加, 聚合物乳胶的状态也发生相应的变化, 正常情况下乳胶粒径会先变小再增加, 乳胶状态会先变透明再逐渐变白^[8], 分析可能由于本实验NDM加入量相对于本体系较大, 前期变化未能观察到, 而是呈现粒径逐渐变粗, 乳胶透明度下降的趋势。根据制样阻尼涂料的应用实验的高温烘烤性最好, 最终确定NDM加入量为0.5%。

2.4 核壳乳胶粒径测试

综合乳胶聚合效果与涂料应用性能, 图4为最优条件下合成的核壳乳胶粒径测试结果, 粒径分布较窄, D_{50} 为0.189 μm 、 D_{90} 为0.261 μm , 且呈正态分布, 表明合成的核壳乳胶在聚合过程中没有新的核生成^[9]。

表5 NDM的加入对乳胶及阻尼涂料性能的影响

Table 5 Effect of Addition of NDM on Properties of Latex and Damping Coatings

w(NDM)/%	转化率/%	凝胶率/%	乳胶状态	制备阻尼涂料高温烘烤性
0	99.6	0.32	乳白色透明带蓝光	起泡
0.25	98.7	0.25	乳白色半透明带蓝光	略微起泡
0.5	98.1	0.37	乳白色略透明带蓝光	不起泡
0.75	95.6	0.65	乳白彩贝色, 粒子较粗, 长期放置分层	乳胶状态差, 未做应用

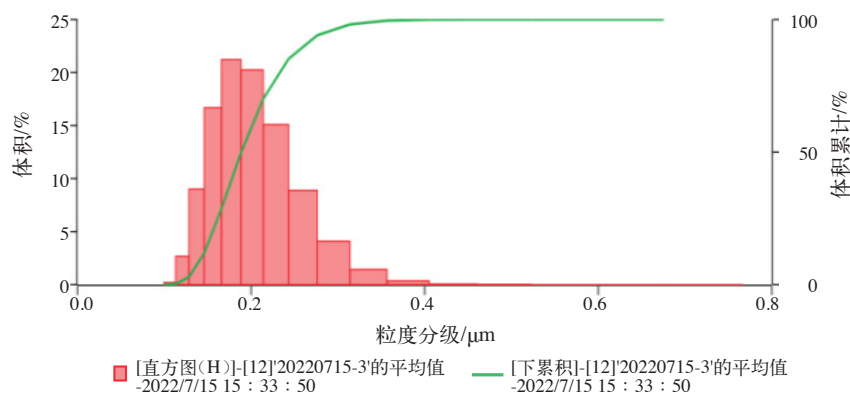


图4 核壳乳胶粒径分布图

Fig. 4 Particle Size Distribution of Core-Shell Latex

3 结 语

(1)该聚合工艺下合成的硬核软壳结构乳胶,核壳比为3:7,玻璃化转变温度分别为20℃与-10℃时,平均粒径189 nm。

(2)核中加入0.1%的KH-570可提高阻尼性,且不影响高温烘烤性及涂料状态。

(3)适量的链转移剂的加入对高温烘烤性有正向帮助,确定用量为0.5%。

(4)由该乳胶制成的阻尼涂料经150℃鼓风干燥后,表面平整、不起泡、无裂纹;0℃、20℃、40℃的阻尼值分别为0.230 5、0.202 5、0.074 0。

本文深入研究了硬核软壳结构乳胶的合成过程,并探讨了结构特性、交联剂的选用与用量、链转移剂在该体系中对涂料性能的影响。实验表明:该乳胶具有优异的耐高温烘烤性和阻尼性,可广泛应用于车用阻尼涂料当中,以达到减震降噪的目的。

目前隔音阻尼涂料所用乳胶基本被国外生产商垄断,该研究的规模生产,将会缓解、解决国内隔音阻尼涂料所用乳胶的“卡脖子”问题。在未来,随着汽车行业的发展,对隔音阻尼涂料的性能要求将会更高,在满足施工性的前提下,如何通过乳胶性能的提升进一步提高、拓宽涂料的阻尼温域,达到轻量化涂装的目的,将成为我们继续努力的方向。

参考文献

[1] 罗娟,楚珑晟,袁琪,等.填料对车用阻尼涂料阻尼隔声性

能的影响[J].现代涂料与涂装,2013,16(9):16-19

[2] 孙笑然.车辆用水性阻尼材料的研究[D].吉林:吉林大学,2015

[3] 李志国,顾继友,白龙.高性能核壳乳液结构设计制备与性能[M].北京:科学出版社,2017

[4] 王喆.水性丙烯酸酯乳液的合成及其涂料的制备与阻尼性能研究[D].吉林:长春工业大学,2021

[5] 丁帅帅,程相林,亓子怡,等.硅烷偶联剂改性核壳丙烯酸酯乳液的合成[J/OL].精细化工,2023,2023-10-11.https://kns.cnki.net/kcms2/article/abstract?v=9w9hix65dQSEbteAMGmL0K46CGInbWHDtfnzkh126Z8VelsZmA40EG6EDafW5fSoYjMGzcsLv_itOJ6ese8bmIwdZAj8hA9YXrpT_xnh-Llsmci1pCHwYOZuHBjgB8pcAHq1IRrL7Q8=&uniplatform=NZKPT&flag=copy

[6] 王永玺,殷加伟,颜维虎,等.高固低黏型丙烯酸树脂的合成及应用[J].现代涂料与涂装,2023,26(4):14-16,23

[7] 廖水蛟,艾照全,李建宗.链转移剂对高固含量共聚物乳液的影响[J].高分子材料科学与工程,2000,16(2):74-76

[8] 陈艳军,周辉,张钰英,等.链转移剂对含氟丙烯酸酯乳液制备及性能的影响[J].涂料工业,2008,38(10):12-14,18

[9] 刘浪浪,来耀东,郭雯,等.新型水性丙烯酸核壳分散体合成工艺影响因素研究[J].中国涂料,2023,38(3):32-36,63

生物基涂料： 面临诸多挑战，前景依然乐观

□ Sarah Silva

中图分类号: TQ630.7

文献标识码: C

文章编号: 1006-2556(2023)12-0074-03

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2023.12.011

Bio-Based Coatings Market: Albeit Challenges, Optimism Prevails

Sarah Silva

在环保法规和消费者意识的推动下，生物基涂料市场正在迅速发展壮大，但仍有一些障碍需要克服。Clariant、Spolchemie和IVM Chemicals等公司的行业专家分享了他们对此的见解。

Markets and Markets公司认为，2022年生物基涂料市场价值为105亿欧元，预计将以9.5%的复合年增长率增长，到2027年达到166亿欧元（见图1）。该市场发展迅速，但制造商仍认为需求疲软。

据Spolchemie公司的Kamila Vitek Derynková估计，生物基涂料的市场份额不到10%。在树脂行业中，生物基产品的比例“可能占5%左右，甚至更低，但预计未来几年中会取得进一步增长——这主要是由于环境友好和用户友好解决方案重要性的日益上升”。

Clariant公司的Ray Gonzales认为，“市场采用生物基解决方案仍处于早期阶段。有些应用领域具有市场吸

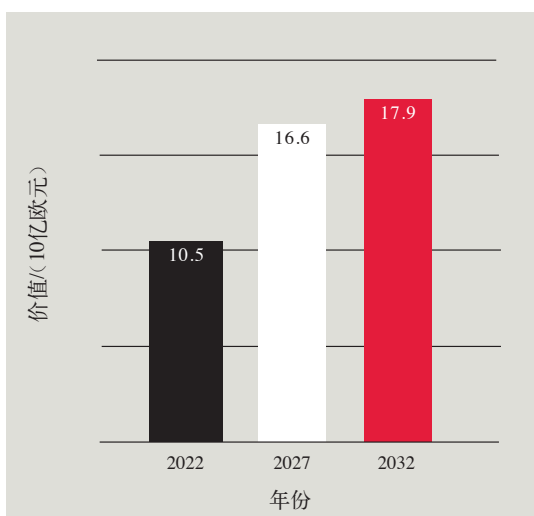


图1 全球生物基涂料市场的发展预测

Fig. 1 Predicted Development of Global Bio-Based Coatings Market

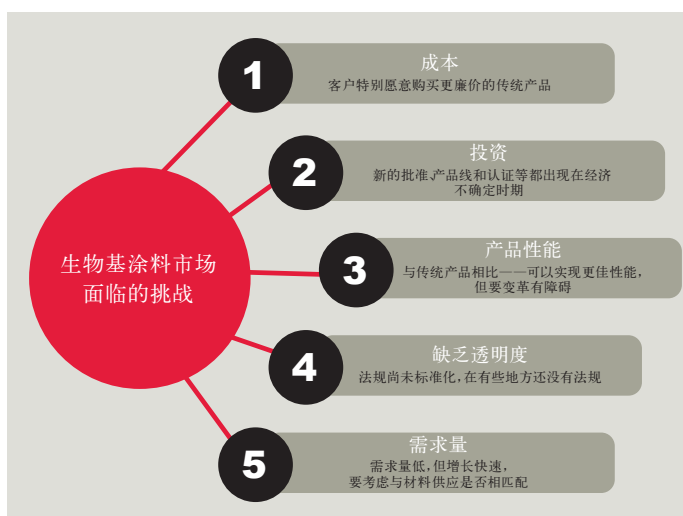


图2 行业专家对关键挑战的总结

Fig. 2 Summary of Key Challenges according to Industry Experts

引力,比如农业和化妆品,但是,其他应用领域发展速度较慢,需要监管机构给予更多推动。”

生物基概念很容易掌握

虽然可持续发展已经成为行业和社会的流行语,但是IVM Chemicals公司的Marcelo Vitale指出,对今天的消费者来说,“生物基”或“生物可再生”的提法似乎更易于接受,与一般“可持续发展”表述相比,具有更大的情感影响。他看到“对这些产品的询价明显增多。然而,目前尚不清楚如何将可持续发展信息沿价值链传递给涂料和清漆客户和最终消费者,因为它们往往仅占最终产品的相对较小部分。”他补充道,“与零敲碎打处理该问题的公司相比,消费者认为拥有独特‘绿色’声誉和前景的公司可能更具市场优势。”

Clariant公司的Vincent Fritzmeier认为,意识到对生物基解决方案有需求和开发产品应对这种需求是两件截然不同的事情:“该市场正处于拐点。一方面,不管是由于自然灾害还是宣传活动,气候危机已经成为媒体的日常话题。另一方面,愿意承担风险的意识极低,当我们现在面临经济和政治不确定性时尤其如此。多年来一直致力于生物基产品开发的公司为数不多,大多数情况下,它们仅取得了微小的成功。”

他补充道,“现阶段,要开启通往生物基涂料的道路,只有通过欧洲绿色新政等法规形式。即将出台的碳税计划将会影响在欧盟内从事生产活动的所有公司以及向欧盟出口产品的所有公司,该计划触发了对能够减少二氧化碳排放解决方案的需求。”

监管举措带来了机遇

行业专家将监管举措视为促进发展的机遇。除2025年欧洲绿色新政外,Derynková认为影响因素还包括循环经济、零污染政策和减少碳足迹(包括生产和产品),并指出,随着化学品法规的出台,这些因素“增添了寻找替代品的更多激励措施。这也为创新和开发更可持续发展解决方案创造了条件。”在目前承诺采取可持续发展措施的国家,未来将会出台更多法规。本行业已经在做准备,Vitale强调,那些一直在通过增加产品中真正可持续发展生物基可再生材料含量进行技术创新的公司将会居于十分强势的地位,如果这些产品能够满足配方设计师和消费者的性能预期,那么其优势会更为明显。Fritzmeier同意上述观点,认为各公司需要为转型做好准备,否则会失去在未来进入强劲增长市场领域的机会,他补充道,“目前几乎没有公司能够提供100%天然材料的生物基产品。”

未来几年市场面临的挑战十分明显

对于传统原材料的生物基替代品,性能仍然是一大挑战(见图2),Derynková同意这一说法,认为在某些应用领域中,客户仍然更喜欢传统材料。然而,能否实现客户愿意支付的价格也是一个重大挑战。“到目前为止,只有环保意识最强的客户才能接受价格更高的生物基产品。”

生物基市场目前还相对年轻,面临的一个问题是缺乏明确的法规和认证,正如Fritzmeier强调的那样,“很难遵循一个标准化的方法。举例来说,竞争性认证程序缺乏一致性,造成了混乱状态,无助于相互理解各行业的多个供应商或多

个价值链内的各项要求。尽管如此,促进合作和可比性的机会仍有很多。”

经济不确定性阻碍了迅速行动

为了降低二氧化碳足迹,减少排放量和满足消费者需求,通常需要生产商投资建立新的生物基产品生产线,而且在向不同原材料过渡的过程中,在供应链上需要投入新审批流程所需的时间和资源。

Fritzmeier表示,“从中长期来看,最大挑战之一将是生物基材料有没有一定的有效产能。现在,各公司都处于起步阶段,能够很容易地满足短暂的需求。为了满足未来需求,各公司现在就要做出决策,投资扩大新的产能。然而,经济衰退不利于相关的投资决策。”此外,“化石解决方案供应商具有保持生存能力的既得利益,可以利用其经济优势来延缓变革的步伐。”

可持续发展的生物经济促进未来强劲增长

在开发新的生物基涂料和助剂的过程中,本行业希望避免与食品和饲料生产发生任何重叠或冲突,这是在开发植物基解决方案时普遍的关切。Gonzales表示:“本行业正处于向生物基产品转变的开端。生物基产品用植物所占的农耕地总面积低于1%。即使是最乐观的预测,也认为到2027年该领域预计只会增长到5%。”他建议涂料行业的供应商要关注使用食品行业的副产品和废物,从而避免出现任何竞争,而且,需要加入可持续发展棕榈油圆桌会议(RSPO)等第三方组织,帮助确保价值链的可持续运行。

Derynková还强调,生物基含量只是可持续发展化学产品的一个方面。除经济影响外,还需要考虑整个价值链,每家公司都必须确保所有“原材料来源(包括生物基和传统原材料)都具有环境友好性、社会可接受和经济上可行。”

所有行业专家都对该市场的未来持乐观态度。Fritzmeier呼吁业界共同努力,进一步推动生物基和可持续发展解决方案的发展。生物基涂料可能还处于起步阶段,但是,已经开始取得进展。

译自 EUROPEAN COATINGS

JOURNAL 2023年第7/8期

www.chinacoatings.com.cn

中国涂料
CHINA COATINGS

(上接第67页)

- [7] 吴雪艳,刘汉功,张汉青,等.水性双组分聚氨酯面漆厚膜起泡问题的探讨[J].涂层与防护,2021,42(8):1-5,15
- [8] 麦桂康.长活化期水性双组分聚氨酯涂料的制备及性能研究[J].中国涂料,2022,37(8):37-41
- [9] 吴雪艳,刘汉功,张汉青,等.水性双组分面漆适用期内光泽变化影响因素探讨[J].涂层与防护,2022,43(11):24-30,35
- [10] 许乾慰,张鑫,詹贝妮,等.水性双组分聚氨酯涂料适用期长短及原因探析[J].中国涂料,2016,31(10):10-14
- [11] 孔凡桃,刘薇薇,张建中.双组分高光高耐候长适用期聚氨酯面漆的研究及应用[J].现代涂料与涂装,2019,22(3):4-7
- [12] 马晓阳,梁伟健,黎家强,等.双组分丙烯酸聚氨酯涂料干燥速度的影响因素剖析[J].现代涂料与涂装,2023,26(3):17-20,29
- [13] VIGNOLA E, WOOD K A, HEDHLI L. Electrophoretic Mobility Evidence of Surfactant Partitioning in A Waterborne latex[J]. Colloid and Polymer Science, 2003,282:64-68
- [14] BERCE P, SKALE S, RAZBORŠEK T, et al. Influence of Coalescing Aids on the Latex Properties and Film Formation of Waterborne Coatings[J].Journal of Applied Polymer Science,2017,134(31):45142
- [15] 曹同玉.聚合物乳液合成原理性能及应用[M].北京:化学工业出版社,1997
- [16] 刘伯军.乳液聚合中粒子聚并机理、动力学及其在单分散聚合物粒子制备中的应用[D].长春:长春工业大学,2017
- [17] 李相权.家具用高性能水性双组分聚氨酯亮光色漆的制备及性能研究[J].中国涂料,2021,36(6):54-62
- [18] 于国玲,王学克.增稠剂在水性涂料中的应用[J].上海涂料,2018,56(6):27-29

中国涂料
CHINA COATINGS

CHINA COATINGS 2023 TOTAL CONTENTS

《中国涂料》2023年总目次

篇名	作者	页码	期数	总期数
特别报道				
中国涂料工业协会新一届理事会产生——中国涂料工业协会第九届一次会员代表大会暨第九届一次理事会圆满召开	本刊编辑部	01	02	320
绿色低碳,数字转型——2023中国国际涂料大会在济南盛大举行	本刊编辑部	01	04	322
中国涂料工业协会第九届一次常务理事会在济南召开	本刊编辑部	06	04	322
《中国涂料》再次荣登“全国石油和化工期刊百强榜”!	本刊编辑部	75	09	327
行业走势				
2022年中国汽车涂料工业发展回顾及2023年展望	闫福成	01	03	321
2022年中国涂料行业经济运行分析及未来发展预测	中国涂料工业协会	08	04	322
增强稳住信心,落实“双循环”市场,走“专精特新”发展之路(上) ——2022年氧化铁行业经济运行情况回顾及2023年展望	林治华	18	04	322
2022年我国建筑涂料市场回顾和2023年展望	林宣益	01	05	323
增强稳住信心,落实“双循环”市场,走“专精特新”发展之路(下) ——2022年氧化铁行业经济运行情况回顾及2023年展望	林治华	06	05	323
2022年中国船舶涂料市场状况和2023年展望	高 杲,张 霁,王 健	01	06	324
2022年中国钛白粉行业经济运行分析报告	陈 钢,齐祥昭	06	06	324
2023年上半年中国涂料、颜料行业经济运行分析报告	中国涂料工业协会	01	07	325
2022年中国集装箱涂料市场分析	唐纛斌,刘会成,刘承泰	08	07	325
2023年前三季度中国涂料、颜料行业经济运行简报	王 臻,王丽君	01	10	328
政策法规与标准/标准				
近期发布的涂料及涂装相关的政策法规解读	中国涂料工业协会政策法规工作委员会	01	01	319
2022年涂料颜料行业主要相关标准汇总	齐祥昭,李 力	11	01	319
JT/T 722—2023《公路桥梁钢结构防腐涂装技术条件》防护涂层体系设计部分解析	李运德,戴润达,杨振波	16	07	325
钛石膏综合利用技术规范标准编制的背景和展望	王 臻,陈 钢,李 力,王丽君,马 军	01	11	329

篇名	作者	页码	期数	总期数
《产业结构调整指导目录(2024年本)》涂料、颜料、树脂相关更新内容解读	王臻,王欢,李力,马军,王丽君,陈钢	01	12	330
2023年涂料、涂装行业重点政策法规汇总	齐祥昭,王欢,陈钢	05	12	330

专题论述

载货汽车车身涂装技术浅析	周全,孟东阳,蓝花	13	03	321
AgBB《建筑产品挥发性有机化合物(VVOC,VOC和SVOC)释放的健康评估程序》及风险指数(R-Value)浅析	车海彬,王燕	56	05	323
粉状建筑内外墙腻子概论	杨兵,王连盛,牛海山,李莹,于兵	56	08	326
3种外防腐涂层体系防护性能评价	淦邦,张志友,薛凤颖,马凯军	52	09	327
水性建筑涂料助剂应用及发展趋势	张信磷,赵慧林,张丹桐	59	09	327
建筑腻子现状与产品标准的适配性及未来发展概述	梁杨,陈靖,沈利斌,王连盛,杨兵	06	10	328
水性涂料罐内杀菌剂的选择与发展探讨	季兴宏	11	10	328
无卤阻燃剂在膨胀型钢结构防火涂料中的应用现状及发展方向	周建新,马金,陈建刚,张铭杰,顾羽城	30	11	329
风电混凝土塔筒防护涂料与涂装	刘新	30	12	330

技术进展

自消光水性涂料的研究进展	李彩霞,许玄,陈锦江,彭刚阳,朱延安	21	01	319
环氧树脂低温增韧研究进展	林锦昌,亓海霞,陈凯锋,吕秋丰	38	02	320
有机硅高分子聚合物在涂料中的应用进展	贺辉,宋慈,李海燕,张世珍,张建英,邱家浩,曹仁伟,孙坤,秦颖,朱明绪	25	04	322
一体板用涂料和涂装技术的发展与展望	高双之,赵润林,马红颖,张金龙,吉宏轩,郭祥祥,王硕	11	07	325
透明膨胀型防火涂料发展概况研究综述	方江海,刘清良,周巧明,刘晏崧,郭春娥	01	08	326
透明阻燃涂料的研究进展	邵煜然,王玉婷,杜春贵,尹文秀,杨菲,刘春林,陈诗琴,单莹颖	01	09	327
保温隔热涂料的现状与发展	张佳,李赞明,李宁,余海斌	08	11	329
碳系电磁屏蔽涂料研究现状及应用前景	王祺轩	15	11	329
石墨烯改性富锌涂层研究进展	张春江,刘保磊,张泽旭,钱程,吴冰,冯路明,冉千平	20	11	329
智能防腐涂料的研究进展	孙坤,李海燕,张建英,曹仁伟,宋慈,秦颖,高梦岩,邱家浩,朱明绪,张世珍	17	12	330
木器涂料的研究进展	邹向,赵永林,陆伟伟	25	12	330

技术研发

高耐介质聚天门冬氨酸酯型聚氨酯地坪涂料制备及其力学性能评价	郭增贤,汪汀	27	01	319
有机硅改性水性醇酸树脂的性能对比	罗腾,许玉霞,张彦芸	32	01	319
水性醇酸树脂/丙烯酸乳液杂化防腐涂料的制备与性能研究	刘运学,贾旭,范兆荣,谷亚新,李兰	38	01	319
生物胶在无机涂料中的研究及应用	王斯伟,孙伟,杜丽娜	44	01	319
羟甲基化条件对全丁醚化苯代氨基树脂的影响及在涂料中的应用	杨兴兵,黄湘,莫学友,雷婷,吴先庆,曹天爱,何杉杉	50	01	319
UV-LED辊涂亚光清面漆的研究与应用	李传申,刘志刚	56	01	319
反射隔热包砂多彩涂料的制备及反射性能研究	吕栋,王燕,潘建中	43	02	320
一种针对高残留防锈剂基材上水性单组分防腐涂料的研究与制备	王国明,任静,信雅全,雷日霄,许利莎	48	02	320
水性环氧富锌体系的性能及其应用探索	张朝广,郑军,夏文兄,时新风	52	02	320
水性双组分丙烯酸聚氨酯面漆耐碱性能的影响因素探讨	许利莎,尤泽显,辛希庆,徐晓利,王玮	58	02	320
环氧酯改性水性聚氨酯的合成及性能研究	黎柳冰,闫福安,周勇,万书青,李晓东	18	03	321
环氧改性羟基丙烯酸分散体的制备及性能研究	黄薪源,熊效,舒金兵,申亮	25	03	321
新型水性丙烯酸核壳分散体合成工艺影响因素研究	刘浪浪,来耀东,郭雯,陈安强,闫弘毅	32	03	321

篇名	作者	页码	期数	总期数
水性厚浆涂料用醇酸树脂的制备及性能研究	韩成成,崔朝颖,侯建雄,辛希庆	37	03	321
基于纳米纤维素快干型水性环氧涂料的制备及应用	黄一伦,范 晔,李 虎,李玉花,阙雷锋	44	03	321
环境友好型水性环氧自流平地坪涂料的研制及应用	马小芳,张慧芳,陈蔡丽,马姣姣,邓志强,董乐乐,王 宁,谢会军	52	03	321
一种低表面处理耐高温涂料的研究	田鹏辉,苏文龙,梅欣旺,金 鑫	58	03	321
一种高耐盐雾性能水性丙烯酸防腐涂料的制备	李 勇,蒋翠翠,廖木荣,俞于怀,廖艳芳,莫友彬	64	03	321
水性UV木器涂料用消泡剂的筛选及正交试验研究	毕利梅,赵彦斌	68	03	321
氨基烤漆用丙烯酸树脂二级分散体的合成研究	刘 豪,闫福安,周 勇,万书青,李晓东	30	04	322
绝缘子用自清洁防腐防青苔憎水绝缘涂料的研制	刘宏生,王利伟	35	04	322
轨道交通水性环氧厚浆涂料的研制及施工性的研究	江 瀚,严明辉,冯海钊	43	04	322
水性钢桶外用涂料抗流挂性探究	付秋芒,金 鑫,梅欣旺,孙腾远,武海龙	49	04	322
水性纳米二氧化硅气凝胶隔热阻尼涂料的制备与性能研究	王若钦,刘 跃,白凤祥	54	04	322
一种绿色高光谱伪装无机颜料的制备	范增军,郑延朋,凌 芹,许宝才	10	05	323
成膜助剂2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二丙酸酯的合成及其在建筑涂料中的应用	卢小松,宋文国,张卫亚,顾贵荣,朱 旭	16	05	323
水玻璃/羟丙水性复合金属防腐涂料的研制与性能研究	李崇裔,余小光,谈 瑛,刘娅莉,刘 宏	25	05	323
厚涂型高固体分改性环氧导电涂料的研制	刘宏生,田鹏辉,武海龙	30	05	323
增稠剂对水性工业涂料浸涂膜厚的影响研究	田晓猛,王志宽,杨利鹏,何 军,高 昊,韩彦霞,李耀松	35	05	323
聚合物乳液含量对外墙无机涂料性能影响研究	张春江,缪志勇,王书展,孙德文,李申振,冯潇月,冉千平,穆 松	40	05	323
透明度无光聚氨酯透明清漆的制备及性能研究	李相权	45	05	323
生物基丙烯酸酯改性水性聚氨酯的制备及对液体车衣性能的影响	黄 劼,冯兆华,陈容爱,马建明,吴海平	13	06	324
水性单组分生物基地坪涂料的配方设计及性能研究	胡中源,仝其超,张晓军	19	06	324
高固体分羟基丙烯酸树脂黏度影响因素探究	崔朝颖,金 鑫,侯建雄,韩成成	28	06	324
涂料碱性微观结构对外墙无机涂料保色性能的影响研究	张春江,缪志勇,王书展,孙德文,李申振,冯潇月,冉千平,穆 松	35	06	324
无机硅酸盐涂料贮存稳定性影响因素的分析研究	区英强,刘伟达,陈 颖	42	06	324
聚氨酯改性水性醇酸树脂性能影响因素研究	侯建雄,辛希庆,韩成成,崔朝颖	48	06	324
二氧化硅/聚丙烯酸酯杂化乳胶在外墙涂料中的应用	强志华,姜美佳,李维亚	53	06	324
防污涂料淡水和海水浸泡性能的对比研究	赵海励,高 洋,李 灏,陈 昉,李 丹,刘春潮,李志刚,修 剑	59	06	324
双组分水性环氧防腐涂料光泽的影响因素	张 涛,胡爱琼,郭晓峰	21	07	325
工程机械用高耐候高边角覆盖粉末涂料的制备	左 勇,单艳明,邓属武,李时雨	26	07	325
自交联型聚丙烯酸酯对铝颜料包覆方法研究	赵晓妮,邓剑如,李明瑶,吴海量	31	07	325
一种绿色耐久性反射隔热涂料的制备	郑延朋,凌 芹,郑军生,许宝才	39	07	325
聚氨酯色漆生产过程控制对产品质量的影响	苏文龙,梅欣旺,杨 宁,金 鑫	47	07	325
不添加防腐剂内墙乳胶漆的制备及性能研究	姚然然,胡中源	51	07	325
新型四季通用腰果酚醛酰胺固化剂性能研究及在防腐涂料中的应用	傅绍军,李旭锋,伍双全	25	08	326
酚醛胺类固化环氧涂层变色机理及对涂层防腐性能的影响研究	邓志华,李 瑞,孟园英,龙 凯	34	08	326
水性反射隔热染砂的制备及在真石漆中的应用	黄理荣,黎应棋,周炜健,钟 超,符传杰,许金河	39	08	326
单组分聚合物乳液防水涂料吸水率的影响因素研究	王海澜,刘金宝,游佳浩	51	08	326
含磺酸盐型乳化剂的水性环氧树脂的合成及在防腐涂料中的应用研究	孙 俊,王明晶,张新宇,别业强	07	09	327
氯化橡胶改性环氧连接漆的界面粘接性能研究	黄丹椿,黄海龙,程靖萱,胡 晓,毛胜华,姚艳丽,罗雨涵	12	09	327
水性膨胀型钢结构防火涂料的制备及性能研究	张泽旭,刘保磊,张春江,钱 程,吴远程,许 驰,马英杰,张小东	17	09	327
汽车修补用高黑度丙烯酸聚氨酯面漆的制备与性能	杨金霖	21	09	327

篇名	作者	页码	期数	总期数
水电大坝钢闸门用天冬聚脲中间漆的研制及应用	张爱元,刘寿兵,曹树印,熊 宽, 欧阳晓东	17	10	328
摩托车减震器专用水性涂料的研究	李达信,冯德臣,陆思成,陆盛邦,余国强	24	10	328
建筑外墙用低透水性高附着力底漆的研究	何 璇,徐志涛,班佳敏,罗仕刚, 杜瑞环,秦亚峰	31	10	328
分散剂在水性建筑涂料中的应用研究	刘木林	39	10	328
大分子型紫外光固化水性聚氨酯的合成研究	刘国庆,闫福安,周 勇	34	11	329
探究对水性双组分聚氨酯涂料涂膜鲜映性影响的因素	王刚毅,朱宏文,曾向辉,刘寿兵, 黄维华,尹 科,汤 杰	42	11	329
全水性单涂重防腐涂料的研制和性能研究	葛 骅,李 政,曹 晗,陈根辉, 桂 宙,陈仙辉	47	11	329
防沉悬浮剂选用对多彩水包砂涂料质量的影响	郭明格,袁英缺,杜礼云,张 勇	54	11	329
高羟基含量羟基丙烯酸乳胶的合成及其在双组分木器涂料中的应用	柴 广,曾 舸,田 军,雷木生,游仁国	61	11	329
可逆热致变色光热超疏水涂层的制备及其抗冰性能的研究	程崇志,杨海涛,梁红波,刘书君, 杨云岚,胡欣怡	38	12	330
柔性杂化陶瓷涂料的研制及其性能研究	周 敏,陈钊聪,吴 磊	47	12	330
建筑楼板隔音涂料的制备研究	胡中源,张旭涛,姚 伟	54	12	330
长活化期快干型水性双组分聚氨酯涂料的制备及性能研究	熊 效,刘文浩,罗 东,舒金兵,申 亮	60	12	330
核壳乳胶的制备及其对阻尼涂料性能的影响研究	宋 杨,王志强,张 蕾,周宪民	68	12	330
木器涂料与涂装				
绿色环境友好型木器涂料发展现状与展望	何立凡,朱延安,吴海平	06	08	326
水性双组分高耐烫全亚光清面漆的制备与配方研究	许伟东,杨泽生	08	08	326
单组分水性木器涂料的抗热堆叠性能研究	吴 磊,周 敏	14	08	326
水性双组分聚氨酯抗划伤木器清面漆的研发及应用	许 玄,李彩霞,陈锦江,何泓杰	22	08	326
水性木器涂料用生物基丙烯酸乳胶的合成及应用研究	夏正明,黄焕发,刘志刚,马慧敏	27	09	327
甲基丙烯酸烯丙酯改性水性丙烯酸-聚氨酯分散体的合成与性能	高 强,黄美婷,黄嘉欣,马一凡,梁 勇	32	09	327
耐黄变UV木器辊涂透明面漆的研究与应用	王向科,张庆年,刘志刚	37	09	327
水性全亚光高耐高透清面漆的制备	陈锦江,许 玄,李彩霞,何泓杰	42	09	327
UV LED无溶剂喷涂透明底用涂料研究与应用	张庆年,刘志刚,王金欢	44	10	328
水性涂料与UV涂料搭配工艺探讨	段晓俊,李彩霞,罗建华,朱延安	50	10	328
水性双组分生物基透明涂料在高端定制家具中的应用探讨	杨朝军	56	10	328
水性双组分木器实色面漆在三聚氰胺板上附着的研究与应用	胡耀文	62	10	328
涂装应用				
工程起重机高外观涂装方案及应用	陈朝辉,汤 杰	61	04	322
汽车减震器用水性环氧涂料涂装工艺的研究	方 博,许奕祥,吴炳贤,郑林国, 许昭展,袁河宽,彭震宇	52	05	323
汽车涂装车间废气处理系统的应用	裴一庆,许能才,王 兵,李文鹏, 陈道飞,周 磊,李文博	65	06	324
关于多色彩车身的涂装工艺研讨	王小桐,吴 尽,李昊杭	71	07	325
分析与检测				
水性涂料挥发性成分的HS-SPME/GC-MS分析	谢 冬,张 悦,王淑芬,夏爱华,丁运生	72	04	322
富锌涂料及金属锌含量测试方法浅析	吴 乐,江水旺,曾登峰	68	05	323
经验交流				
低泡表面活性剂在建筑涂料中的应用研究	季 静,钟泽宇	61	01	319
外墙真石漆雨痕问题影响因素的研究	许建明,甄荣仕,谭振华,程陆鹏	62	02	320
汽车用水性金属涂料发气性原因分析及解决方案	代忠祥,刘 扬,邱绍义,张迎春	67	02	320

篇名	作者	页码	期数	总期数
改善保温杯粉末涂料耐洗碗机白斑的方案探究	付光明,严万龙,开卫华	71	02	320
低成本环氧稀释剂的开发及其适配性研究	侯磊,陈肖寒,王志超,陈从棕,张勇,白杨,成建强,左娟娟	67	04	322
真石漆生产过程控制对产品质量的影响	金鑫,吴晨辉,刘晓静	61	08	326

颜 料

北京万寿寺天王殿多层彩画颜料成分研究	朱志保,李倩倩,宗树,陈青,徐飞	61	05	323
钛铁矿盐酸还原酸解的热力学及工艺	蒲中华	57	07	325
浅谈氯化法二氧化钛的分散及对水性涂料效果的应用研究	穆宇同	64	07	325
有机改性钛白粉效果及对涂料性能影响	于学成	65	08	326
钛白粉性能对涂膜性能的影响研究	于学成	48	09	327
金红石型二氧化钛在醇酸树脂体系中遮盖力的检测方法探究及评价	臧颖波	67	11	329

涂叙涂议

首开油漆、颜料课之高等学府考——解码“北平大学工学院”	段质美,郑公劼,田兆会	66	01	319
忆往昔,百年“飞虎”变迁记	郑公劼	72	05	323
重庆涂料工业创建史	郑公劼	70	06	324
迟到的《油漆工业报告书》——民国时期中国油漆工业的百科全书	段质美,郑公劼,田兆会	69	08	326
戴济考察美国涂料工业100年及其回视	田兆会,芮守丽	64	09	327
交通大学与我国涂料工业的早期发展及其贡献	田兆会	68	10	328
沈阳油漆厂的历史发展及贡献	周建民,杨旭	72	11	329

本刊专访

阿克苏诺贝尔万林凯:携手共创中国涂料市场可持续的未来——专访阿克苏诺贝尔工业涂料亚太区董事总经理万林凯	王欢	70	09	327
---	----	----	----	-----

全球瞭望

2022年全球涂料行业状况(上)	George R. Pilcher, David A. Cocuzzi	73	01	319
2022年全球涂料行业状况(下)	George R. Pilcher, David A. Cocuzzi	73	03	321
功能涂料的发展趋势和驱动因素	Damir Gagro	75	06	324
粉末涂料市场仍呈现动荡态势	Damir Gagro	75	07	325
建筑涂料的前景	José Bottino	75	08	326
全球防护涂料市场:一个内在可持续发展的领域	Sarah Silva	73	09	327
木质家具:工业木器涂料的坚实基础	Richard Kennedy, Sarah Silva	74	10	328
生物基涂料:面临诸多挑战,前景依然乐观	Sarah Silva	74	12	330

总目次

《中国涂料》2023年总目次	I - V	12	330
《中国涂料》第九届编委会2023年新增编委名单	16	10	328
来稿须知	05	04	322
来稿须知	39	05	323
来稿须知	74	06	324
来稿须知	07	07	325
来稿须知	05	08	326
来稿须知	10	10	328
来稿须知	29	11	329
来稿须知	24	12	330

刊号: ISSN1006-2556 CN11-3544/TQ 邮发代号: 82-810

欢迎订阅《中国涂料》(月刊)

中国涂料工业协会主办

政策导向——提供决策信息,预测未来发展 前卫视角——聚焦前沿技术,内容新颖独特

立足行业——关注行业走势,报道市场变化 广告展示——沟通供需渠道,提升品牌形象

面向市场

面向企业

面向读者

主要栏目: 行业走势、市场动态、百家争妍、技术研发、新产品 新材料、国外动态、知识窗

定价: 每期26元, 全年312元(含邮资)全国各地邮局均可订阅

订阅服务: 邮局订阅不便者, 可随时与广告发行部联系

地址: 北京市丰台区成寿寺158号办公楼四层西侧 邮编: 100079

电话(传真): 010-82253830 62252420

户名: 《中国涂料》杂志社有限公司 开户行: 工行北京六铺炕分理处 账号: 0200022309006851695

广告索引
ADVERTISING INDEX

彩色广告

封1	江苏天问新材料科技有限公司	8	上海鹏图抗菌新材料有限公司
封2	江苏宇星科技有限公司	9	广东恒和永盛集团有限公司
封3	上海诺辉智能科技有限公司	10	浙江鱼童新材料股份有限公司
封4	江苏布威伦环保科技有限公司	11	滁州万桥绸云母有限公司
拉1	华凌涂料有限公司	12	江阴市康捷机械制造有限公司
拉2	上海华谊精细化工有限公司技术中心	13	鞍山七彩化学股份有限公司
拉3	北京涂博国际展览有限公司	14	江苏国联科技有限公司
拉4	公益广告	15	山东奔腾漆业股份有限公司
1	重庆渝辉智能装备有限公司	16	无锡洪汇新材料科技股份有限公司
2	宜兴市精益机械有限公司		
3	中钢产业发展(青岛)有限公司		
4	湖北巴司特科技股份有限公司		
5	江西增孚新材料科技有限公司		
6	湘潭市双马世纪新材料有限公司		
7	厦门固克涂料集团有限公司		

目次彩色广告

17	双乐颜料股份有限公司
18	招商广告

专色广告

1	《中国涂料》征订通知
---	------------

注: 本刊企业广告中使用数据、统计资料、调查结果、文摘、引用语等均由企业提供。

专注于精细化工智能工厂建设

粉体输送 研磨 混合设备

量身定制
单机/成套设备

上海诺辉专注于流体领域分散、研磨、乳化、搅拌及系统集成设备研发、制造，通过实践不断推陈出新，为精细化工、涂料、胶粘剂、农药和新能源材料等领域提供全面的设备和技术解决方案；可为您量身定制各种智能化成套设备；我们服务的行业包括：涂料、油墨、树脂、农药、润滑油、胶粘剂、新能源、造纸化学品、电子化学品、印染和纺织助剂等。



智控一体



环保节能



高效安全



精准选型



专业提供智能化涂料成套设备及技术解决方案 20多年经验.....

行星分散搅拌机



大流量全能砂磨机



篮式研磨机



液体全自动灌装机



上海诺辉智能科技有限公司

上海制造基地：上海市宝山区北蕰川路1000号

江苏制造基地：江苏省常州市经开区横山桥镇奚巷



客服电话

400-106-0686



E-Mail: nova@novachn.cn



www.novachn.cn / www.shnuohui.com

低羟基丙烯酸分散体
中羟基丙烯酸分散体
高羟基丙烯酸分散体
可用全油性固化剂

水性环氧分散体
水性改性胺固化剂
水性单组份环氧乳液
高耐盐雾型

水性助剂
油性助剂

PP
乳液



江苏布威伦环保科技有限公司

地址：江苏省常州市新北区通江中路368号B座五层

电话：0519-81884271 传真：0519-85788271

网址：<http://www.briln.com/>

生产工厂地址：扬州化工园区创业路11号-5

ISSN 1006-2556



 **代理热线**

137 7680 0530

 **水性树脂国家发明专利产品**

一种新型羟基丙烯酸分散体及其应用 ZL 2018 1 0004702.5

一种聚醚多元醇-不饱和聚酯改性的羟基丙烯酸分散体的制备方法 ZL 2018 1 0004659.2