

中国涂料

CHINA COATINGS

ISSN1006-2556

CN11-3544/TQ

2024.06

第39卷

(总第336期)

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

Tiawen 天问新材料

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



上浮作用在表面



均匀分布在内部



球状上浮作用在表面，
滚珠效用

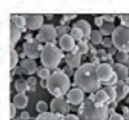
蜡微粉扫描电镜图



普通不规则形状蜡微粉



其他球形蜡微粉



天问专利球形蜡微粉



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龙虎塘街道潘杨路28号联东U谷30B栋厂房
Tel:0519-85480965 Fax:0519-85788271 网址：www.twwax.com



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



SUPREAD™ 3410

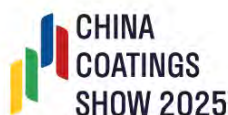
有机硅改性基材润湿剂

- 优异的气液与液固的界面活性
- 强效降低水性体系表面张力
- 极佳的基材润湿效果
- 有效防止或消除漆膜缩孔
- 不易稳泡



NALZIN® FA 180 腐蚀抑制剂

- 改性锌螯合物, 不含APEO
- 添加于配方、有效防止漆膜闪锈生成
- 可稀释薄涂于金属表面用于防止闪锈
- 罐内防腐蚀
- 本地化生产, 稳定供应



2025

中国国际涂料博览会

暨第二十三届中国国际涂料展览会
THE WORLD OF COLOURS FOR ALL INDUSTRIES

展位火热**预订**中

2025年9月

September, 2025

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 ——





山东郯城经济开发区

SHANDONG TANCHENG ECONOMIC DEVELOPMENT ZONE

中国涂料工业协会共建园区；

山东省省级经济开发区；

山东省首批D级化工园区；

山东省首批智安园区；

山东省生态工业园区；

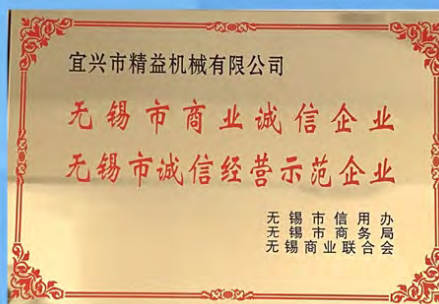


地址：山东·郯城·郯马路7号 电话：0539-6800801

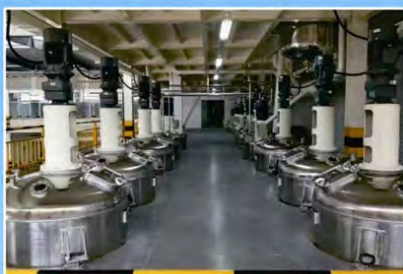


精益机械 精益求精

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





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

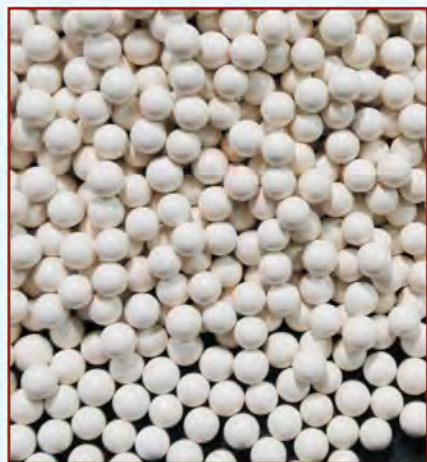
www.asiapigment.com

邮编：214201

耐诺研磨介质 Nanorbeads®

The Beads for Fining Your Life

耐诺 (Nanorbeads®) 研磨介质采用优质的原料和结合德国、韩国的先进技术精制而成。适合卧式、立式砂磨机(珠磨机)对颜料、油漆、油墨、水墨、农药、电子浆料、电池材料和金属矿等作高效、经济和环保的分散和研磨。



NanorZr-64
耐诺硅酸锆珠

采用专利的滚动成型，中温烧结合定相的工艺制成。珠子由致密的硅酸锆微粒构成，无空腔，磨损率是同类珠子的1/2。适合中、低粘度浆料的研磨，为实用型的研磨介质。

氧化锆：64%
氧化硅：33%
粒径：0.4~12mm
比重：>4.0kg/dm³
散重：>2.5kg/L
维氏硬度：>900kg/mm²
吨磨损：≈ 0.05kg/T



NanorZr-85
耐诺复合锆珠

采用优质的钇稳定锆粉和超细的氧化铝粉经滴定滚动成坯，高温烧结合定相的工艺制成。珠子由均匀的铝增韧氧化锆晶粒组成，拒绝了空腔珠、尾巴珠和雪人珠等。优异的球度和中高的密度提高了研磨效率。适合中高粘度浆料的研磨和分散。

氧化锆：85%
氧化钇：5%
粒径：0.4~5.0mm
比重：>5.2kg/dm³
散重：>3.2kg/L
维氏硬度：>1050kg/mm²
吨磨损：≈ 0.03kg/T

NanorZr-Ce

耐诺铈稳定氧化锆珠

采用氧化铈作稳定，滴定成型，烧结合定相的工艺制成。珠子的微观结构为细腻、致密的四方氧化锆微晶，使介质具有宝石般的密度和硬度。适合对高固相、高磨蚀的物料分散和研磨。

氧化锆：80%
氧化铈：20%
粒径：0.3~2.5mm
比重：>6.1kg/dm³
散重：>3.9kg/L
维氏硬度：>1100kg/mm²
吨磨损：≈ 0.01kg/T



NanorZr-95

耐诺钇稳定氧化锆珠

采用氧化钇作稳定，全球领先的电解液中滴定成型。超细的原料保证了介质致密的微观结构，珍珠般的色泽和球度代表了磨质中的极品。适合对拒绝污染的物料超细分散和研磨。

氧化锆：95%
氧化钇：5%
粒径：0.05~50mm
比重：>6.0kg/dm³
散重：>3.6kg/L
维氏硬度：>1200kg/mm²
吨磨损：≈ 0.01kg/T



NanorSi 玻璃珠



NanorCr 铬钢球



NanorSiN 碳化硅珠

广州柏励司研磨介质有限公司

地址：广州市番禺区南堤东路780号

电话：020-84603730 84604831 84600825

网址：www.nanorbeads.com

PC: 511400

传真：020-84603731

电邮：info@nanorbeads.com

■无锡办事处：

电话：0510-85430482 传真：0510-85425360

■河源工厂：

电话：0762-8810227 传真：0762-8810223



巴司特®

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



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

● 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

公司简介

COMPANY PROFILE

广州和一自动化设备有限公司是一家集专业研发、设计、生产销售各类自动化液体灌装机、贴标机、码垛机、机器人、全自动灌装线定制及自动化控制系统等专业设备解决方案供应商。

同时也是相关灌装机械设备的科技企业，其产品广泛地应用于化工、油脂、涂料等各个行业。

公司凭借雄厚的技术力量与先进的生产工艺及专业设备，多年以来潜心研究与开发使我们的产品具有理高效、更精准、性能更稳定等显著特征，产品广泛应用于国内外众多精细化工领域，涂料、油漆、粘合剂、树脂、化工溶剂、固化剂、润滑油、原子灰、陶瓷墨水、电池材料、各类油墨、喷墨墨水、及新材料行业、公司根据不同领域的客户及行业涉及材料的特性提供具有针对性的优质产品及服务，并获得广大客户的认可与肯定，2019年2022年更是评为广州市高新企业，和一也是广东、山东、浙江、湖南涂料协会会员、胶粘协会会员。



地址：广州市番禺区桥南陈涌村金业二巷34号

联系方式：020-84730667 13751780907（许先生）

邮箱：gzheyizdh@163.com 网址：www.gzhyzdh.com

夏

大海的蓝，清澈开阔，
仿佛置身于完美的蓝色世界。



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: 0523-83762051

Fax: 0523-83760948

Web: www.shuangle.com

Add: 江苏省兴化市张郭镇人民路2号

电话: 400-684-2999

免拆一体化 更新千万家

向绿而生 向美而行

技术一体化

服务一体化

产品系统化

外立面修缮

解决外立面渗漏、空鼓、开裂、脱落、粉化等质量缺陷，提供外立面加固、防水、节能、饰面翻新服务。

地下空间修缮

解决地下空间渗漏、返潮、霉变、开裂等质量缺陷，提供地下空间防水、防潮、饰面翻新服务。

屋面修缮

解决屋面渗漏、空鼓、开裂、起壳、粉化等质量缺陷，提供屋面防水、防腐、节能、屋面美化服务。

室内翻新修缮

解决室内渗漏、起皮、返潮、霉变等质量缺陷，提供室内防水、防潮、墙面翻新服务。



官方微信公众号

400-6615-797

固克节能科技股份有限公司

地址：厦门市同安区莲花镇莲美三路136号

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

云母粉 滑石粉 硅微粉

24 年

专业涂料服务、生产供应商

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



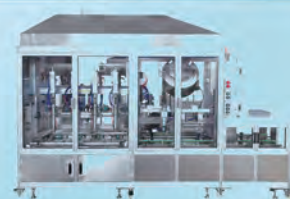
机器人码垛机



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

Eversorb®

永光化学是世界主要的紫外线吸收剂及光安定剂制造商之一，产品名称为 Eversorb®。添加永光之光安定剂可抵抗日光及人造光中的紫外线并增加耐候性，进而延长使用寿命。

■ 产品系列

紫外线吸收剂 UV Absorbers
受阻胺光安定剂 Hindered Amine Light Stabilizers (HALS)
复配型光安定剂 Performance Light Stabilizers
母粒 UV Masterbatches



永光集团 A Member of Everlight Group

明德国际仓储贸易（上海）有限公司

ETHICAL (SHANGHAI) LTD.

上海市延安西路2067号仲盛金融中心1101室

Tel: +86-21-62196954 Fax: +86-21-62191276


**Everlight
Chemical**

信诺®丙烯酸酯基反应型硅油

信诺®WE-D1200是具有单官能度的甲基丙烯酰氧基反应型硅油,可以广泛适用于丙烯酸树脂与乳液的改性,在相应的引入有机硅单元,提高树脂与乳液的耐候性,可降低涂层的摩擦系数,增强滑爽性并提供舒适的手感,还可提高涂层的耐水性。

■应用领域

★丙烯酸树脂改性; ★适合于乳液聚合与溶液聚合;

■作用原理及特性

- ★通过有机硅改性提供优异的手感与滑爽性;
- ★有机硅硅氧键的引入,可明显降低对涂层的表面张力,提高涂层对水的接触角;
- ★有机硅硅氧键本身具有优异的耐候性能,提供涂层更优异的耐黄变性能;
- ★可提高涂膜的耐水性;
- ★因其具有反应活性,可保持长久有效性。

■使用方法

将信诺®WE-D1200用作一种自由基聚合单体,与丙烯酸酯类单体进行共聚。

■产品结构

产品型号	官能团位置	结构及分子量
信诺® WE-D1200	侧链	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{mR} \quad \text{CH}_3 \quad \text{nCH}_3 \\ \\ \text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \end{array} $



安徽嘉智信诺化工股份有限公司 池州市东至县香隅化工园通和北路

电话: 0566-7011525 7011527 传真: 0566-7011527 联系人: 陈先生 136 9566 2277

网站: WWW.XOANONSCHM.COM 邮箱: INFO@XOANONSCHM.COM



联系人(微信)



官网



公众号

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》(CJED)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
- ◆2023武大版核心期刊《中国学术期刊评价研究报告》(第1版)“FCCST中国准核心学术期刊(上)收录刊源
- ◆专业内容知识聚合服务平台创新服务示范单位



《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



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) 010-62253830 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	5	湖北巴司特科技股份有限公司
封2	上海华谊精细化工有限公司技术中心	6	湘潭市双马世纪新材料有限公司
封3	上海诺辉智能科技有限公司	7	江苏国联科技有限公司
封4	江苏布威伦环保科技有限公司	8	广州和一自动化设备有限公司
拉1	德谦(上海)化学有限公司	9	双乐颜料股份有限公司
拉2	德谦(上海)化学有限公司	10	厦门固克涂料集团有限公司
拉3	北京涂博国际展览有限公司	11	滁州万桥绢云母有限公司
拉4	公益广告	12	江阴市康捷机械制造有限公司
1	山东郯城经济开发区管理委员会	13	鞍山七彩化学股份有限公司
2	宜兴市精益机械有限公司	14	明德国际仓储贸易(上海)有限公司
3	江苏宇晟科技有限公司	15	安徽嘉智信诺化工股份有限公司
4	广州柏励司研磨介质有限公司	16	无锡洪汇新材料科技股份有限公司

专色广告

1 招商广告

2 《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



液体全自动灌装线



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龙虎塘街道潘杨路28号
30幢2号四层

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

 代理热线

137 7680 0530

ISSN 1006-2556



 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



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*13*2024-06

- ◆《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
- ◆2023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
- ◆专业内容知识聚合服务平台创新服务示范单位



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：2024年06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

2024年第 06 期

第39卷(总第336期)

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

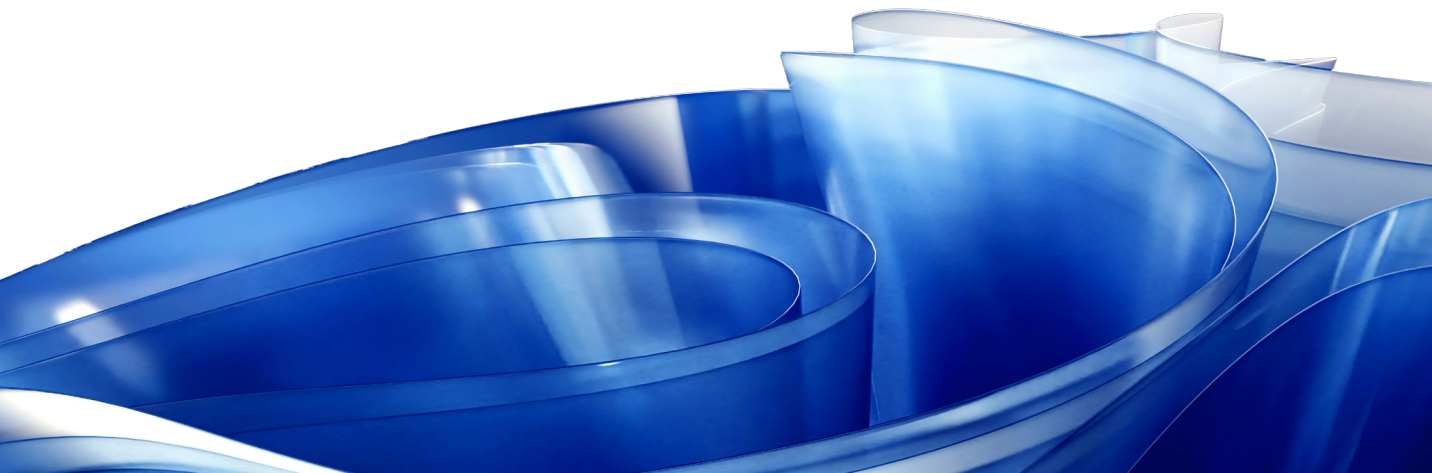
副 部 长 李 雯
电 话 (010) 62253830

扎实推进涂料行业科技创新和 产业创新深度融合

科技兴则民族兴，科技强则国家强。2024年6月24日，全国科技大会、两院院士大会的召开，复旦大学和海洋化工院有限公司共同完成的“硅氧烷杂化聚合物功能涂层设计制备新技术及其应用”项目荣获2023年度国家技术发明奖二等奖，这些都激励着我们涂料行业在创新驱动引领高质量发展的征程上持续前进。

当今，世界百年未有之大变局加速演进，新一轮的科技革命和产业变革深入发展，科技革命与大国博弈相互交织，高技术领域成为国际竞争最前沿和主战场，深刻重塑全球秩序和发展格局。目前，我国科技发展原始创新能力还相对薄弱，还存在一些弱项和短板，必须进一步加大科技创新力度，抢占科技创新和未来发展制高点。要充分发挥新型举国体制优势，加快推进高水平科技自立自强，扎实推动科技创新和产业创新深度融合，助力发展新质生产力，强化企业科技创新主体地位，促进科技成果转化应用，充分激发创新创造活力，构筑人才竞争优势，要调动产学研各环节的积极性，推动企业主导的产学研融通创新。这些，给我们广大科技工作者指明了今后奋进方向，同时也给我们从事涂料产业研究和应用研究的从业人员，给中国涂料行业的发展指明了方向。

中国涂料工业协会也正在积极推动涂料行业的科技创新，以“创新引领，塑造新质生产力”为主题的2024中国涂料工业未来技术发展大会，正是落实总书记“推动科技创新和产业创新深度融合”讲话精神的具体实践。搭建了一座中国涂料界企业、高校、科研院所产学研用深度融合的高端平台。相信，通过此次会议的召开，一定会进一步加快推进涂料关键核心技术协同攻关，推动涂料科学与技术的交融，促进学界与业界的突破，形成上下贯通、左右銜合、纵横嵌入的全行业、全产业链融合发展的新发展格局，推动涂料行业科学技术水平再上新台阶。



《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 赵季华 涂伟萍 蔡 芸
王华进 申 亮 刘 新 孙兰波 吴希革 陈 俊 季 静 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

2024 06

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39卷(总336期)

CONTENTS

目录

技术进展

- 01 食品接触用涂料研究进展
孙 琰, 邵亚诗, 李其原, 杨 凯, 王 晓, 张善贵
- 07 液体润滑浸渍表面(SLIPS)船舶防污涂层最新研究进展
徐 森, 徐 畅, 张 凯, 孙一鸣, 丛巍巍

木器涂料与涂装

- 16 UV光固化亚光白面漆黏度稳定性研究
段晓俊, 罗建华, 梁文康, 朱延安
- 21 水性高硬度抗压抗污渍清面漆的制备
赵祥元, 李彩霞, 陈锦江, 段晓俊, 朱延安
- 26 水性木器白漆调色后颜色稳定性研究
郑晓波, 汪 洁, 张冬华, 陈雪芳, 袁 虎
- 33 染色木皮专用水性双组分全亚光面漆的研究与应用
李冠来, 夏正明
- 38 羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液的合成及其在双组分木器涂料中的应用
柴 广, 雷木生, 游仁国
- 44 一种快干抗黏连水性单组分清漆的研制与应用
许伟东, 杨泽生, 罗新强, 卢永福

技术研发

- 48 一种水性丙烯酸改性醇酸钢结构涂料的制备及探讨
张 鑫
- 54 探究颜基比对80%锌含量环氧涂料性能的影响
张真真, 刘冬平
- 62 建筑外墙抗紫外罩面清漆的研制
周春雷, 叶 志, 谭振华, 张淑来, 许建明, 李仕森

涂叙涂议

- 71 缘何再议“豁免溶剂”——环境友好型涂料之所需
段质美

全球瞭望

- 75 竞争激烈的防护涂料市场
Chirag Tripathi, Atul Yadav, Surabhi Patankar

2024 Issue 06
Vol. 39 (Total 336)
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: June 30th, 2024

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

Technical Progress

- 01 Research Progress of Food Contacting Coatings
SUN Yan, SHAO Ya-shi, LI Qi-yuan, YANG Kai, WANG Xiao, ZHANG Shan-gui
- 07 Recent Advances in Research on Slippery Liquid-infused Porous Surfaces (SLIPS)
Marine Antifouling Coatings
XU Sen, XU Chang, ZHANG Kai, SUN Yi-ming, CONG Wei-wei

Wood Coatings and Application

- 16 Study on the Viscosity Stability of UV-curing Matte White Topcoat
DUAN Xiao-jun, LUO Jian-hua, LIANG Wen-kang, ZHU Yan-an
- 21 Preparation of Waterborne High-hardness Anti-pressure and Anti-stain Clear
Topcoat
ZHAO Xiang-yuan, LI Cai-xia, CHEN Jin-jiang, DUAN Xiao-jun, ZHU Yan-an
- 26 Study on Color Stability of Waterborne Wood White Coatings after Tinting
ZHENG Xiao-bo, WANG Jie, ZHANG Dong-hua, CHEN Xue-fang, YUAN Hu
- 33 Research and Application of Waterborne Two-component Full Matte Topcoat
Specially Formulated for Dyed Wood Veneer
LI Guan-lai, XIA Zheng-ming
- 38 Synthesis of Hydroxyl Polyurethane Acrylate Emulsion and Its Application in
Waterborne Two-component Wood Coatings
CHAI Guang, LEI Mu-sheng, YOU Ren-guo
- 44 Development and Application of a Fast-drying Anti-sticking Waterborne
Single-component Varnish
XU Wei-dong, YANG Ze-sheng, LUO Xin-qiang, LU Yong-fu

Technical Research and Development

- 48 Preparation and Discussion of a Waterborne Acrylic Modified Alkyd Steel Structure
Coatings
ZHANG Xin
- 54 Study on the Effect of Pigment/Filler to Binder Ratio on the Performance of 80%
Zinc Content Epoxy Coatings
ZHANG Zhen-zhen, LIU Dong-ping
- 62 Development of UV-resistant Topcoat for External Walls of Buildings
ZHOU Chun-lei, YE Zhi, TAN Zhen-hua, ZHANG Shu-lai, XU Jian-ming, LI Shi-sen

Coatings Essay

- 71 Why Reconsider "Exempt Solvent"
— It Is Needed for Environmentally Friendly Coatings
DUAN Zhi-mei

Global Watch

- 75 Protective Coatings: A Highly Competitive Market
Chirag Tripathi, Atul Yadav, Surabhi Patankar

食品接触用涂料研究进展

孙 琰, 邵亚诗, 李其原, 杨 凯, 王 晓, 张善贵
(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 266100)

摘要: 近年来随着人们的食品安全意识逐步提升, 市场对食品接触用涂料的安全卫生要求越来越高。针对食品接触用涂料的使用场景, 综述了各类食品接触用涂料的使用特点和研究现状, 为防止涂料危害人体健康提供相关参考。

关键词: 食品接触用涂料; 大型食品容器; 输水管路; 水产养殖; 易拉罐; 炊具

中图分类号: TQ630.7

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2024)06-0001-06

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2024.06.001

Research Progress of Food Contacting Coatings

SUN Yan, SHAO Ya-shi, LI Qi-yuan, YANG Kai, WANG Xiao, ZHANG Shan-gui
(Marine Chemical Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Marine Coatings, Qingdao, Shandong 266100, China)

Abstract: In recent years, the market had increasingly high requirements for the safety and hygiene of food contacting coatings with the gradual improvement of people's food safety awareness. This paper reviews the usage characteristics and research status of various types of food contacting coatings, aiming to provide relevant reference for preventing coatings from harming human health.

Key words: food contacting coatings, large food containers, water pipelines, aquaculture, cans, cookware

0 前言

在食品生产、加工、运输、贮存和销售过程中可能直接或间接接触食品的各种材料及制品称为食品接触材料(FCM)^[1]。随着社会生活水平的提高, 人们日益关注食品安全问题, 也越来越关注食品接触材料的安全性^[2]。我国食品接触材料新国标将食品接触材料分为9大类: 搪瓷制品、陶瓷制品、玻璃制品、塑料树脂、塑料材料及制品、纸和纸板材料及制品、金属及制品、涂料

及涂层、橡胶材料^[3]。

在某些食品接触用金属及制品的使用或贮存过程中, 饮用食品作为一种腐蚀性较强的介质, 可能会在腐蚀金属过程中出现金属迁移至食品中的问题, 造成有害物质含量超标, 危害人体健康^[4-6]。为防止此问题的出现, 常在某些食品容器或包装物内壁添加一层防护涂料, 此类防护涂料与食品直接接触, 称为食品接触用涂料。近年来人们的食品安全意识逐步提高,

收稿日期: 2024-04-08

作者简介: 孙琰(1993—), 男, 山东青岛人。工程师, 硕士, 主要从事环境友好型重防腐涂料研究。

市场对安全环境友好的食品接触用涂料的需求不断增加^[7-8]。根据市场研究报告,预计到2025年,全球食品接触用涂料市场规模将达到150亿美元。

食品接触用涂料在选择使用时必须符合国家相关法规和标准^[9],具有一定美观性和防腐性能,保证使用过程中不易磨损或脱落,易于清洁和维护以减少食品安全风险^[10-11],根据使用场景可分为大型食品容器、船舶饮水舱、输水管路、水产养殖设备、易拉罐类包装容器、炊具等。本文针对食品接触用涂料的使用场景,详细介绍了各类食品接触用涂料的使用特点和研究现状,为防止食品接触用涂料危害人体健康提供相关参考。

1 大型食品容器

大型食品容器是指用于食品行业的大型储罐或加工发酵罐,我国的大型食品容器多以地上储罐为主,且以钢制金属结构居多,各类钢制储罐工程已成为食品行业领域必不可少的、重要的基础设施。常采用有机涂层对其内壁进行防护,涂料本身必须安全环境友好且具有优异的防腐性能,使用最多的是无溶剂无毒涂料^[12]。

大型食品容器内壁涂料应满足无毒无害、耐腐蚀、耐磨、耐高低温、易清洁等基本性能要求。涂料应与容器基材具有良好的附着力,确保涂层不易脱落或起泡,常采用无溶剂环氧重防腐涂料。施工工艺应与容器的生产工艺相适应,涂料的固化、干燥条件与生产线设备和工艺条件相协调,符合相关安全法规和标准,如GB 4806.10—2016《食品安全国家标准 食品接触用涂料及涂层》、GB 9685—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》、GB 4806.1—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品通用安全要求》。

我国大型食品容器内壁涂料研究较早,在20世纪90年代,北京航空材料研究院研制成功了T-541大型食品容器内壁涂料。其作为国家“七五”计划、原轻工业部“啤酒一条龙”中攻关项目之一,该涂料在我国“八五”期间的啤酒、黄酒、葡萄酒、白酒等的扩建和技改工程中发挥了很大作用。经各单位鉴定,该涂料填补了国内空白,其卫生理化性能均符合国家卫生要求,达到了80年代国际水平,使用寿命长,经济社会效益也十分显著^[13]。此后在此基础上,结合白酒的贮存条件,北京航空材料研究院又成功研制了T-551大型白酒贮存内壁涂料,提升了涂料的耐乙醇性能,在各大酒厂使用,效果良好^[14]。

近年来大型食品容器内壁涂料发展迅速,由海洋化工研究院有限公司(以下简称海化院)研发的大型

容器内壁无溶剂无毒涂料,已获得国家知识产权局的发明专利授权^[15]。在此基础上海化院又进行了底面合一的新型食品容器内壁无毒长效防腐涂料的研制,以及技术性能及应用探索。该涂料具有无毒、无异味、不含任何有机溶剂、附着力好、耐介质性能优异、底面漆合一、使用寿命长等特点,不仅可用于饮食酿造行业的食品容器内壁防腐保护(见图1),还可广泛应用于石油化工、海水淡化工程、造船及长距离输配水管路和城市饮用水设施的内壁防腐保护^[16]。现如今大型食品容器防护技术已经相当成熟,未来发展将重点研究和开发无毒无害且具有抗菌性能的涂料,确保食品安全和延长保质期。



图1 大型容器内壁涂料应用于啤酒发酵罐

Fig. 1 Large Container Inner Wall Coatings Applied to Beer Fermentation Tanks

2 船舶饮水舱

船舶饮水舱大多采用碳钢构制而成,在船舶航行过程中为船员提供干净、新鲜饮用水。船舶饮水舱涂料的使用可以防止锈蚀物、老化残渣以及外界渗漏等对饮用水或饮用品造成污染,而且还可避免因饮用水或饮用品等长期浸泡造成容器或设施基材的腐蚀、滋养微生物^[17-19]。为保证饮用水清洁、不影响船员身体

健康,与大型容器涂料相似,此领域也常采用无溶剂无毒涂料进行防护。

船舶饮水舱涂料除满足大型容器内壁涂料的基本性能要求外,重点强调的是在海洋环境中能够抵抗水分和其他化学介质的侵蚀。由于船舶饮水舱维修难度较大,涂料设计使用寿命常为10 a以上,常采用无溶剂环氧重防腐涂料。涂料选用时必须满足GB 5369—2008《船用饮水舱涂料通用技术条件》^[20]和《生活饮用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范》(2001)。

自20世纪90年代起,我国就开始饮水舱涂料的研制工作^[21],海军医学研究所评价了两种拟用于舰船饮水舱内壁涂料的毒性,为后续饮水舱涂料的研制提供参考^[22]。20世纪以后,国内相关企业院所相继成功研制了饮水舱涂料并对其进行了详细研究^[19,23-24]。如浙江飞鲸漆业有限公司研制的841环氧聚酰胺饮水容器内壁涂料,已在多家渔业、航运公司所属船舶上使用;浙江鱼童新材料股份有限公司研制成功可用于饮水舱、压载水舱、各种淡水柜及食品贮存室内壁等的一代新型高性能环境友好型涂料^[25];珠海市威旗防腐科技股份有限公司探讨了饮水舱涂料用树脂、固化剂、颜填料及助剂的选择原则^[26];海化院研制的一种环境友好型淡水舱涂料(见图2),可在各类船舶饮水舱长时间使用^[27]。



图2 涂料应用于船舶淡水舱

Fig. 2 Coatings Applied to Ship Freshwater Tanks

发展至今,饮水舱涂料的成熟产品较多,如常州本洲涂料有限公司研制的H06系列无毒饮水舱涂料,屏蔽性好,长效防腐性能优异;天津市双狮涂料有限公司研制的无毒防腐型环氧涂料,固体含量高,单道成膜厚度高;佐敦研制的DW型无溶剂环氧饮水舱专用涂料(OLW),作为一种双组分无溶剂胺固化的环氧涂料,专门用于饮水储罐,在大气环境和浸没环境下可作为底漆或面漆使用,适用于各类基材。轻量化和长效防腐是未来船舶饮水舱涂料的重要发展方向。轻量化涂层能显著减轻船体质量,有助于提高船舶的燃油效率,降低二氧化碳排放,降低运营成本。长效防腐

涂层则通过优异的耐腐蚀性能,在恶劣的海洋环境中提供持久保护,减少维护频率和费用。结合这两种特性,船舶饮水舱涂料的发展将推动造船业向更加环境友好、经济和可持续的方向前进。

3 输水管路

城市输水管道和远距离输水管路的建造材料以铸铁管、不锈钢管和钢筋混凝土等为主,输送的水会长时间冲刷和摩擦管道内壁,使用涂层防护后输水管路可长期安全运行,在腐蚀较为严重的环境中防护涂层和阴极保护配合使用^[28-31]。阴极保护可以显著增强涂料的防腐性能,通过提供外加电流或牺牲阳极来防止金属基材的腐蚀。然而,阴极保护系统可能加速涂料中的缺陷(如气泡或裂缝)处的电化学反应,导致涂层局部损坏。

输水管路涂料选择应注重其与阴极保护系统的兼容性,常选用高固体分或无溶剂环氧重防腐涂料,确保涂层具备良好的附着力、耐磨性和抗渗透性,以最大限度地发挥综合防腐效果。管路所运输的水多为生活生产所用,对水质方面要求较高,要求防腐涂料本身无毒,对水质无污染,符合输相关安全法规 and 标准,如GB/T 17219—1998《生活饮用水输配水设备及防护材料的安全性评价标准》、GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》。

塔里木石油勘探开发指挥部管道工程公司承建的塔里木轮一联至桑塔木供水工程的输水管道,内壁防腐选用了北京产红狮牌的饮水容器内壁环氧涂料,防腐性能好且施工方便^[32];张家港市帝博涂料制造有限公司研发的无毒环境友好型防腐涂料,用于输水管路使用时可有效降低输水阻力系数,节能降耗^[33];新疆昌吉阜康市境内某长距离供水工程输水管路内壁采用阴极保护和防腐涂层的方法,确保防腐效果,延长防腐寿命^[34];红花尔基镇供水、输水管道工程管路内壁采用了双组分白色无毒环氧陶瓷涂料^[35];中国石油天然气总公司工程技术研究院研制生产的8701环氧树脂防护涂料在大庆油田引松花江水工程、大连市引水工程、长庆油田生活水管线等工程上应用^[36]。现如今输水管路内壁防护重点考虑施工便利性,研制快速固化和低温固化的涂料,适应不同环境条件下的施工需求,缩短施工周期,降低施工成本。未来可研发具备自修复功能的涂料,能够在涂层受损时自动修复,以及能够监测管道内部环境变化的智能涂料,如腐蚀程度、水质变化等,便于及时维护和管理。

4 水产养殖设备

水产养殖设备包括养殖池(养殖舱)、增氧管道、

进水管和排水管等,大多由混凝土、金属等材料建造,养殖环境可分为海洋环境和淡水环境。养殖过程中为隔绝有害微生物生长,保护水质,不影响水体的pH值及酸碱度,起到良好防水作用,提高水产的存活率,保证水产品无毒无公害,常采用水产养殖涂料对其内壁进行防护^[37]。

水产养殖涂料需具有优异的耐水性和耐酸碱性,实际使用时还需考虑养殖物种、水质、水温等多种影响因素。水产养殖涂料可分为环氧树脂类、聚氨酯类和氯化橡胶类,确保其耐腐蚀、抗生物附着性和环保性能,符合相关安全法规和标准,如GB 11607《渔业水质标准》、GB 2762《食品安全国家标准食品中污染物限量》。

20世纪90年代,无锡造漆厂研制了一种海藻养殖涂料,经分析测试,该涂料可显著提高水产品和海藻产量。近年来随着涂料产品的更新换代,水产养殖涂料发展迅速,产品较为成熟。如美国倍克朗生产的BKL-S006系列生态养殖涂料;海峡涂料(福建)有限公司生产的H3、H5系列水产养殖涂料;天可汗涂料生产的生态养殖涂料系列;石家庄利鼎电子材料有限公司生产的LD-127A/B型养殖池防水涂料;福州智晟新材料生产的碧海湾系列水产养殖涂料;海化院生产的环境友好型深远海养殖船养殖舱涂料,卫生理化性能满足《生活饮用水输配水设备及防护材料卫生安全评价规范》(2001),施工方便,长效防腐性能优异,已应用于全球首艘10万吨级智慧渔业养殖工船“国信1号”养殖舱内壁(见图3)、首批15万吨级智慧渔业大型养殖工船“国信2-1号”“国信2-2号”养殖舱内壁^[38]。未来水产养殖设备涂料可重点考虑开发具有抗污功能的涂料,防止藻类和其他生物在养殖设施表面附着,减少维护和清洗频率,以及能够感知和报告养殖环境的变化智能涂料,如pH值、温度等,便于及时调整管理策略。

5 易拉罐类包装容器

易拉罐类包装容器多为铝合金罐,可长时间保证食品不发生变质,自发明以后工艺发展迅速,在我国食品包装业中使用量排名第3,在美国等国家排名第2,已成为现代食品生产包装产业中不可或缺的一部分。易拉罐类包装的食品为啤酒、碳酸饮料、运动饮料、果汁、罐头、奶制品等,为防止食品对罐体内壁的腐蚀,常采用有机涂层进行防护。

各类食品对罐体内壁的腐蚀性不同,在涂层选择时,需根据食品种类进行判断,确保其对食品和饮料的安全性和防护性能,符合相关安全法规和标准,如GB 4806.10—2016《食品安全国家标准 食品接



(a)10万吨级智慧渔业大型养殖工船“国信1号”



(b)养殖工船养殖舱

图3 涂料应用于水产养殖领域

Fig. 3 Coatings Applied in the Field of Aquaculture

触用涂料及涂层》、GB 9685—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品用添加剂使用标准》、GB 4806.1—2016《食品安全国家标准 食品接触材料及制品通用安全要求》。

易拉罐类包装容器内壁涂层所用树脂大多为环氧树脂,少量采用乙烯基树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂等,最常用的固化方式是采用双酚基丙烷(BPA)作为交联剂,有时也可向涂层体系中添加适量溶剂和助剂,采用加热固化或光固化的方式进行涂层交联。若涂层体系中未反应完全的BPA和溶剂中的二苯基甲烷在长时间与食品的接触中可能会缓慢扩散至食物中,长时间摄入会危害身体健康,所以实际应用时对该类涂层的实际生产和使用要求极高,确保符合相关卫生理化性能的技术指标^[39]。近年来随着涂料技术的发展和涂料产品的更新换代,PPG公司推出了不含BPA的铝饮料罐增强型内部喷涂涂层,预计到目前为止,该种涂料已在40多个国家的2 200多亿个饮料罐上得到应用。易拉罐类包装容器内壁涂层未来可重点使用可再生和生物基材料制造涂料,减少对石油基材料的依赖,推动可持续发展。

6 炊具

在日常生活中常在生铁炊具表面添加一层涂层,可以有效解决传统烹饪中食材容易粘连的问题,保持食品的完整性和口感;有效抑制烹饪过程中产生的油

烟;在一定程度上可以起到辅助受热的作用,保证食品受热均匀;避免炊具表面的空气氧化,提高耐久性^[40]。

炊具用涂层应具备以下性能要求:(1)在高温烹饪条件下保持稳定,不分解、不释放有害物质,一般要求能耐受至少250℃以上的高温;(2)具有良好的耐磨性和耐刮擦性,能够承受日常使用中金属器具的刮擦,不易磨损;(3)具有优异的不粘性能,防止食物粘附在炊具表面,便于烹饪和清洁。确保在烹饪过程中安全、耐用并提供良好的烹饪和清洁体验,符合相关安全法规 and 标准,如GB 4806.9—2016《食品安全国家标准 食品接触用金属材料及制品》、GB/T 40354—2021《铁质不粘锅》、GB/T 32388—2015《铝及铝合金不粘锅》。

最早的炊具涂层(不粘锅涂层)是聚四氟乙烯(PTFE),也就是我们现在所熟知的特氟龙(Teflon),于1938年由杜邦公司的工程师罗伊·普朗克特发现,后期又开发出了四氟乙烯与全氟丙基乙烯基醚的共聚物等各类全氟聚合物^[41-44]。特氟龙在各类炊具(不粘锅、电饭锅内胆、烤箱烤盘)上使用时,具有极低的摩擦系数和优异的疏水性能,能够承受绝大部分的烹饪温度(100~300℃),对绝大多数的强酸、强碱都呈现惰性。但有专家提出,生产特氟龙树脂时的一种加工助剂全氟辛酸(PFOA)会对人体健康造成影响^[45],后自2012年及之后上市的特氟龙涂层炊具,都不再使用PFOA。近年来人们也尝试用有机硅树脂和饱和聚酯树脂代替特氟龙^[46-47],但依据优异的性能和超高的性价比,特氟龙至今仍占据着市场的主导地位。

除了特氟龙,不粘陶瓷涂层也是炊具涂层中的一个重要组成部分。其作为一种无机纳米材料,采用先进的纳米合成技术,合成出来的陶瓷涂料具有似荷叶的双微结构(微米乳突+纳米结构表面),通过这种纳米结构,陶瓷涂料达到优良的不粘效果^[48]。其通过低温固化成膜后完全是无机分子结构,涂膜具有高硬度、高耐磨、高耐温、耐各种酸碱和化学品性。由于价格影响,陶瓷涂层常用于特殊烹饪场景。

7 结 语

综上所述,食品接触用涂料在我们日常生活中是一种至关重要的涂装材料,它不仅保证食品的安全和卫生,还要维持各类容器和设备正常使用。现如今食品接触用涂料发展较为成熟,市场需求量大,国家制定了严格的法规和标准,对涂料的安全性进行监管。在不同使用场景下涂料具有各自显著的特点和优势,产品选择时在保证食品安全的前提下,要充分考虑涂料的综合性能。

随着食品技术的不断进步,食品接触用涂料仍需不断创新和改进,未来发展将重点关注环境友好和可持续性,使用生物基和可降解材料。同时,提升健康和安全性能,确保无毒无害并具有抗菌功能。在功能性方面,将增强长效防腐、轻量化及智能指示等特性,并通过绿色制造和智能制造技术,推动行业规范化和标准化,实现更高效和环保的生产。

参考文献

- [1] 吴宗旭,刘思洁,崔勇.食品接触材料安全性的探讨[J].质量安全与检验检测,2021,31(6):40-43,52
- [2] 胡瑛,胡志华,王磊,等.食品接触材料质量及安全监管措施[J].食品安全导刊,2022(32):48-50
- [3] GB 4806.1—2016,食品安全国家标准 食品接触材料及制品通用安全要求[S]
- [4] 应晓虹.食品接触材料中有害物质迁移行为的研究[D].杭州:浙江大学,2012
- [5] 金艳.基于RASFF通报分析我国食品接触用金属材料及制品安全[J].食品界,2018(8):26-27
- [6] 潘静静,刘兆平,卢倩,等.摩擦行为对食品接触用不锈钢制品中金属元素迁移影响研究[J].中国食品卫生杂志,2020,32(3):234-239
- [7] 姜楠,朱蕾,张泓,等.我国坚果籽类食品接触材料膳食暴露评估基础参数市场调查[J].中国食品卫生杂志,2020,32(5):535-538
- [8] 刘思洁,姜楠,石矛,等.我国调味品食品接触材料膳食暴露评估基础参数市场调查研究[J].食品安全质量检测学报,2021,12(16):6 655-6 660
- [9] 张泓,朱蕾,王竹天,等.食品接触用涂料相关标准清理研究[J].中国食品卫生杂志,2015,27(1):65-70
- [10] 彭晓辉.食品接触涂料用纳米TiO₂助剂的迁移研究及制备[D].济南:山东师范大学,2013
- [11] 杨颖.食品接触材料的安全性研究[D].北京:北京化工大学,2022
- [12] THIEBES C D, BAUMBACH B D, HAENSEL E D, et al. Food Container Coating:DE,20045011068T[P]
- [13] 岳文华,于一川,陆峰,等.T-五四一大型食品容器内壁涂料——北京航空材料研究的科研成果[J].中国酒,1996(5):63-64
- [14] 岳文华,于一川,陆峰,等.白酒大型贮存容器的理想涂料——T-551[J].中国酒,1997(3):31-33
- [15] 张善贵,郭常青,卢伟,等.大型容器内壁无溶剂无毒涂料:中国,200710114530.9[P].2008-07-02
- [16] 方倩,宋振伟,张善贵,等.新型食品容器内壁无毒涂料的研制及应用[J].中国涂料,2011,26(7):35-38,42

- [17] SUMIKAWA Y, NAKADA Y. Preservation of Drinking Water by Coating the Inner Surface of Freshwater Tank-II: Application of Dry Ice before Filling of Water, in An Attempt to Prevent the Alkalization of Drinking Water in Tank Coated with Wash Cement[J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 1989:121-127
- [18] 张万波. 涂料在饮用水容器防腐工程中的应用[J]. 船海工程, 2000(1):23-26
- [19] 李姿, 王伟, 胡嘉想, 等. 一种无溶剂饮水舱防腐涂料的毒性研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2021, 12(7):2 706-2 710
- [20] 本刊编辑部. 船舶涂料行业新国标介绍[J]. 涂料技术与文摘, 2009, 30(3):21-27
- [21] 傅维中, 展荷菊, 张维凡. 环氧聚酰胺饮水舱涂料水浸有机物的分析[J]. 涂料工业, 1983(2):48-50
- [22] 汪南平. 081两种舰船饮水舱涂料的卫生鉴定及毒性评价[J]. 毒理学杂志, 1999, 13(3):7-9
- [23] 许志侠. 849漆酚饮水舱涂料所致过敏性接触性皮炎28例[J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 1997, 15(4):27
- [24] 廖有为, 赵舒超, 车铁材, 等. 电厂除盐水箱聚脲防腐涂层的设计与应用[J]. 电镀与涂饰, 2006, 25(7):32-34
- [25] 梁新方. 无溶剂环氧饮水舱涂料的制备[J]. 中国涂料, 2011, 26(6):58-62
- [26] 赖华生, 李铭源. 无毒环氧饮水舱涂料及其制备方法[J]. 现代涂料与涂装, 2016, 19(1):28-29, 42
- [27] 石勇, 方倩, 郭常青, 等. 环境友好型长寿命淡水舱涂料的制备及性能研究[J]. 中国涂料, 2016, 31(10):29-32
- [28] 罗志翔. 大、中口径长距离输水管道防腐蚀技术[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(3):109-111, 106
- [29] JACK T R, VAN BOVEN G, WILMOTT M, et al. Cathodic Protection Potential Penetration under Disbonded Pipeline Coating[J]. Materials Performance, 1994, 33(8):17-21
- [30] 南海蛟. 长距离大流量输水管道防腐研究[J]. 水利规划与设计, 2017(4):92-94
- [31] 谢东, 蒋涛, 蹇磊, 等. 外加电流电化学保护在输水管道防腐工程中的应用[J]. 全面腐蚀控制, 2004, 18(6):16-19
- [32] 李募祥. 塔里木“轮一桑”输水管道环氧涂料内防腐施工[J]. 石油工程建设, 1994(1):47-48
- [33] 张海梅, 彭金花. 无毒环保涂料在输水管线中的应用[C]//中外防腐蚀和分离工程新技术、新产品应用推广大会论文集. 北京: 中国化工学会, 中国防腐蚀技术协会, 2004
- [34] 王哲, 王恩辉. 新疆某长距离供水工程输水管道防腐设计[J]. 西北水电, 2013(4):43-44
- [35] 宋铁鼎, 毛建生. 防腐涂料在红花尔基供水、输水管道工程中的应用[J]. 内蒙古水利, 2012(5):87-89
- [36] 张桂英. 8701涂料可作为生活饮用水容器和管线的防腐涂料[J]. 石油工程建设, 1992(4):35
- [37] 邓舜扬. 水产养殖涂料[J]. 杭州化工, 1984(2):64, 63
- [38] 张善贵, 邵亚诗, 郭常青, 等. 环境友好型深远海养殖舱涂料的研制与应用[J]. 中国涂料, 2022, 37(4):42-48
- [39] 王珣, 孙嘉彤. 金属罐饮料的食品安全问题及保障措施[J]. 食品安全导刊, 2019(21):55
- [40] 修雪英. 基于不粘锅涂层材料的应用研究[J]. 新型工业化, 2022, 12(8):186-188, 193
- [41] 于艳坤. 不锈钢与PTFE不粘锅腐蚀磨损性能及重金属迁移的研究[D]. 青岛: 青岛理工大学, 2024
- [42] CADMAN P, GOSSEDGE G M. Studies of Polytetrafluoroethylene Transfer Layers Produced by Rubbing in Ultrahigh Vacuum Using A Relatively Simple Apparatus[J]. Wear, 1978, 51(1):57-65
- [43] TANAKA K, KAWAKAMI S. Effect of Various Fillers on the Friction and Wear of Polytetrafluoroethylene-Based Composites[J]. Wear, 1982, 79(2):221-234
- [44] 张明玉. 特氟龙涂层表面特性对CaCO₃污垢影响的研究[D]. 吉林: 东北电力大学, 2009
- [45] 朱加进, 冯盘, 陈笑梅, 等. 高效液相色谱-串联质谱法测定不粘锅涂层中溶入食物模拟物中全氟辛酸和全氟辛烷磺酸含量[C]//中国营养学会第十一次全国营养科学大会暨国际DRIs研讨会论文集. 杭州: 2013
- [46] 佚名. 嘉诺推出有机硅专用不沾树脂替代特氟龙树脂[J]. 工程塑料应用, 2011, 39(7):14
- [47] 陆夏初, 赵刚, 郭昌沛. 耐高温高硬度饱和聚酯树脂在不粘锅涂层中的应用[J]. 涂层与防护, 2009, 30(9):6-7, 11
- [48] 侯桂芹, 高水静. 纳米陶瓷涂料介绍及其应用现状[J]. 科技视界, 2014(12):135-135, 177

液体润滑浸渍表面(SLIPS)船舶防污涂层最新研究进展

徐森¹, 徐畅², 张凯¹, 孙一鸣¹, 丛巍巍¹

(1. 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;

2. 哈尔滨工程大学, 青岛哈尔滨工程大学创新发展中心, 山东青岛 266600)

摘要: 综述了近3年来关于液体润滑浸渍表面(SLIPS)船舶防污涂层的研究进展, 特别是润滑液的选择与涂层的结构设计, 以及这些因素如何影响涂层的整体性能, 以期为未来的研究提供最新思路及研究方法。

关键词: 液体润滑浸渍表面(SLIPS); 防污涂层; 润滑液; 多孔材料

中图分类号: TQ630.7

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2024)06-0007-09

DOI:10.13531/j.cnki.china.coatings.2024.06.002

Recent Advances in Research on Slippery Liquid-infused Porous Surfaces (SLIPS) Marine Antifouling Coatings

XU Sen¹, XU Chang², ZHANG Kai¹, SUN Yi-ming¹, CONG Wei-wei¹

(1. Marine Chemical Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Marine Coatings, Qingdao 266071, Shandong, China;

2. Qingdao Innovation and Development Base, Harbin Engineering University, Qingdao 266600, Shandong, China)

Abstract: This paper reviews the research progress on slippery liquid-infused porous surfaces (SLIPS) marine anti-fouling coatings in the past three years, especially the selection of lubricating fluid and the structural design of coatings, and how these factors influence the overall performance of the coatings, with a view to providing the latest ideas and research methodologies for future research.

Key words: slippery liquid-infused porous surfaces (SLIPS), antifouling coatings, lubricating fluid, porous material

1 概述

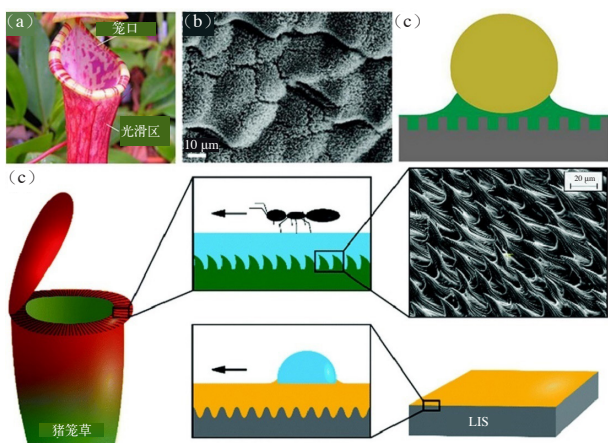
液体润滑浸渍表面(SLIPS, Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces)是一种新型材料技术,旨在创造低摩擦、高抗黏附的表面。SLIPS通过在多孔基材上浸渍润滑液,从而形成一层均匀、稳定的液体膜^[1]。这种液体膜具有自愈^[2]、排斥污染物等特性^[3],能够有效防止异物黏附和污染。SLIPS最初的概念源自自然界

中某些动植物的特性,例如食虫植物猪笼草。猪笼草的表面覆盖着一层液体,使昆虫在上面滑落,最终落入捕虫器中(如图1所示)。2011年, Wong^[4]等首次推出了一种以猪笼草为灵感的光滑的注入液体的多孔表面,随后,关于SLIPS的大研究激增^[5-8]。这种自然现象启发了科学家设计出SLIPS,旨在通过润滑液的稳定性和多孔结构的特征来实现类似的效果。

收稿日期: 2024-06-04

作者简介: 徐森(1980-),男(汉族),山东青岛人。工程师,本科,主要从事防污涂料方向研究及推广应用。

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFC3701703); NSFC-山东联合基金(U2006219); 国防基础科研计划项目(JCKY2021513B001)。



(a)猪笼草的光学照片;(b)猪笼草光滑区的SEM图像;
(c)SLIPS的液体排斥性示意图;(d)猪笼草捕捉昆虫示意图

图1 猪笼草光学照片和捕捉昆虫示意图及SLIPS的液体排斥性示意图^[1]

Fig. 1 Optical Photo of Nepenthes Pitcher Plant, Schematic Diagram of Insect Catching, and Schematic Diagram of Liquid Repellency of SLIPS^[1]

SLIPS的防污特性主要体现在液体膜的形成、低摩擦和抗黏附、自愈特性以及抗污染物和微生物特性^[1]。SLIPS通过多孔基材中注入润滑液,形成一层均匀的膜。这个液体膜可以通过毛细管作用保持稳定,不会轻易蒸发或挥发。这使得SLIPS表面能够持续保持润滑,同时由于液体膜的存在,SLIPS表面几乎没有摩擦力,这使得异物很难在表面停留或黏附。当污染物或生物试图附着在SLIPS表面时,它们会由于润滑液的作用而滑落^[9-10]。此外,如果SLIPS表面受到损伤或划痕,润滑液会自动填补这些损伤,恢复表面的完整性^[10-11]。这种自愈特性使SLIPS在使用过程中具有更长的寿命和更高的可靠性。SLIPS的防污特性使其在油水分离^[12-13]、防冰^[14]、防污^[15-16]、防腐^[17-18]和减阻^[19]等领域中具有巨大的应用潜力。综上所述,SLIPS的概念和防污特性为许多行业带来了革命性的解决方案。这种技术的独特优势使其在未来的船舶防污涂层领域中具有广泛的应用前景。故本文对近3年SLIPS在船舶防污领域研究进展进行回顾,以期对未来SLIPS涂层的研究提供最新思路与基础支撑。

SLIPS的基本结构包含多孔基材和浸渍的润滑液,通过两者的结合,SLIPS能够形成一层稳定的液体膜,提供卓越的防污和抗黏附性能。其基材通常由具有纳米或微米级孔隙结构的材料构成。多孔基材的主要功能是提供三维结构,使润滑液可以被保留和固定。基材的孔隙结构对于SLIPS的性能至关重要,因为孔隙的尺寸、形状和分布会影响润滑液的稳定性和流动性^[20-21](如图2所示)。基材可以由多种材料构成,常

见的有聚合物(如聚乙烯^[21]、聚酰胺^[22]等),这些材料具有良好的可加工性和成本效益,此外金属(如铝^[23-24]、钛^[25-26]、不锈钢^[27-28]等)作为基材也被广泛应用,他们适用于需要高强度和耐用性的应用。

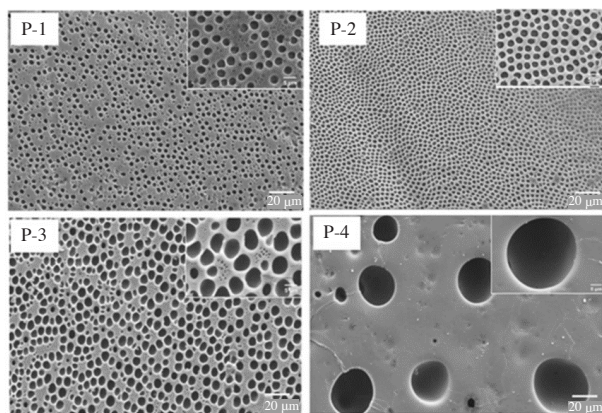


图2 不同质量比的样品P-1、P-2、P-3和P-4的多孔结构的SEM图像^[21]

Fig. 2 SEM Images of the Porous Structures of Samples P-1, P-2, P-3, and P-4 with Different Mass Ratios^[21]

润滑液是SLIPS的关键组成部分,它多孔基材中浸渍,形成一层均匀的液体膜。润滑液通常具有以下特征^[29]:具有较低的表面张力($<30 \text{ mN/m}$);具有较低的蒸发压力($<1 \text{ Pa}$),润滑液应保持在基材上,而不是随着时间的推移蒸发;具有化学惰性,不会引起基材的溶解或劣化;润滑液的黏度范围应适中,以保证其能顺利地形成液体膜又不至流失过快。硅油、植物油和合成液体都是SLIPS中常用的润滑液。这些液体的低黏度和高润滑性使其能够在多孔基材中形成稳定的液体膜,确保SLIPS的防污特性。

2 SLIPS涂层的润滑液的选择

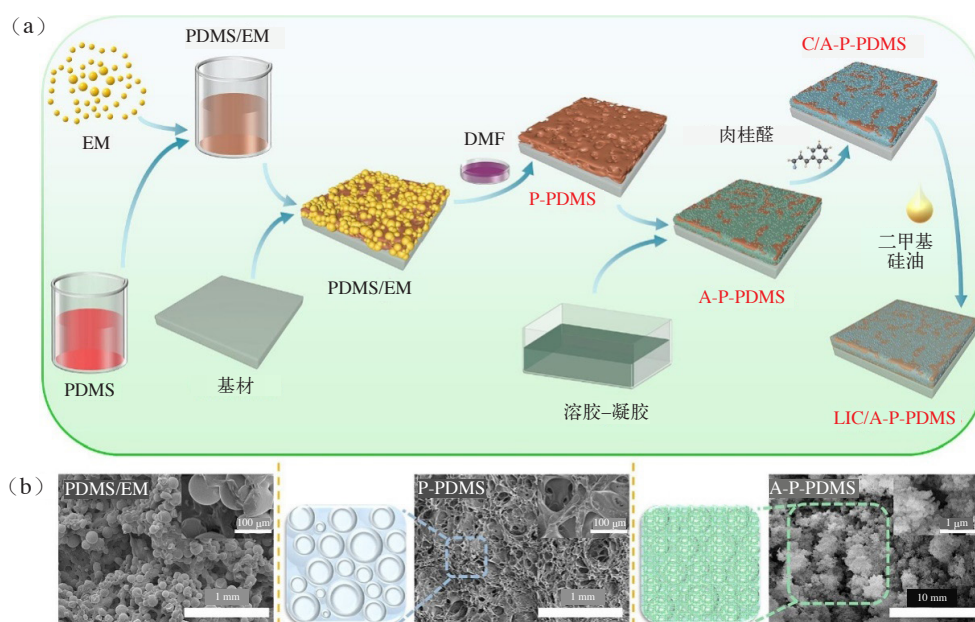
润滑液的选择对SLIPS涂层的性能有着至关重要的影响,其选择关系到液体膜的稳定性和防污特性。正确的选择可以确保SLIPS的稳定性、耐久性和环境友好性。润滑液必须具有化学稳定性,以防止蒸发、挥发或与基材发生不良反应,润滑液的耐久性决定了SLIPS的长期性能。此外,环保性也是选择润滑液时的重要考虑因素。

2.1 硅油

硅油是一类由硅和氧原子交替组成的聚合物,具有极高的化学稳定性和低黏度特性。由于硅油具有较高的热稳定性和抗氧化能力,它适用于在高温和恶劣环境中使用。此外,硅油不会与金属、塑料等常见材料发生化学反应,因此其应用范围较广。

近年来,Tong^[11]等将硅油加入到偶氮改性有机硅聚氨酯(AzoPU)和乙酰化 α -CD(AcCD)改性有机硅聚氨酯(AcCDPU)中合成了SLIPS防污涂层,该涂层具有高效的自洁、抗蛋白、抗菌、抗藻类性能。此外,该团队^[30]将硅油浸渍到负载了曲吡啶(4-chlorophenyl)-5-(trifluoromethyl)-1H-pyrrole-3-formonitrile(TrA)和紫外线响应剂(2-硝基苯甲醛)的ZIF-8中,将三者与有机硅聚氨酯基质充分混合。在海洋生物生长旺季中,该涂料在实海实验中表现出360 d的防污性能。据研究人员所述,该涂层是目前已报道SLIPS涂层在实海测试中防污有效期最长的。Yang^[22]等以环氧树脂和端羟基聚二甲基硅氧烷为基质,以纳米二氧化钛为填料,采用溶液混合空气喷涂法制备了超疏水表面(SHS)。然后,将不同黏度的硅油注入SHS中,形成SLIPS涂层。防污实验结果表明,涂层具有良好的防污性能,对三角褐指藻和芽孢杆菌的去除率分别为90.8%和93.6%。如图3所示,Guo^[31]等通过溶胶-

凝胶法制备了多孔聚二甲基硅氧烷(P-PDMS)表面,并化学接枝肉桂醛,最后将硅油注入到多孔表面中。为了减缓硅油的流失,他们在P-PDMS表面制备了一层气凝胶,结构的改进增强了涂层的储液稳定性,从而提高了其抗生物黏附能力。此外,接枝的肉桂醛还可以用作化学抗菌剂,这对延长涂层的抗菌寿命起到了关键作用。经过120 h的抑菌试验和25 d的抗藻试验,该涂层抑菌率和抗藻率分别达到99.6%和99.9%,物理和化学防污性能的结合使该涂层实现了海洋工程设备的长期防污。Li^[32]等报道了一种在中空木棉纤维(KF)表面原位生长TiO₂的SLIPS制备方法,比较了超疏水涂层和SLIPS的防冰、防污、防腐性能。结果表明,SLIPS具有极低的结冰强度和耐久的防冰性能,超疏水涂层和SLIPS显示了出色的硅藻防污性能。此外,SLIPS在3.5%的氯化钠溶液中浸泡时,表现出优异的耐腐蚀性和耐久性。



(a) LIC/A-P-PDMS制备工艺示意图;(b) PDMS/EM、P-PDMS和A-P-PDMS的SEM图像

图3 LIC/A-P-PDMS制备工艺示意图和PDMS/EM、P-PDMS和A-P-PDMS的SEM图像^[31]

Fig. 3 Schematic Diagram of the Preparation Process for LIC/A-P-PDMS and SEM Images of PDMS/EM, P-PDMS, and A-P-PDMS^[31]

Wang^[33]等将PDMS共价键合到玻璃基板上制备了SLIPS表面(SSS),以解决海洋光学仪器窗口的生物污染问题。SSS同时具有高水下透射率和强大的防污性能。与SLIPS相比,SSS表现出更好的机械稳定性,可以避免因失去润滑而引起的功能故障。这项工作提供了坚固的固体滑面,具有高水下透明度、优异的防污性能和稳定的环境友好性,为海洋光学仪器防污技术的发展提供了新的策略。Zhou^[34]等将辣椒素

与基体共混制备了多孔表面并注入硅油,辣椒素可以随细菌分泌物引起的pH值变化而加速释放,与纯铝板相比,涂层的黏附性提高了99%。光滑表面的抗黏连性能,结合辣椒素的驱避性能,使涂层具有优异的协同理化防污性能。在被蛋白质、细菌和硅藻污染后,以及经过65 d的海洋现场测试后,涂层表面仍然保持透明(如图4所示)。Zhang^[21]等以聚乙二醇(PEG)为模板,通过简单的微相分离技术开发了聚苯乙烯(PS)基

多孔结构。然后用3-(三甲氧基硅基)丙基二甲基十一基氯化铵(QAC-硅烷)共价改性多孔表面,得到接触抗菌性能的涂层。随后将润滑剂(硅油)引入多孔结构后,SLIPS表面对革兰氏阳性菌和阴性菌都表现出非

常高的超强排斥性,并且即使注入的润滑剂耗尽,涂层仍保持QAC-11基团的抗菌活性,具有协同防污的效果。

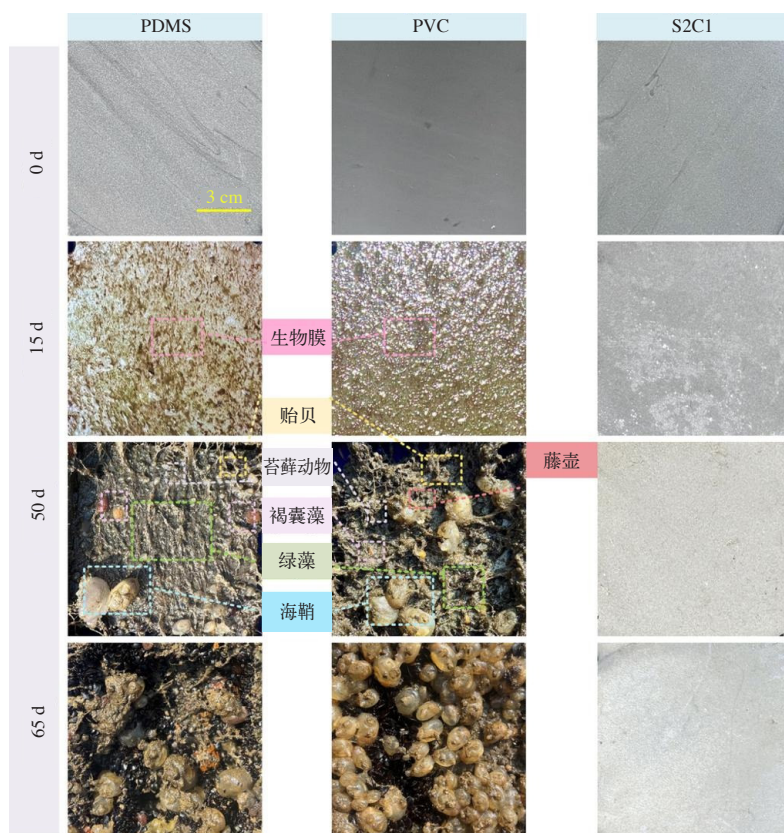


图4 渤海海洋涂料现场试验^[34]

Fig. 4 Marine Field Test of Coatings in Bohai Sea^[34]

Yue^[35]等将PDMS分子刷接枝到注入润滑剂(硅油)的多孔表面上,以在钛合金上形成接枝SLIPS(gSLIPS)。gPDMS分子刷与硅油具有更强的化学亲和力,可以保留更多的润滑剂,以增强SLIPS的耐用性和稳定性。通过结合SLIPS和gPDMS的优点,gSLIPS具有出色的稳定性、耐用性和机械坚固性。gSLIPS比钛合金和gPDMS的防污性更优。抗藻性测试14 d后,gSLIPS上小球藻的覆盖率为 $0.067\% \pm 0.022\%$,与钛合金和gPDMS相比分别降低了98.8%和95.6%。此外,gSLIPS还具有优异的抗蛋白性能。Sattari^[36]等通过使用硬脂酸(SA)改性PDMS多孔涂层。SA改性和PDMS改性的多孔疏水表面均注入硅油以获得SLIPS(SLIPS-SA和SLIPS-PDMS)。结果表明,即使在人工酸雨和饱和盐水溶液中浸泡30 d,二者仍能保持润滑性。在*Chroococcidiopsis thermalis*菌液中培养15 d后,SLIPS样品上的*Chroococcidiopsis thermalis*数量明显少于纯铝和疏水表面(SA和PDMS)的菌数量。

Kasapgil^[37]等用端氨基的PDMS作为基质,用3种不同的酸酐共聚物[聚(乙烯-丙基-马来酸酐)PEMA、聚(异丁烯-丙基-马来酸酐)PIMA和聚(马来酸酐-丙二烯-1-十八烯)PMAO作为封闭层],得到前进接触角在 $115^\circ \sim 120^\circ$ 的LBL层。采用硅油作为润滑剂,得到了一种后退接触角低至 $5^\circ \sim 6^\circ$ 的无氟LBL-SLIPS,样品还具有良好的耐热性(在 80°C 下8 d)和对酸碱的化学稳定性,并在连续水滴流动4 h的情况下不会对SLIPS涂层的性能造成任何损害。丁序海^[38]采用一步电化学沉积法在紫铜表面制备了超疏水涂层(SHS),将硅油注入其中得到SLIPS。所制备的SHS静态接触角为 165° ,表现出优良的超疏水性能和防腐性能。以硅藻作为目标污损生物,在硅藻悬浊液浸泡3 d后,裸铜、SHS、SLIPS表面生物附着密度分别为 4.56×10^5 cells/cm²、 4.13×10^4 cells/cm²、 3.59×10^3 cells/cm²,SLIPS表面附着的生物量较纯铜表面显著减少,表明SLIPS具有良好的防生物污损能力。Zhao^[39]等以具有优良抗

菌性能的偏苯三酸为配体,通过阴极电沉积法生成MOF膜,实现“固定化杀菌剂”。将氨基硅油($\text{NH}_2\text{-oil}$)浸入到超疏水MOF膜的多孔中,并用异氰酸酯固化,SLIPS涂层具有优良的浸水性、机械阻力、抗菌性和抗蛋白吸附性能。

硅油在SLIPS中的应用主要因为它能形成均匀的液体膜,并且在多孔基材中具有良好的保持能力。硅油的低黏度意味着它可以自由流动,确保SLIPS表面上的润滑膜不会被破坏。这种特性使得硅油非常适合应用于防污领域,例如医疗器械、食品加工等,这些领域需要高度卫生和低黏附性的表面。

2.2 植物油

在使用植物油作为润滑剂的应用中,SLIPS涂层可以更环境友好,并减少对传统石化产品的依赖。植物油不仅来源可再生,而且生物降解性好,对环境的

负面影响较低。将植物油作为润滑液使用在SLIPS涂层上,可以应用在食品加工、医疗设备以及海洋设备上,提供有效的防污和防腐保护。

Jing^[40]等制备了苯基改性蚀刻玄武岩涂层,以构建微纳米毛细结构并产生 π 电子,使润滑剂组装在环氧树脂层上时,有利于润滑剂在表面的保持(见图5)。选用植物油作为润滑剂引入多羟基,通过 π 与羟基的相互作用将植物油牢固地吸附在表面,提高了涂层的耐久性。电化学测试表明,该涂层浸泡14 d后的IZ值为 $1.99 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$,具有良好的阻隔作用、疏水性能和防腐性能。Zeta电位测试结果表明,静电斥力进一步提高了SLIPS的耐蚀性。此外,抗菌实验结果显示,浸泡3 d后,生物被膜覆盖率仅为0.32%,无活菌存在,说明了涂层杀菌和抑制细菌黏附的双重机制。

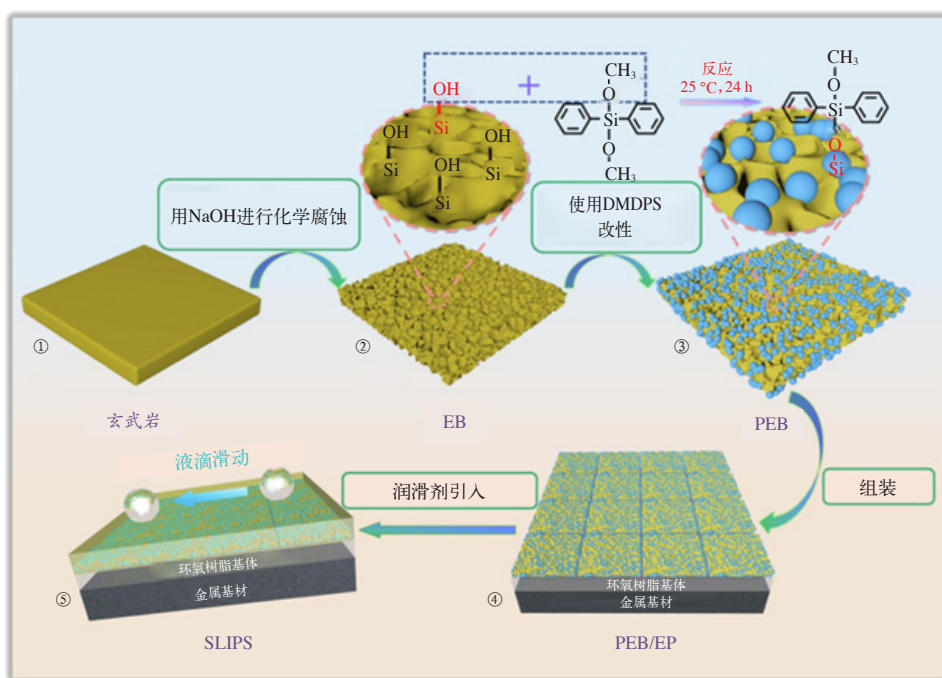


图5 SLIPS涂层的制备示意图^[40]

Fig. 5 Schematic Diagram of SLIPS Coatings Preparation^[40]

但植物油的氧化稳定性较差,与合成油相比,植物油更容易在接触空气中或在高温条件下氧化。氧化后的油可能会失去润滑性,从而影响涂层的性能和耐久性。此外,植物油的抗微生物活性较弱,可能更容易遭受微生物的附着行为,如霉菌和细菌的生长,这可能会导致油质恶化和SLIPS的功能降低。

2.3 合成液体

合成液体包括许多类型的化学合成润滑液,通常由特定的化学反应生成。合成液体的特点是可以根据

需求进行定制,例如调整黏度、热稳定性、抗氧化性等。这种灵活性使得合成液体在SLIPS中具有广泛的应用。

全氟聚醚油(PFPE)是一种在SLIPS涂层中常用的合成油。它具有优异的化学稳定性、极低挥发性和卓越耐热性的高性能合成溶液。PFPE能够在极端的情况下进行使用温度条件下($-80 \sim 250^\circ\text{C}$)。此外,全氟聚醚油不易燃、蒸气压极低,与塑料、橡胶和金属等多种材料具有良好的兼容性。这些特性使其在电子行

业、航空航天、化工加工、真空系统及医疗设备等领域存在广泛的应用。虽然成本较高,但其长期的稳定性和低维护需求使得全氟聚醚油在高端应用中具有显著的成本效益。

Li^[41]等通过基于模具的光刻技术制备了具有金字塔形形态的聚二甲基硅氧烷(PDMS)涂层(如图6所示),随后将全氟聚醚油引入到涂层中制备了SLIPS,由于润滑剂层具有优异的化学稳定性和低表面性,SLIPS具有出色的防污和防腐蚀性能。Liu^[42]等将CeO₂和MoS₂与全氟聚醚油相融合,提出了一种具有显著机械稳定性、耐腐蚀性和防污性能的光滑Co-CeO₂/MoS₂涂层。将CeO₂和MoS₂共沉积到Co基体中,构建了具有显著机械稳定性和耐腐蚀性的微纳米结构。Zhang^[43]等通过丝网印刷刻蚀在大尺寸的Ti-6Al-4V(TC4)板表面制造蜂窝凹陷单元,然后进行阳极氧

化,建立了一系列多尺度结构。通过将全氟聚醚油注入到多尺度结构中,进一步产生了一种新型的光滑的液体注入多孔表面(TC4-SLIPS)。结果表明,定制的多尺度结构增强了润滑层的稳定性,即使在人工海水冲刷30 d后,润滑层仍能保持表面疏水性(WCA为104.8°)。Zhai^[44]等通过先后两步喷涂聚丙烯酸酯黏结剂纳米颗粒(NPs)和氟化二氧化硅纳米颗粒(NPs),然后再引入全氟聚醚油,成功地构建了高度稳定和超疏水的双颗粒锁定润滑液骨架,从而成功地制备了双颗粒滑液注入多孔表面涂层(DPD-SLIPS)。在进行胶带剥离、磨损和剪切实验时,涂层显示出极好的机械稳定性和润滑剂锁定能力。此外,在极端条件下对所SLIPS进行了广泛的防黏性能评估,表现出显著的超滑、减阻、抗生物污垢、自清洁甚至抗结冰性能。

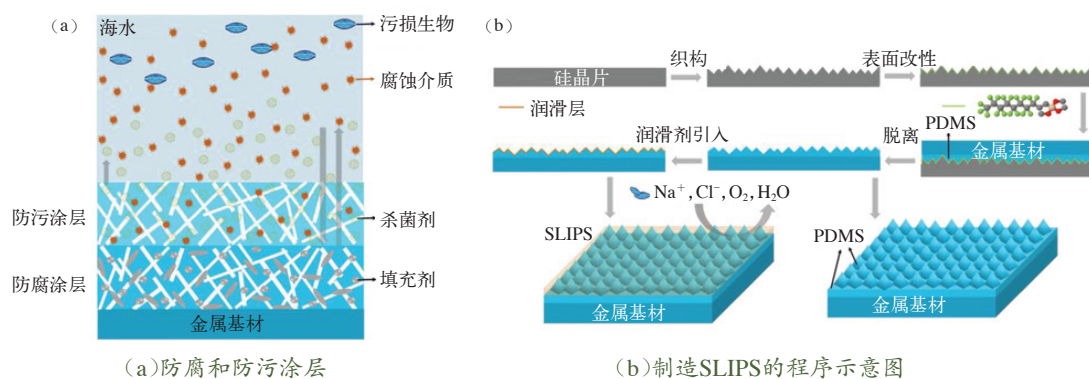


图6 防腐和防污涂层以及制造SLIPS的程序示意图^[41]

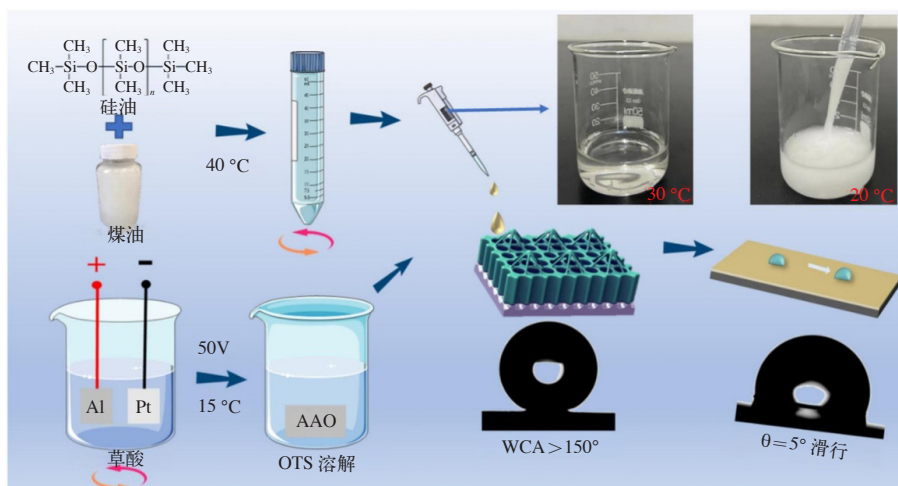
Fig. 6 Anticorrosion and Anti-Fouling Coatings, and Schematic Diagram of the Manufacturing Process for SLIPS^[41]

此外,还有研究人员将硅油、矿物油等进行改性,制备具有特定功能的合成润滑油。Yang^[45]等制备了不同形貌的阳极氧化铝(AAO),用硅氧烷改性,并注入石蜡基润滑剂,以探索特殊设计的AAO的润滑剂保留能。将石蜡加入到硅油中,通过温度相变结晶成核,降低润滑剂的流变性能,提高其稳定性(如图7所示)。AAO中独特的表面结构与石蜡基润滑剂的注入相结合,可以确保润滑剂在AAO中的持久贮存和保存。防污测试表明,与平坦的铝合金表面相比,Phaeodactylumtricornutum在基于石蜡的SLIPS表面附着力降低了96%。同时,他们还制备了具有孔隙和锥体复合结构的阳极氧化铝(AAO),并用硅氧烷进行了改性。随后合成了含有季铵盐(QAS-SO)基团的硅油,并注入到专门设计的AAO中,形成QAS-SLIPS涂层中。防污测试表明,QAS-SLIPS具有出色的防污性能,可降低90.6%的Phaeodactylumtricornutum和74.1%的Chlorella pyrenoidosa的黏附^[46]。

Tong^[47]等通过磁场自组装的方法构建了一种具

有类似海葵锥形触须的仿生纤毛结构的SLIPS。外部交变磁场通过润滑层调节纤毛的旋转防止微生物附着在表面。通过控制交变磁场的频率和方向来控制纤毛在3D尺度上的运动,以增强防污效果。同时,将负载有响应性NO释放剂和N,N'-二叔丁基-N,N'-二亚硝基-1,4-苯二胺(BNN6)的ZIF-8分子筛引入涂层中构建FSLIPS。光/磁响应机制赋予FSLIPS在一维时间和三维空间上调整防污效果的能力,有效地实现了防污过程的智能化、多维化和精确化。Li^[48]等报道了一种金属有机框架(基于MOF)通过协同释放和接触杀伤防御策略制备了SLIPS涂层。在铝表面原位生长的致密针状MIL-110阵列有利于季铵盐(QAS)离子液体的稳定贮存。SLIPS在21 d的测试中表现出无污染性能。

合成液体的优势在于其可以设计成满足特定的应用需求。有些合成液体具有更高的抗化学腐蚀性,适用于严苛的工业环境;而有些合成液体具有更高的生物相容性,适用于医疗设备和生物工程。这种定制化的能力使得合成液体在SLIPS领域中拥有独特的地位。

图7 SLIPS涂层的制备及其润滑性能^[45]Fig. 7 Preparation and Lubrication Performance of SLIPS Coatings^[45]

3 SLIPS防污涂层的潜在挑战

SLIPS虽然在防污、抗黏附等领域有显著优势,但在实际应用中仍面临一些挑战。首先,润滑液的挥发是SLIPS面临的主要问题之一。如果润滑液逐渐蒸发或挥发,SLIPS的性能会显著下降,失去其防污和抗黏附特性。这一问题在高温或暴露在空气中的环境中尤为突出。同时,长期稳定性关系到SLIPS的寿命和持久性能。如果润滑液在基材中移动、渗透或耗尽,SLIPS的性能将受到影响。润滑液的稳定性可能因温度、压力和环境化学物质而变化。此外,SLIPS基材的耐久性直接影响涂层的使用寿命。在实际应用中,基材可能因机械磨损、环境腐蚀或其他外部因素而受损,这会导致润滑液泄漏,降低SLIPS的性能。最后,润滑液的环保性也是一个重要问题。有些润滑液可能含有有害化学物质,如果泄漏或挥发,可能对环境造成负面影响。因此,确保润滑液的环保性和可持续性是一个挑战。

未来的研究方向之一是开发新的润滑液材料,以提供更高的稳定性和环境友好性能。可以通过化学合成的方法,设计更具创新性的润滑液,满足不同应用领域的需求。此外,改进基材的设计,特别是孔隙结构,可以提高SLIPS的性能。同时,探索SLIPS的自愈特性,并开发更强大的自愈机制。研究如何在基材损伤后迅速恢复润滑液的完整性,以延长SLIPS的寿命。

4 结 语

SLIPS是一种创新的防污涂层技术,它通过在多孔基材中浸渍润滑液,形成一层稳定的液体膜,具有显著的防污和抗黏附特性。其显著特点是表面极低的摩擦和抗黏附性能。液体膜的存在使得任何试图黏附在表面的物质都很容易滑落,这种特性类似于自然

界中猪笼草的表面,使其成为防污涂层的理想选择。SLIPS涂层具有防止生物污损的能力,这在海洋工程和医疗器械领域特别重要。润滑液形成的液体膜能够防止海生物如藤壶、贝壳等的附着,同时减少细菌和微生物的生长。SLIPS涂层在化学和热稳定性方面表现良好。润滑液通常具有抗氧化、抗腐蚀和抗化学品的能力,确保涂层在各种环境下保持性能。这使得SLIPS适用于需要耐高温和抗腐蚀的应用场景。

随着技术的发展,SLIPS将成为提供高效防污解决方案的重要技术。未来的SLIPS可能结合智能材料和传感技术,实现自适应的防污能力,使涂层能够根据环境变化调整性能。通过这些发展趋势,SLIPS在未来防污涂层领域中将继续发挥重要作用,为多种行业提供创新的防污解决方案。

参考文献

- [1] 江昊.仿生超滑表面(SLIPS)的制备及其在海洋微生物污损和腐蚀防护中的研究[D].海口:海南大学,2022
- [2] 刘文静.防细菌黏附及胆泥淤积的胆道支架覆膜的构建及性能研究[D].上海:东华大学,2022
- [3] EPSTEIN A K, WONG T-S, BELISLE R A, et al. Liquid-Infused Structured Surfaces with Exceptional Antibiofouling Performance[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2012, 109(33): 13 182-13 187
- [4] WONG T-S, KANG S H, TANG S K Y, et al. Bioinspired Self-repairing Slippery Surfaces with Pressure-stable Omniphobicity[J]. Nature, 2011, 477(7 365): 443-447
- [5] TAN X H, ZHANG Y Z, LIU X Y, et al. Employing Micro Pyramidal Holes and Porous Nanostructures for Enhancing the Durability of Lubricant-Infused Surfaces

- in Anti-icing[J]. Surface and Coatings Technology,2021, 405:126568
- [6] SETT S, OH J, CHA H Y, et al. Lubricant-infused Surfaces for Low-surface-tension Fluids: the Extent of Lubricant Miscibility[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2021,13(19):23 121-23 133
- [7] LI R S, ZHAO L Z, YAO A F, et al. Design of Lubricant-infused Surfaces Based on Mussel-inspired Nanosilica Coatings: Solving Adhesion by Pre-adhesion[J]. Langmuir, 2021,37(36):107 08-10 719
- [8] SARMA J, GUO Z Q, DAI X M. Bioinspired Photocatalytic Hedgehog Coating for Super Liquid Repellency[J]. Materials Chemistry Frontiers,2021, 5(11):4 174-4 181
- [9] MCHALE G, NEWTON M I. Liquid Marbles: Topical Context within Soft Matter and Recent Progress[J]. Soft matter,2015,11(13):2 530-2 546
- [10] TRIPATHI D, RAY P, SINGH A V, et al. Durability of Slippery Liquid-Infused Surfaces: Challenges and Advances[J]. Coatings,2023,13(6):1 095
- [11] TONG Z M, SONG L N, CHEN S F, et al. Hagfish-inspired Smart SLIPS Marine Antifouling Coating Based on Supramolecular: Lubrication Modes Responsively Switching and Self-healing Properties[J]. Advanced Functional Materials,2022,32(27):2201290
- [12] BAZYAR H, VAN DE BEEK N, LAMMERTINK R G H. Liquid-Infused Membranes with Oil-in-water Emulsions[J]. Langmuir,2019,35(29):9 513-9 520
- [13] WANG Y, DI J C, WANG L, et al. Infused-Liquid-Switchable Porous Nanofibrous Membranes for Multiphase Liquid Separation[J]. Nature communications,2017, 8(1):575
- [14] NATH S, AHMADI S F, BOREYKO J B. A Review of Condensation Frosting[J]. Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering,2017,21(2):81-101
- [15] BASU S, HANH B M, CHUA J O I, et al. Green Biolubricant Infused Slippery Surfaces to Combat Marine Biofouling[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2020,568:185-197
- [16] WANG Y J, ZHAO W J, WU W T, et al. Fabricating Bionic Ultraslippery Surface on Titanium Alloys with Excellent Fouling-resistant Performance[J]. ACS Applied Bio Materials,2018,2(1):155-162
- [17] YAO W H, CHEN Y H, WU L, et al. Preparation of Slippery Liquid-Infused Porous Surface Based on MgAl₂La-layered Double Hydroxide for Effective Corrosion Protection on AZ31 Mg Alloy[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers,2022,131:104176
- [18] YAO W H, CHEN Y H, WU L, et al. Effective Corrosion and Wear Protection of Slippery Liquid-Infused Porous Surface on AZ31 Mg Alloy[J]. Surface and Coatings Technology,2022,429:127953
- [19] VAN BUREN T, SMITS A J. Substantial Drag Reduction in Turbulent Flow Using Liquid-Infused Surfaces[J]. Journal of Fluid Mechanics,2017,827:448-456
- [20] CUI J H, ZHU H X, TU Z Q, et al. Effect of the Texture Geometry on the Slippery Behavior of Liquid-Infused Nanoporous Surfaces[J]. Journal of Materials Science,2019,54(3):2 729-2 739
- [21] ZHANG B G, ZHANG Y X, MA S R, et al. Slippery Liquid-Infused Porous Surface (SLIPS) with Super-repellent and Contact-killing Antimicrobial Performances[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2022,220:112878
- [22] YANG Z C, CHANG J F, HE X Y, et al. Construction of Robust Slippery Lubricant-infused Epoxy-nanocomposite Coatings for Marine Antifouling Application[J]. Progress in Organic Coatings,2023,177:107458
- [23] YANG Z C, HE X Y, CHANG J F, et al. Fabrication of Biomimetic Slippery Liquid-Infused Porous Surface on 5086 Aluminum Alloy with Excellent Antifouling Performance[J]. Surface and Interface Analysis,2021,53(2):147-155
- [24] LI D D, LIN Z W, ZHU J H, et al. An Engineering-oriented Approach to Construct Rough Micro/nano-Structures for Anticorrosion and Antifouling Application[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2021,621:126590
- [25] YUAN J H, GU Q S, ZHENG G Z, et al. Novel Environment-friendly Grease-infused Porous Surface Exhibiting Long-term Cycle Effective Antifouling Performance[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2021,627:127196
- [26] HE X Y, LOU T, YANG Z C, et al. Lubricant-infused Titania Surfaces with High Underwater Transparency for Antifouling Applications: A Combined Experimental and Molecular Dynamics Study[J]. Applied Surface Science,2021,543:148848
- [27] ZOUAGHI S, SIX T, BELLAYER S, et al. Antifouling Biomimetic Liquid-Infused Stainless Steel: Application to Dairy Industrial Processing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2017,9(31):26 565-26 573
- [28] LI S Y, ZHAO F, BAI Y P, et al. Slippery Liquid-Infused Microphase Separation Surface Enables Highly Robust

- Anti-fouling, Anti-corrosion, Anti-icing and Anti-scaling Coating on Diverse Substrates[J]. Chemical Engineering Journal,2022,431(Part 1):133945
- [29] 杨宗澄,贺小燕,白秀琴,等.灌注液体型防污表面研究进展[J].表面技术,2021,50(8):122-136
- [30] TONG Z M, GAO F, CHEN S F, et al. Slippery Porous-Liquid-Infused Porous Surface (SPIPS) with On-Demand Responsive Switching between “Defensive” and “Offensive” Antifouling Modes[J]. Advanced Materials, 2024,36(9):2308972
- [31] GUO Y H, YAN M L, ZHAO W J. Cinnamaldehyde Grafted Porous Aerogel-organ Gel Liquid Infused Surface for Achieving Difunctional Long-term Dynamic Antifouling[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024,653(Part A):833-843
- [32] LI D D, LIU J Y, LIU Q, et al. Comparison of Anti-Icing, Antifouling, and Anticorrosion Performances of the Superhydrophobic and Lubricant-Infused Coatings Based on a Hollow-Structured Kapok Fiber[J]. Langmuir, 2024,40(10):5 420-5 432
- [33] WANG W H, LI J W, WANG P, et al. Fabrication of Polydimethylsiloxane-Attached Solid Slippery Surface with High Underwater Transparency Towards the Antifouling of Optical Window for Marine Instruments[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2022,623:832-844
- [34] ZHOU Y Y, CAO X M, CHEN Y, et al. Blue-ringed Octopus Inspired Slippery Coating with Physico-Chemical Synergistic Antifouling Properties[J]. Chemical Engineering Journal,2023,477:147177
- [35] YUE D Z, JIANG X Z, YU H Y, et al. Development of A Robust Slippery Liquid-Infused Porous Surface with Grafted Polymer Brushes and Its Anti-Biofouling Applications in Marine Engineering[J]. ACS Applied Polymer Materials 2023,5(8):5 984-5 994
- [36] SATTARI M, OLAD A, MARYAMI F, et al. Facile Fabrication of Durable and Fluorine-Free Liquid Infused Surfaces on Aluminum Substrates with Excellent Anti-Icing, Anticorrosion, and Antibiofouling Properties[J]. Surfaces and Interfaces,2023,38:102860
- [37] KASAPGIL E, ERBIL H Y, ANAC SAKIR I. Multi-Liquid Repellent, Fluorine-Free, Heat Stable Slips via Layer-by-Layer Assembly[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,2022, 654:130076
- [38] 丁序海,侯吉浩,魏乾柱,等.电沉积纳米墙仿生结构涂层及其海水防腐防污研究[J].电镀与精饰,2023,45(7):
- [39] ZHAO Y, HU J-M. Double Immobilized Superhydrophobic and Lubricated Slippery Surface with Antibacterial and Antifouling Properties[J]. ACS Applied Bio Materials,2023,6(8):3 341-3 350
- [40] JING Y, MENG F D, WANG F H, et al. Design of An Anticorrosion/Bactericidal Dual Functional Organic Coating Based on the Slippery Liquid-Infused Porous Surface[J]. Applied Surface Science,2023,639:158214
- [41] LI D D, ZHU J H, YU J, et al. Enhanced Anticorrosion and Antifouling Properties of Lubricant-Infused Pyramidal Polydimethylsiloxane Coating[J]. Macromolecular Materials and Engineering,2023,308(2):2200459
- [42] LIU C S, TAI X M, XU J Y, et al. Bioinspired Slippery Antifouling Co-CeO₂/MoS₂ Coatings with Excellent Mechanical Robustness and Corrosion Resistance[J]. Journal of Solid State Electrochemistry,2024,28:2 515-2 530
- [43] ZHANG Z P, BAI Y, HAN R Z, et al. Improving Antifouling Functions of Titanium Alloys by Robust Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces with Tailored Multiscale Structures[J]. Chemical Engineering Journal, 2023,478:147342
- [44] ZHAI H J, LI X Y, LIU Y, et al. Di-Particles-Derived Slippery Lubricant-Infused Porous Surface with Broad Anti-Adhesion Performance[J]. Applied Surface Science, 2023,616:156462
- [45] YANG Z C, HE X Y, LOU T, et al. Infusing Paraffin-Based Lubricant into Micro-/Nanostructures for Constructing Slippery Marine Antifouling Coatings[J]. Progress in Organic Coatings,2023,185:107919
- [46] YANG Z C, HE X Y, LOU T, et al. Fabrication of Dual Functional Marine Antifouling Coatings by Infusing Epoxy Silicone Oil Modification of Quaternary Ammonium[J]. European Polymer Journal,2024,210:112947
- [47] TONG Z C, ZHANG S, CHEN S F, et al. Sea Anemone-Inspired Slippery Liquid-Infused Porous Surface (SLIPS) with Bionic Cilia for Responsive 4D Antifouling[J]. Small,2024:2401658
- [48] LI H R, YAN M L, ZHAO W J. Designing A MOF-Based Slippery Lubricant-Infused Porous Surface with Dual Functional Anti-Fouling Strategy[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2022,60(Part 2):1 424-1 435

UV光固化亚光白面漆黏度稳定性研究

段晓俊, 罗建华, 梁文康, 朱延安
(北新嘉宝莉涂料集团股份有限公司, 广东江门 529085)

摘要: 分析了钛白粉、消光粉、分散剂种类和添加比例以及生产工艺对UV光固化亚光白面漆的黏度稳定性影响规律。研究指出, UV光固化亚光白面漆热贮存增稠是消光粉和钛白粉的共同作用造成, 随着钛白粉添加比例的提高, 热贮存增稠比例也明显提高; 随着消光粉添加比例的提高, 热贮存增稠比例也有所提高; 选用合适的分散剂, 提高其添加比例可明显降低热贮存增稠比例。另外, 生产时最先添加分散剂更利于降低UV光固化亚光白面漆的黏度, 生产过程温度不宜超过60℃。

关键词: 光固化; 涂料; 亚光白面漆; 黏度; 稳定性

中图分类号: TQ630.7⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2024)06-0016-06

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2024.06.003

Study on the Viscosity Stability of UV-curing Matte White Topcoat

DUAN Xiao-jun, LUO Jian-hua, LIANG Wen-kang, ZHU Yan-an
(BNBM Carpoly Coatings Group Co., Ltd., Jiangmen 529085, Guangdong, China)

Abstract: This paper analyzes the viscosity stability of UV-curing matte white topcoat influenced by the types and addition ratios of TiO₂, matting powder and dispersant and the production process. The study points out that the viscosity rise of UV-curing matte white topcoat after high-temperature storage is caused by the joint action of matting powder and TiO₂. The proportion of thickening in high-temperature storage is significantly increased with the increase of TiO₂ proportion; the proportion of thickening is also increased with the increase of matting powder proportion. Appropriate and high-proportion dispersants can significantly reduce the proportion of thickening in high-temperature storage. In addition, adding dispersant first is the optimal process for reducing the viscosity of UV-curing matte white topcoat and the production process temperature should not exceed 60℃.

Key words: photocuring, coatings, matte white topcoat, viscosity, stability

0 前言^[1-3]

在全球涂料工业向绿色环保、节能减排发展的背景下, 属于环境友好型涂料的UV光固化涂料迅速得到市场青睐, 加之其具有生产效率高、涂装成本低等优势, 近年来发展迅猛。UV光固化涂料在使用过程中, 板材经过前面的固化工序后表面温度可达到50℃以上, 其会起到加热后续工序面漆的作用。同时, 由于冬天的环境温度较低, UV光固化涂料在使用的过程中大多会用50~70℃的水浴进行加热, 因此UV光固化涂料在高温条件下的稳定性成为影响其施工效果

的一个重要因素。另外, UV光固化涂料的生产工艺是影响涂料产品稳定性的一个重要因素。本文针对以上两点问题展开研究。

1 实验部分

1.1 实验原料

三丙二醇二丙烯酸酯TPGDA, 工业级, 江苏三木科技材料有限公司; 改性环氧丙烯酸酯树脂, HU1001, 工业级, 嘉宝莉化工集团股份有限公司; 钛白粉, NT-606, 工业级, 宁波新福钛白粉有限公司; 钛

收稿日期: 2024-05-20

作者简介: 段晓俊(1990—), 男(汉族), 山西晋中人。工程师, 硕士, 主要从事水性涂料及UV涂料的研发。

白粉, R996、BLR-895, 工业级, 龙鳞佰利联钛白粉有限公司; 钛白粉, R2196, 工业级, 中核钛白有限公司; 钛白粉, Ti Pure 902+, 工业级, 科慕钛白有限公司; 分散剂, TEGO-689, 工业级, 德国赢创; 分散剂, UNIQ-670, 工业级, 优卡化学; 分散剂, BYK-2009, 工业级, 德国毕克; 分散剂, AFCONA-5221, 工业级, AFCONA公司; 分散剂, 4010AN, 工业级, 巴斯夫; 光引发剂, 1173、819, 工业级, 天津久日新材料股份有限公司; 消光粉, SYLOID RAD 2105、SYLOID ED 30, 工业级, 美国格雷士; 消光粉, OK 500、TS100, 工业级, 德国赢创; 消光粉, UV 70C, 工业级, 英国PQ Corporation; 消泡剂, TEGO-920, 工业级, 德国赢创。

1.2 参考配方

UV光固化亚光白面漆参考配方见表1。

表1 UV光固化亚光白面漆参考配方
Table 1 Reference Formula of UV-curing Matte White Topcoat

原料	w/%
改性环氧丙烯酸酯树脂HU1001	5.0~45.0
三丙二醇二丙烯酸酯TPGDA	0~35
钛白粉NT-606	0~30
消光粉SYLOID RAD 2105	0~15
光引发剂1173	0~5
光引发剂819	0~1
消泡剂TEGO-920	0~0.2
分散剂BYK-2009	0~2.5

1.3 分析与测试

1.3.1 黏度测试

将待测样品温度调整至25℃, 用Brookfield旋转黏度计测试, 低剪切黏度为3#转子3档测试, 高剪切黏度为3#转子30档测试。

1.3.2 热贮存增稠比例

热贮存增稠比例(高剪切): 50℃热贮存7 d黏度(高剪切)/25℃贮存7 d黏度(高剪切);

热贮存增稠比例(低剪切): 50℃热贮存7 d黏度(低剪切)/25℃贮存7 d黏度(低剪切)。

2 结果与讨论

UV光固化亚光白面漆中的钛白粉、消光粉和分散剂三者存在协同作用, 其对UV光固化亚光白面漆的黏度稳定性有较明显影响。

2.1 钛白粉添加比例对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响

消光粉选用RAD 2105, 添加比例设定为12%(质量分数, 后同), 探讨钛白粉Ti-Pure 902+添加比例对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响, 实验结果见表2。当钛白粉添加比例为0时, 该配方即为UV光固化亚光清面漆, 从表2可看出, 其热贮存增稠比例较小。随钛白粉添加比例的提高, 热贮存增稠比例明显提高, 且低剪切黏度的增稠比例高于高剪切黏度。钛白粉添加比例为30%时, 50℃热贮存7 d后观察, 搅拌前UV光固化亚光白面漆明显假稠, 无流动性, 搅拌后可恢复一定流动性。造成以上现象的主要原因是当钛白粉含量较高时, 其表面羟基形成了大量氢键, 从而造成低剪切黏度明显提高。因此, 钛白粉添加比例超过20%后热贮存增稠现象较明显, 设计高遮盖的UV光固化亚光白面漆时需特别关注黏度稳定性。

表2 钛白粉添加比例对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响

Table 2 Effect of TiO₂ Addition Ratio on the Viscosity Stability of UV-curing Matte White Topcoat

w(钛白粉)/%			0	10	15	20	30
黏度/(mPa·s)	即时(25℃)	低剪切	2 122	2 150	2 320	2 576	2 879
		高剪切	1 061	1 151	1 201	1 275	1 364
	热贮存7 d(50℃)	低剪切	2 753	4 330	6 878	9 980	15 513
		高剪切	1 160	1 731	3 011	3 966	—
	贮存7 d(25℃)	低剪切	2 200	2 170	2 537	2 760	3 035
		高剪切	1 030	1 275	1 305	1 270	1 385
热贮存增稠比例/%	低剪切	1.25	2.0	2.71	3.62	5.11	
	高剪切	1.13	1.36	2.31	3.12	—	

注:“即时黏度”为配制完成后2 h内测试的黏度数据,“—”表示超出量程,后同。

2.2 消光粉添加比例对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响

钛白粉选用Ti-Pure 902+, 添加比例设定为30%,

进一步探讨消光粉RAD 2105添加比例对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响, 实验结果见表3。当消光粉添加比例为0时, 该配方即为UV光固化亮光白面

漆,且与UV光固化白底漆配方成分也较接近,从表3可看出,其50℃热贮存7 d基本无增稠现象。随消光粉添加比例的提高,热贮存增稠比例明显提高。造成以上现象的主要原因是当消光粉含量较高时,其吸油量

较大,氢键作用增强。由于配方中消光粉的主要功能为调节涂膜光泽,根据光泽需求添加,在设计UV光固化全亚光白面漆时需特别关注黏度稳定性。

表3 消光粉添加比例对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响

Table 3 Effect of Matting Powder Addition Ratio on the Viscosity Stability of UV-curing Matte White Topcoat

w(消光粉)/%		0	3	6	9	12	
黏度/(mPa·s)	即时(25℃)	低剪切	2 013	2 115	2 300	2 571	2 879
		高剪切	855	975	1 030	1 150	1 364
	热贮存7 d(50℃)	低剪切	3 750	5 430	9 403	12 145	15 513
		高剪切	1 055	2 133	3 762	—	—
	贮存7 d(25℃)	低剪切	2 235	2 310	2 555	2 697	3 035
		高剪切	900	1 050	1 172	1 192	1 385
热贮存增稠比例/%	低剪切	1.68	2.35	3.68	4.5	5.11	
	高剪切	1.17	2.03	3.21	—	—	

从2.1和2.2的研究可得出,UV光固化涂料中仅添加钛白粉对其热贮存稳定性无明显影响,仅添加消光粉对其热贮存稳定性略有影响;当同时添加消光粉和钛白粉配制亚光白面漆时,二者的协同作用对UV光固化亚光白面漆的热贮存稳定性有明显影响。

2.3 钛白粉种类对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响

钛白粉的主要生产工艺有硫酸法和氯化法两种,且表面处理工艺各厂家也有所不同,钛白粉种类对

UV光固化亚光白面漆黏度稳定性影响的实验结果见表4。从表4可看出,用氯化法钛白粉BLR-895、Ti-Pure 902+和硫酸法钛白粉NT-606、R996、R2196按添加比例30%配制的UV光固化亚光白面漆热贮存均存在增稠的现象,热贮存增稠比例无明显差异,主要原因是不同钛白粉在热贮存过程中均会形成较强的氢键作用。热贮存结束后搅拌前的流动性Ti-Pure 902+比其他钛白粉好。

表4 钛白粉种类对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响

Table 4 Effect of TiO₂ Type on the Viscosity Stability of UV-curing Matte White Topcoat

钛白粉种类			NT-606	R996	R2196	BLR-895	Ti-Pure 902+
黏度/(mPa·s)	即时(25℃)	低剪切	3 069	3 120	2 913	3 010	2 879
		高剪切	1 435	1 505	1 308	1 466	1 364
	热贮存7 d(50℃)	低剪切	15 777	17 033	15 615	16 523	15 513
		高剪切	—	—	—	—	—
	贮存7 d(25℃)	低剪切	3 111	3 321	3 137	3 055	3 035
		高剪切	1 501	1 571	1 409	1 531	1 385
热贮存增稠比例/%	低剪切	5.07	5.13	4.98	5.41	5.11	
	高剪切	—	—	—	—	—	

2.4 消光粉种类对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响

消光粉的主要成分为气相二氧化硅,其吸油值是影响亚光涂料黏度的主要因素之一,多为100~300 g/100 g,表5为消光粉种类对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性影响的实验结果。由于不同消光粉的消光效

率不同,表5中的数据为涂膜光泽为30%时各消光粉的添加比例。从表5可看出,低吸油值的消光粉2105、中等吸油值的消光粉ED 30、OK500、UV70C和高吸油值的消光粉TS100配制的UV光固化亚光白面漆热贮存均存在增稠的现象,热贮存增稠比例无法测定。

表5 消光粉种类对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响

Table 5 Effect of Matting Powder Type on the Viscosity Stability of UV-curing Matte White Topcoat

消光粉种类			2105	OK500	ED 30	UV70C	TS100
w(消光粉)/%			12	8.5	8.5	8.5	7
黏度/(mPa·s)	即时(25 °C)	低剪切	2 879	3 088	2 902	3 155	3 270
		高剪切	1 364	1 506	1 397	1 585	1 599
	热贮存7 d(50 °C)	低剪切	15 513	16 627	15 836	16 975	17 253
		高剪切	—	—	—	—	—
	贮存7 d(25 °C)	低剪切	3 035	3 501	3 110	3 377	3 485
		高剪切	1 385	1 625	1 601	1 788	1 805
	热贮存增稠比例/%	低剪切	5.11	4.75	5.09	5.03	4.95
		高剪切	—	—	—	—	—

2.5 分散剂种类对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响

分散剂在UV光固化亚光白面漆中的作用是分散钛白粉和消光粉,从而降低涂料黏度。钛白粉选用Ti-Pure 902+,添加比例设定为20%,消光粉选用RAD 2105,添加比例设定为13%,进一步探究分散剂种类对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响,实验结果见表6。从表6可看出,分散剂BYK2009对UV光固化

亚光白面漆的降黏效果较好,高剪切和低剪切的即时黏度均较低,但分散剂4010AN对光固化亚光白面漆的降黏效果较差。但对UV光固化亚光白面漆降黏效果明显的分散剂,经50 °C热贮存7 d后的增稠比例反而高于降黏效果不佳的分散剂。主要的原因是降黏效果明显的分散剂更容易打破氢键,但打破的氢键在50 °C热贮存条件下又会再次形成。

表6 分散剂种类对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响

Table 6 Effect of Dispersant Type on the Viscosity Stability of UV-curing Matte White Topcoat

分散剂种类			BYK-2009	TEGO-689	UNIQ-670	AFCONA-5221	4010AN
黏度/(mPa·s)	即时(25 °C)	低剪切	2 576	4 322	5 533	3 306	11 200
		高剪切	1 275	1 837	1 973	1 353	—
	热贮存7 d(50 °C)	低剪切	9 980	11 519	15 060	12 283	23 580
		高剪切	3 966	—	—	—	—
	贮存7 d(25 °C)	低剪切	2 760	4 553	6 055	3 521	12 500
		高剪切	1 270	1 975	2 305	1 450	—
	热贮存增稠比例/%	低剪切	3.62	2.53	2.49	3.49	1.89
		高剪切	3.12	—	—	—	—

2.6 分散剂添加比例对UV光固化亚光白面漆生产及贮存稳定性的影响

钛白粉选用Ti-Pure 902+,添加比例设定为20%,消光粉选用RAD 2105,添加比例设定为13%,分散剂选用BYK-2009,进一步探究分散剂添加比例对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响,实验结果见表7。从表7可看出,随分散剂添加比例的提高,热贮存增稠比例也明显降低。主要原因是足够多的分散剂可抑制UV光固化亚光白面漆50 °C热贮存时氢键的形成。

2.7 加料工艺对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响

钛白粉选用Ti-Pure 902+,添加比例设定为20%,

消光粉选用RAD 2105,添加比例设定为13%,分散剂选用BYK-2009,添加比例设定为2%,进一步探究加料工艺对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响,实验结果见表8。从表8可看出,工艺1配制的UV光固化亚光白面漆的黏度最低。对比工艺1和工艺2可得出,当最先添加分散剂时,先添加钛白粉再添加消光粉的工艺优于先添加消光粉再添加钛白粉的工艺。对比工艺1和工艺3、工艺4、工艺5、工艺6可得出,最先添加分散剂更利于降低UV光固化亚光白面漆的黏度。

2.8 生产过程温度及分散时间对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响

由于UV光固化亚光白面漆生产时需要高速分

表7 分散剂添加比例对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响

Table 7 Effect of Dispersant Addition Ratio on the Viscosity Stability of UV-curing Matte White Topcoat			0.5	1.0	1.5	2.0	2.5
w(分散剂)/%							
黏度/(mPa·s)	即时(25℃)	低剪切	6 788	3 989	2 833	2 576	2 355
		高剪切	2 525	1 765	1 279	1 275	1 113
	热贮存7 d(50℃)	低剪切	—	27 200	12 585	9 980	6 978
		高剪切	—	—	—	3 966	3 011
	贮存7 d(25℃)	低剪切	8 352	4 585	3 063	2 760	2 385
		高剪切	3 755	2 088	1 307	1 270	1 202
	热贮存增稠比例/%	低剪切	9.05	5.93	4.11	3.62	2.93
		高剪切	—	—	—	3.12	2.5

表8 生产工艺对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响

Table 8 Effect of Production Process on the Viscosity Stability of UV-curing Matte White Topcoat							
生产工艺编号		1	2	3	4	5	6
加料工艺	最先添加	分散剂	分散剂	钛白粉	消光粉	钛白粉	消光粉
	中间添加	钛白粉	消光粉	消光粉	钛白粉	分散剂	分散剂
	最后添加	消光粉	钛白粉	分散剂	分散剂	消光粉	钛白粉
即时黏度(25℃)/(mPa·s)	低剪切	2 576	6 325	4 673	6 955	3 920	5 050
	高剪切	1 275	2 507	1 925	2 862	1 627	2 521

散,该过程中UV光固化亚光白面漆的温度可达到80℃,因此也会影响其生产的稳定性。钛白粉选用Ti-Pure 902+,添加比例设定为20%,分散剂选用BYK-2009,添加比例设定为2%,设定分散时间为20 min,进

一步探究生产过程温度对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响,实验结果见表9。设定分散温度50℃和70℃,进一步探究分散时间对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响,实验结果见表10。

表9 生产过程温度对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响

Table 9 Effect of Production Process Temperature on the Viscosity Stability of UV-curing Matte White Topcoat							
生产过程温度/℃			40	50	60	70	80
黏度/(mPa·s)	即时(25℃)	低剪切	2 557	2 633	2 832	5 050	7 369
		高剪切	1 188	1 207	1 299	1 777	2 385
	补加1%分散剂	低剪切	—	—	—	3 966	6 873
		高剪切	—	—	—	1 503	2 291
	补加3%活性单体	低剪切	—	—	—	2 655	5 201
		高剪切	—	—	—	1 588	1 976

表10 分散时间对UV光固化亚光白面漆黏度稳定性的影响

Table 10 Effect of Dispersion Time on the Viscosity Stability of UV-curing Matte White Topcoat								
生产过程温度/℃			50	50	50	70	70	70
分散时间/min			20	30	40	20	30	40
黏度/(mPa·s)	即时(25℃)	低剪切	2 633	2 589	2 805	5 050	7 153	10 850
		高剪切	1 207	1 237	1 333	1 777	2 105	3 358
	补加1%分散剂	低剪切	—	—	—	3 966	5 015	8 503
		高剪切	—	—	—	1 503	2 088	2 855
	补加3%活性单体	低剪切	—	—	—	2 655	5 385	9 796
		高剪切	—	—	—	1 588	1 768	2 977

(下转第25页)

水性高硬度抗压抗污渍清面漆的制备

赵祥元, 李彩霞, 陈锦江, 段晓俊, 朱延安

(北新嘉宝莉涂料集团股份有限公司, 广东江门 529085)

摘要: 以水性树脂、消光粉和其他助剂为原料, 通过配方优化改进, 制备了一种抗压抗污渍高硬度的水性清面漆。探讨了不同水性丙烯酸树脂与水性聚氨酯树脂的复配筛选及其配比、不同的成膜助剂和消光粉的种类对最终研制的水性全亚光(光泽为2%~5%)高硬度抗压抗污渍清面漆的硬度、抗压性能、抗污渍性和透明度的影响。按照GB/T 6739—2006《色漆和清漆铅笔法测定漆膜硬度》标准进行测试, 对涂膜的硬度进行评估。结果表明: 当配方采用水性树脂7515与2593[复配比例 $m(7515):m(2593)=3:1$]、成膜助剂DE、消光粉P260DS时, 搭配质量分数1%的增强剂(氮吡啶), 最终开发的水性高硬度抗压抗污渍清面漆的涂膜抗压性能、硬度表现和抗污渍均达到最佳, 其中铅笔硬度等级达到F。

关键词: 水性木器涂料; 高硬度; 抗压; 抗污渍

中图分类号: TQ630.7

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2024)06-0021-05

DOI:10.13531/j.cnki.china.coatings.2024.06.004

Preparation of Waterborne High-hardness Anti-pressure and Anti-stain Clear Topcoat

ZHAO Xiang-yuan, LI Cai-xia, CHEN Jin-jiang, DUAN Xiao-jun, ZHU Yan-an
(BNBM Carpoly Coatings Group Co., Ltd., Jiangmen 529085, Guangdong, China)

Abstract: Using waterborne resin, matting powder and other additives as raw materials, through formula optimization and improvement, a waterborne clear topcoat with high hardness, pressure resistance and stain resistance was prepared. The compound screening and proportion of different waterborne acrylic resins and waterborne polyurethane resins, as well as the effects of different film-forming additives and matting powder types on the hardness, pressure resistance, stain resistance and transparency of the finally developed waterborne fully matte (gloss of 2%~5%) high-hardness anti-pressure and anti-stain clear topcoat were discussed. The test was carried out in accordance with the standard GB/T 6739—2006 *Determination of Paint Film Hardness by Pencil Method for Paints and Varnishes* to evaluate the hardness of the coatings film. The results show that when the formula uses waterborne resins 7515 and 2593 [compound ratio $m(7515):m(2593)=3:1$], film-forming additive DE, matting powder P260DS, and 1% enhancer (azopyridine), the finally developed waterborne high-hardness anti-pressure and anti-stain clear topcoat has the best pressure resistance, hardness performance and stain resistance, and the pencil hardness grade reaches F.

Key words: waterborne wood coatings, high hardness, pressure resistance, stain resistance

0 前言

近年来,随着国家对涂料水性化的大力推广以及客户要求的提高,水性木器涂料在高端定制家具方面已开始广泛应用。相对传统溶剂型聚氨酯(PU)木器涂料而言,水性木器涂料在抗污渍性、抗刮擦性,尤其是在硬度、抗压等方面存在较大的差距,严重阻碍水性木器涂料的进一步推广,特别是在餐桌方面的应

用。因此,开发一种硬度高、抗压好、抗污渍性能好的水性木器涂料成为了行业趋势。

水性涂料的成膜树脂对涂膜性能起关键作用,目前行业内常用的成膜树脂有水性丙烯酸乳胶、水性聚氨酯乳液、水性丙烯酸-聚氨酯乳液等^[1]。聚氨酯水分散体树脂的分子结构和大小,可根据性能要求在较大范围内调节,通过调节聚氨酯中软、硬段的比例和结

收稿日期: 2024-05-20

作者简介: 赵祥元(1969—),男,湖北松滋人。二级技师,主要从事于水性木器涂料的应用工艺方面的工作。

构,可以制得不同硬度和特点的树脂,但因机械强度不及丙烯酸树脂且成本较高等缺陷,其应用受到一定的限制。水性丙烯酸树脂,由于其相对于比较便宜,有更好的性价比,更容易为市场接受。但丙烯酸类树脂有“热软冷脆”的特点,抗压表现通常不会太好。两者各有优点,若将两种水性树脂复配使用,就可以取长补短,提升整个涂膜的理化性能^[2]。

水性木器涂料涂装的家具产品在运输过程中容易出现压痕问题,尤其是对于一些高档的出口家具而言更为明显。这些产品可能需要经过长时间的海上运输,在高温高湿的环境下,尤其是在炎热的夏季,集装箱内的温度可能会达到50℃甚至更高。尽管在包装过程中每个部件都会被先用珍珠棉等软材料包裹,然后再放入包装箱,但如果涂层本身较软或在高温下变软,都会导致家具部件上出现珍珠棉痕或包装纸上的波浪纹,从而引发质量问题,给家具厂带来损失,目前水性木器涂料仍存在抗压性能不足的问题^[3]。

此外,目前出口欧美的家具产品对抗污渍性能会提出新的要求,如耐芥末、耐红酒、耐番茄酱、耐咖啡等,这些挑战需要我们关注家具实际使用的耐久介质情况,木器涂料行业一般通过添加外交联剂(氮吡啶、碳化二亚胺等)、使用功能性改性树脂等方法来提高涂层致密性,进而提升疏水性、耐酒精性、抗污渍性能^[4]。

因此本文通过将不同水性丙烯酸树脂与水性聚氨酯树脂进行复配,并探讨成膜助剂的选择、消光粉的种类,引入增强剂(氮吡啶),研制出一种硬度高、抗压好、抗污渍性能好的水性木器涂料。

1 实验部分

1.1 实验原料

乳液:G8100,嘉宝莉;XK-52,帝斯曼;7515,台湾;2593,科思创。

消光粉:SYLOID 7000,格雷斯;P260DS,东莞尚创;TS100,赢创德固赛;MP108,广州聚东。

成膜助剂,DPnB、DE、DBG;分散剂,BYK191,毕克化学;TEGO 755W,赢创德固赛;消泡剂,TEGO 810,迪高;消泡剂,BYK 028,毕克化学;其他助剂。

1.2 实验器材

高速分散机,GFJ-0.4型,上海现代环境工程技术有限公司;湿膜涂布器,150 μm,上海现代环境工程技术有限公司;光泽度计,WGG60-E4,科仕佳光电仪器研究所;色差仪,SP 60型,X·rite;空气喷枪,W-77,日本岩田株式会社;涂-4#黏度计,QND-4型,北京宏展仪器有限公司;划格器,HGQ,上海普申化工机械有限公司;铅笔硬度计,BEVS 1301。

1.3 制备配方

分别以G8100(嘉宝莉)、XK-52(帝斯曼)、7515(台湾)、2593(科思创)作为成膜物质,SYLOID 7000(格雷斯)、P260DS(东莞尚创)、TS100(赢创德固赛)、MP108(广州聚东)作为消光材料,DPnB、DE、DBG作为成膜助剂,按表1所示的参考配方制备水性高硬度抗压抗污渍清面漆。

表1 水性高硬度抗压抗污渍清面漆的参考配方
Table 1 Reference Formula for Waterborne High-hardness Anti-pressure and Anti-stain Clear Topcoat

原料	w/%
乳液	70~80
消泡剂	0~1
消光剂	0~5
成膜助剂	4~7
增稠剂	0~1
水	0~6
合计	100

1.4 分析与测试

1.4.1 水性高硬度抗压抗污渍清面漆的硬度表现评价

在清洁完全的玻璃板上均匀喷涂水性高硬度抗压抗污渍清面漆(湿膜厚100~120 μm,通过膜厚测试仪控制),搭配1.5%(质量分数,下同)增强剂(氮吡啶)。室温晾干30 min(表干),转移到温度40~45℃、湿度45%~60%的烘房干燥8 h以上,再移出到室温下待干24 h以上,完成面漆涂装。按照GB/T 6739—2006《色漆和清漆 铅笔法测定漆膜硬度》标准进行测试,对涂膜的硬度进行评估。

1.4.2 水性高硬度抗压抗污渍清面漆的抗压评价

将已经辊涂好UV底漆的樱桃木底板打磨后彻底吹灰,先均匀喷涂水性白底漆(湿膜厚100~120 μm,通过膜厚测试仪控制),室温晾干30 min(表干),转移到温度40~45℃、湿度45%~60%的烘房干燥8 h以上,再移出到室温下待干24 h以上,完成白底漆涂装。然后均匀喷涂水性高硬度抗压抗污渍清面漆(湿膜厚100~120 μm,通过膜厚测试仪控制),搭配1%增强剂(氮吡啶)。室温晾干30 min(表干),转移到温度40~45℃、湿度45%~60%的烘房干燥8 h以上,再移出到室温下待干48 h以上,完成面漆涂装。进行质量3 kg耐压测试,受力面积2.5 cm×2.5 cm,观察痕印的深浅程度,见图1。

1.4.3 水性高硬度抗压抗污渍清面漆的抗污渍性能测试

将1.4.2所制备好的水性高硬度抗压抗污渍清

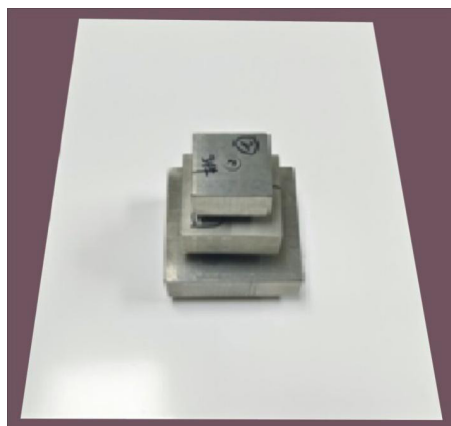


图1 水性高硬度抗压抗污渍清面漆的抗压测试图

Fig. 1 Pressure Test Chart of Waterborne High-hardness Anti-pressure and Anti-stain Clear Topcoat

面漆样板进行各项耐介质性能测试,根据Williams-Sonoma, Inc自制标准进行检测,测试完成后观察变色程度,同时在测试完成后观察涂膜的恢复情况。

1.4.4 水性高硬度抗压抗污渍清面漆的其他理化性能测试

水性高硬度抗压抗污渍清面漆的其他理化性能测试按照GB/T 23999—2009中规定的方法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 水性成膜树脂的筛选及配比确定

分别以G8100(嘉宝莉)、XK-52(帝斯曼)、7515(台湾)、2593(科思创)为成膜树脂,树脂的基本参数如表2所示,通过测试不同水性丙烯酸树脂与水性聚氨酯树脂2593的复配筛选及其配比乳液来制备水性高硬度抗压抗污渍清面漆。

表2 水性树脂的基本参数

Table 2 Basic Parameters of Waterborne Resin

树脂类型	型号	厂家/产地
丙烯酸	G8100	嘉宝莉
丙烯酸	XK-52	帝斯曼
丙烯酸	7515	台湾
聚氨酯	2593	科思创

首先将不同水性丙烯酸树脂与水性聚氨酯树脂2593进行复配(复配质量比例1:1)来初步筛选综合性能最优的水性丙烯酸树脂,具体数据如表3所示。从表3数据分析,7515的硬度、抗压性能及其抗污渍性能最为优秀,而G8100、XK-52均出现较为明显的压痕。

接着将上面筛选出来的水性丙烯酸树脂7515与

表3 不同水性丙烯酸树脂与水性聚氨酯树脂2593复配的涂膜性能测试结果

Table 3 Film Performance Test Results of Different Waterborne Acrylic Resins Compounded with Waterborne Polyurethane Resin 2593

树脂类型	G8100	XK-52	7515
铅笔硬度	B	B~HB	F
抗压性能	严重压痕	中等压痕	轻微压痕
耐水性(24 h)	轻微发白,可恢复	轻微发白,可恢复	无异常
耐红酒性(15 min)	发白	发白	无异常
耐酱油性(15 min)	轻微发白	轻微发白	无异常
耐番茄酱性(50%, 1 h)	发白	发白	无异常
耐芥末性(50%, 1 h)	发白	发白	轻微发白
耐咖啡性(1 h)	无异常	无异常	无异常

水性聚氨酯树脂2593进行复配配比的探讨,分别以复配质量比例3:1、2:1、1:1来制备水性高硬度抗压抗污渍清面漆,具体数据如表4所示。从表4数据分析,7515与2593以3:1质量比例来复配,配制出来的水性高硬度抗压抗污渍清面漆的硬度、抗压性能及其抗污渍性能最为优秀,铅笔硬度等级达到F,而当复配比例为2:1与1:1时,耐芥末性能均不够理想。

表4 丙烯酸树脂7515与聚氨酯树脂2593复配比例对涂膜性能影响的测试结果

Table 4 Test Results of the Effect of the Compound Ratio of Acrylic Resin 7515 and Polyurethane Resin 2593 on Film Performance

$m(7515):m(2593)$	3:1	2:1	1:1
铅笔硬度	F	HB~F	HB
抗压性能	无压痕	无压痕	轻微压痕
耐水性(24 h)	无异常	无异常	无异常
耐红酒性(15 min)	无异常	轻微发白,可恢复	轻微发白,可恢复
耐酱油性(15 min)	无异常	无异常	无异常
耐番茄酱性(50%, 1 h)	无异常	无异常	无异常
耐芥末性(50%, 1 h)	无异常	轻微发白,可恢复	轻微发白,可恢复
耐咖啡性(1 h)	无异常	无异常	无异常

2.2 成膜助剂的选择

成膜助剂对涂膜硬度的影响主要由3个因素决定:成膜助剂在涂膜中的迁移速度、成膜助剂在空气中的挥发速率以及成膜助剂在树脂中的溶解性^[5]。实验选用DPnB、DE、DBG作为成膜助剂,根据2.1的结

果,将7515与2593以3:1质量比例来复配,来探讨不同的成膜助剂对抗压性能和板面效果的影响,结果见表5。

表5 不同成膜助剂对涂膜性能影响的测试结果
Table 5 Test Results of the Effect of Different Film-forming Additives on Film Performance

成膜助剂类型	DPnB	DE	DBG
铅笔硬度	HB	F	F
抗压性能	轻微发白,可恢复	无异常	无异常
板面效果	无异常	无异常	透明度变差

从表5实验结果可以看出,使用成膜助剂DE的水性高硬度抗压抗污渍清面漆综合表现最优,抗压性能优秀,板面效果无异常。而加入DBG后,涂膜的透明度变差,说明该DBG与配方使用的树脂相容性不佳。

2.3 消光粉类型的确定

选用SYLOID 7000(格雷斯)、P260DS(东莞尚创)、TS100(赢创德固赛)、MP108(广州聚东)作为消光材料,根据2.1与2.2的结果,7515与2593以3:1质量比例来复配,使用DE作为成膜助剂,来探讨不同的消光粉的消光效率,以及对涂膜耐水性和透明度的影响,结果见表6。

表6 不同消光粉对涂膜性能影响的测试结果
Table 6 Test Results of the Effect of Different Matting Powders on Film Performance

消光粉类型	SYLOID 7000	P260DS	TS100	MP108
w/%	4	4	4	4
光泽/%	4	4	6	10
耐水性	无异常	无异常	无异常	无异常
透明度/级	3	4	3	4

注:透明度评级,5分最好,0分最差。

从表6实验结果可以看出,选用P260DS为消光粉时,消光效率高,耐水性和透明度表现最佳。

2.4 水性高硬度抗压抗污渍清面漆的综合性能测试与对比

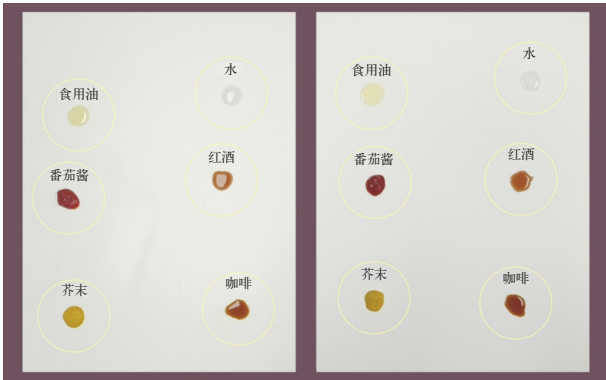
依据2.3的结论,实验采用7515与2593[m(7515):m(2593)=3:1]来复配,使用DE作为成膜助剂、P260DS作为消光粉的水性高硬度抗压抗污渍清面漆的综合表现最优,抗压性能优秀,板面效果无异常。与市面上水性全亚光清面漆进行对比,测试结果如表7和图2~图4所示。

从表7和图3、图4来看,实验开发的水性高硬度抗压抗污渍清面漆,与市面上水性全亚光清面漆相比,

表7 水性高硬度抗压抗污渍清面漆的综合性能测试与对比

Table 7 Comprehensive Performance Testing and Comparison of Waterborne High-hardness Anti-pressure and Anti-stain Clear Topcoats

测试项目	复配样漆3:1测试结果	复配样漆实验测试结果	市售水性全亚光清面漆测试结果
w(不挥发物)/%	≥33	≥33	≥33
表干时间/min	≤30	≤30	≤30
实干时间/h	≤24	≤24	≤24
贮存稳定性(50℃)	无异常	无异常	无异常
光泽/%	4	4	4
透明度/级	4	4	4
铅笔硬度	F	HB~F	B
抗压性能	无压痕	无压痕	无压痕
耐水性(24 h)	无异常	无异常	无异常
耐红酒性(15 min)	无异常	无异常	无异常
耐酱油性(15 min)	无异常	无异常	无异常
耐番茄酱性(50%, 1 h)	无异常	无异常	无异常
耐芥末性(50%, 1 h)	无异常	无异常	浅黄色



(a)自配的水性高硬度抗压抗污渍清面漆 (b)市售水性全亚光清面漆

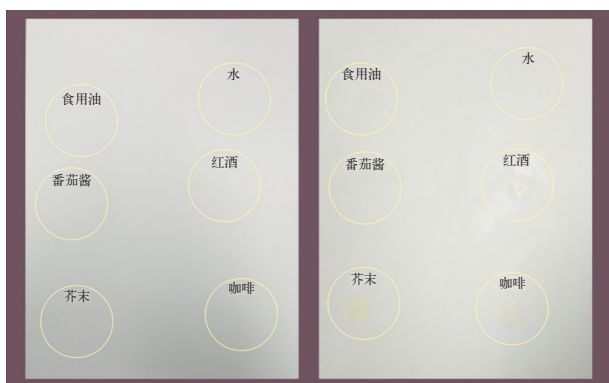
图2 抗污渍测试(进行中)

Fig. 2 Stain Resistance Test (Photo of Test in Progress)

抗压性能与抗污渍表现均更加优异,没有出现压痕和被污染的痕迹。

3 结 语

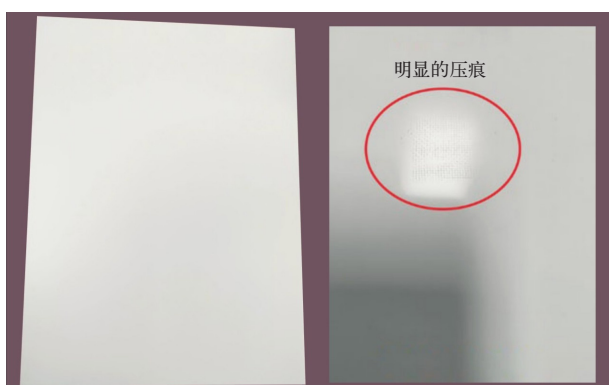
本文开发的水性高硬度抗压抗污渍清面漆,是通过将水性丙烯酸树脂与水性聚氨酯树脂进行复配,并探讨不同的成膜助剂对涂膜抗压和板面效果的影响,选择不同消光粉,搭配1%增强剂(氮吡啶)研制出一种抗压好、硬度高、抗污渍性能好的水性木器涂料,其铅笔硬度等级达到H,抗压性能优,抗污渍性能好,其



(a)自配的水性高硬度抗压抗污渍清面漆 (b)市售水性全亚光清面漆

图3 抗污渍测试结果

Fig. 3 Anti-stain Test Results



(a)自配的水性高硬度抗压抗污渍清面漆 (b)市售水性全亚光清面漆

图4 抗压测试结果

Fig. 4 Anti-pressure Test Results

他各项性能指标都达到并超过国家优等品标准,填补了该产品在市场上的空白。

(1)通过水性丙烯酸树脂与水性聚氨酯树脂的复配实验及其配比的确定,得出水性丙烯酸树脂7515和水性聚氨酯树脂2593以3:1的质量比例复配,性能表现最优,实现铅笔硬度等级达到H,抗压性能优异,抗污渍性能好。

(2)通过成膜助剂类型及添加比例的确定,在添加量一致的情况下,成膜助剂DE表现最优,抗压和板面效果表现优秀。

(3)通过对不同亚光粉的筛选,在添加量一致的情况下,P260DS表现最优,实现了全亚光的效果情况下(光泽为4%),对透明度和抗污渍性能均影响不大。

参考文献

- [1] 何艺华.高硬度水性木器涂料的设计与优化原理[D].广州:华南理工大学,2009
- [2] 伍忠岳,黎芳,叶荣森.双组分水性木器涂料抗压痕问题的研究与探讨[J].中国涂料,2009,24(9):54-57
- [3] 王善.高硬度抗回粘单组分水性木器面漆的制备及性能研究[D].广州:华南理工大学,2015
- [4] 陈中华,刘冬丽,余飞,等.高硬度单组分水性木器漆的研制[J].应用化工,2009,38(1):54-57,69
- [5] 范昌平,孙东成,黎庆安.一种单组分高耐醇水性PUA木器半亚清面漆的研制[J].现代涂料与涂装,2015,18(1):13-16,49

中国涂料
CHINA COATINGS

(上接第20页)

从表9可看出,随生产过程温度的升高,UV光固化亚光白面漆黏度明显上升,为假稠现象,且补加分散剂或活性单体均不能达到较好的降黏效果,因此,生产过程温度不宜超过60℃。从表10可看出,当温度为50℃时,分散时间对黏度无明显影响,但当温度达到70℃后,随分散时间的延长,黏度明显上升。

3 结 语

UV光固化亚光白面漆热贮存后存在增稠的现象,主要是钛白粉、消光粉和分散剂三者协同作用造成。三者的种类和添加量影响UV光固化亚光白面漆贮存及施工过程的黏度稳定性,相比之下,添加钛白粉Ti-Pure 902+的黏度稳定性最优,添加比例不超过20%为宜;添加消光粉RAD 2105的黏度稳定性最优,添加比例不超过13%为宜;添加分散剂BYK 2015的

黏度稳定性最优,添加比例1.5%~2.5%为宜。同时,三者的添加工艺影响UV光固化亚光白面漆本身生产过程黏度的稳定性,依次添加分散剂、钛白粉、消光粉方式最优。另外,生产过程温度过高也会造成UV光固化亚光白面漆黏度高于设定的标准值,且补加分散剂或活性单体无法达到降黏目的,因此,生产过程应控制产品温度不超过60℃,分散时间不超过1h为宜。

参考文献

- [1] 金养智.光固化材料性能及应用手册[M].北京:化学工业出版社,2010
- [2] ARTHUR GREEN W.光引发剂原理和应用[M].吴世康,洪啸吟,译.北京:科学出版社,2022
- [3] 刘登良.涂料工艺[M].4版.北京:化学工业出版社,2009:312-319

中国涂料
CHINA COATINGS

水性木器白漆调色后颜色稳定性研究

郑晓波, 汪 洁, 张冬华, 陈雪芳, 袁 虎
(赢创特种化学(上海)有限公司, 上海 201108)

摘要: 以水性单组分丙烯酸木器白面漆为研究对象, 探讨了分散剂、流变助剂和特种填料对调色配方中颜料稳定性的影响, 提出了优化颜料分散和抑制浮色发花现象的解决方案。

关键词: 水性木器涂料; 分散剂; 调色; 浮色; 色差

中图分类号: TQ630.7⁺1

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2024)06-0026-08

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2024.06.005

Study on Color Stability of Waterborne Wood White Coatings after Tinting

ZHENG Xiao-bo, WANG Jie, ZHANG Dong-hua, CHEN Xue-fang, YUAN Hu
(Evonik Specialty Chemicals (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 201108, China)

Abstract: With waterborne 1K acrylic wood white coatings as research object, the effects of dispersants, rheology additives and special fillers on the stability of pigments in the tinting formula are discussed, and a solution to optimize pigment dispersion and inhibit floating and flooding is proposed.

Key words: waterborne wood coatings, dispersant, tinting, floating, color aberration

0 前 言

在水性木器涂料产业链技术显著提升的背景下, 木器的水性涂装已经成为环保涂装领域的一个重要分支。目前, 水性单组分木器涂料已在较大范围内取代了溶剂型硝基木器涂料, 同时, 水性双组分木器涂料也在逐渐取代传统的溶剂型双组分聚氨酯木器涂料。然而, 在配方设计方面, 水性木器涂料仍面临着一些亟待解决的挑战。比如在水性木器涂料调色体系中, 颜色稳定性问题(如浮色和发花现象)导致调色过程困难, 并且会造成色浆资源的浪费。此外, 涂膜干燥后, 其颜色与原样板的一致性难以保持, 这严重影响

了涂膜的外观质量。若这些问题无法得到有效解决, 将会严重限制水性木器涂料的发展, 阻碍涂料行业向水性化深度转型的进程^[1]。

在含有一种以上颜料的涂料体系中, 不均匀的颜料分离现象可能导致施工后涂层表面出现浮色或发花^[2]。这两种常见的涂膜问题均发生在湿膜状态, 但表现形式不同: 发花是指涂膜中多种颜料不均匀分布, 通常表现为条纹或蜂窝斑状; 浮色则是指混合颜料中的一种或多种发生分离而在表面呈现的层状色差现象(上层与下层的颜色不同)^[3]。引起涂料浮色发花的因素众多, 包括颜填料沉降和絮凝、表面张力梯度、溶

收稿日期: 2024-05-16

作者简介: 郑晓波(1987-), 男, 四川内江人。高级工程师, 本科, 主要从事木器涂料助剂、消光粉、气相二氧化硅等原材料的应用研究。

剂、各组分的亲水亲油平衡值以及树脂与色浆的相容性等。因此,解决浮色发花问题需要从这些因素入手,例如防止贝纳德漩涡的产生,使用润湿分散剂、增稠剂、增容展色剂等^[4-6]。

本文将重点从使用分散剂、流变助剂和特种填料的角度,探讨如何提升水性木器调色配方的颜色稳定性,改善水性木器涂料在贮存和使用过程中的浮色发花问题。

1 实验部分

1.1 原料及设备

选取了目前国内水性木器涂料市场比较典型的

水性木器白漆和色浆。研究涉及到的主要原材料和测试产品见表1和表2。

表1 主要原材料
Table 1 Main Raw Materials

名称	牌号	供应商
丙烯酸乳胶A		—
钛白粉	R-996	龙鳞
氧化铁红	HY130	华源
氧化铁黄	HY313	华源
炭黑浆		市售

表2 主要测试产品
Table 2 Main Test Products

名称牌号	化学成分	有效成分/%	供应商
TEGO® Dispers 750W	分散剂: 含高颜料亲和基团共聚物的水溶液	40	赢创
TEGO® Dispers 755W	分散剂: 含高颜料亲和基团共聚物的水溶液	40	赢创
市场产品1	分散剂: 改性的苯乙烯马来酸酐共聚物溶液	40	—
市场产品2	分散剂; 改性聚丙烯酸酯	40	—
市场产品3	分散剂: 改性的苯乙烯马来酸酐共聚物溶液	52	—
市场产品4	分散剂: 改性的苯乙烯马来酸酐共聚物溶液	40	—
市场产品5	分散剂: 改性的苯乙烯马来酸酐共聚物溶液	40	—
AEROSIL® R 972	疏水型气相法二氧化硅	100	赢创
SIPERNAT® 820 A	合成硅酸盐	100	赢创
TEGO® Viscoplus 3030	增稠剂: 非离子型聚氨酯溶液	60	赢创

设备: 高速分散机, DISPERMAT:6Fu2-548, VMA-GETZMANN; 色差仪, Ci6X, X-Rite; 线棒, 200 μm, 上海现代环境工程技术有限公司; 黑白卡纸, Leneta; 黏度计KU-2, BROOKFIELD; T-4[#]杯, 上海现代环境工程技术有限公司; 烘箱, Binder FD115; HAAKE RotoVisco 1, Thermo SCIENTIFIC。

1.2 参考配方及工艺

测试体系为水性单组分丙烯酸白面漆, 钛白浆、氧化铁黄色浆和氧化铁红色浆均自制, 黑浆使用商业化产品。具体配方如表3~表7所示。

表3 钛白浆配方
Table 3 Titanium Dioxide Paste Formula

原料	质量份	备注
去离子水	18.50	
消泡剂TEGO® Foamex 830	0.20	
钛白粉R-996	75.00	
分散剂	SOP; 4%	以固体分计

注: 分散条件: 2 500 r/min, 10 min。

表4 基础白漆配方
Table 4 Basic White Coatings Formula

原料	质量份	备注
丙烯酸乳胶A	60.00	
润湿剂TEGO® Wet 280	0.50	
消泡剂TEGO® Foamex 825	0.50	
消泡剂TEGO® Airex 902 W	0.15	
分散条件: 1 000 r/min, 10 min。		
去离子水	7.10	
成膜助剂(二丙二醇丁醚)	3.00	
成膜助剂Texanol	2.00	
分散条件: 1 000 r/min, 10 min。		
润湿剂TEGO® Wet 280	0.50	
增稠剂20% TEGO® Viscoplus 3000	0.60	
增稠剂20% TEGO® Viscoplus 3030	0.85	
钛白浆	25.00	基于含不同分散剂的配方
分散条件: 1 500 r/min, 10 min。		

表5 色浆配方

Table 5 Color Paste Formula

原料	w/%	
	氧化铁红浆	氧化铁黄浆
去离子水	40.80	40.80
丙二醇	4.00	4.00
消泡剂TEGO® Foamex 830	0.20	0.20
分散剂TEGO® Dispers 755W	10.00	10.00
氧化铁红颜料HY130	45.00	—
氧化铁黄颜料HY313	—	45.00
总计	100.00	100.00
SOP	8.9	8.9
玻璃珠(1.0~1.5 mm, 震荡1 h)	200	200

表6 色漆配方

Table 6 Colored Coatings Formula

组分	质量份			
	白漆	氧化铁红 涂料	氧化铁黄 涂料	黑漆
基础白漆	100	100	100	100
氧化铁红浆	—	2	—	—
氧化铁黄浆	—	—	2	—
市售黑浆	—	—	—	2

1.3 性能检测方法

1.3.1 黏 度

使用KU-2黏度计和T-4#杯进行黏度测定。使用

表7 含有不同流变助剂及特种填料的氧化铁红涂料配方

Table 7 Formulas of Iron Oxide Red Coatings with Different Rheology Additives and Special Fillers

规格类型	—	AEROSIL® R 972	AEROSIL® R 972	SIPERNAT® 820 A	TEGO® Viscoplus 3030	TEGO® Viscoplus 3030	TEGO® Viscoplus 3030
w/%	0	1.0	2.0	3.0	0.5	1.0	2.0
质量份	基础白漆 (分散剂为市场产品3)	100	100	100	100	100	100
	氧化铁红浆	2	2	2	2	2	2
	AEROSIL® R 972	—	1	2	—	—	—
	SIPERNAT® 820 A	—	—	3	—	—	—
	TEGO® Viscoplus 3030 (20% 水溶液)	—	—	—	0.5	1	2

注:粉体分散条件:2 500 r/min, 20 min。

HAAKERotoVisco 1测试不同剪切速率下的黏度(10 s⁻¹、100 s⁻¹、300 s⁻¹、1 000 s⁻¹)。

1.3.2 L^{*}/a^{*}/b^{*}测试和板面相容性

使用200 μm线棒刮涂样品于Leneta黑白卡纸上。涂膜干燥后使用X-Rite色差仪Ci6X测试涂膜的L^{*}、a^{*}、b^{*}值,用于表征各样品的展色性。目视涂膜外观,考察是否有缩孔、发花的现象。并评分,1~5分,1分为最差,5分为最好。

1.3.3 指研和色差测试

使用200 μm线棒刮涂样品于Leneta黑白卡纸上,进行指研。涂膜干燥后使用X-Rite色差仪Ci6X测试指研区域和未指研区域的ΔE值,以量化各样品的颜色稳定性。

1.3.4 贮存稳定性

将各样品在50 °C烘箱中贮存7 d后,考察沉淀、浮色发花等相关性能并评分。1~5分,1分为最差,5分为最好。

2 结果与讨论

2.1 分散剂对水性白漆调色的影响

在用色浆调色的过程中,尤其是调制深色漆时,由于所需色浆量较大,浮色发花问题尤为突出。为了解决这一问题,通常会添加润湿分散剂。市面上种类繁多的润湿分散剂为涂料产业的发展提供了强有力的支撑,也为调色过程中出现的浮色发花问题提供了多样的选择。无论是控制絮凝型还是解絮凝型的分散剂,只要应用得当,都能够维持颜料在分散体系中的稳定状态。然而,鉴于涂料体系的复杂性和多样性,目前尚无一种润湿分散剂能够完美解决所有的调色问题^[7]。

市面上常见的分散剂主要分为两类:控制絮凝型分散剂和解絮凝型分散剂。控制絮凝型分散剂通常是传统的低分子量化合物,它们通过将一定量的颜料粒子连接在一起,控制颜料粒子的运动性,防止过度絮凝,达到预防浮色发花的效果。特别是聚羧酸类分散

剂,其分子结构中含有较多的羧基,通常会与含羧基的树脂聚合物有良好的相容性。解絮凝型分散剂大多数是高分子聚合物,其分子量通常在10 000~25 000。这类分散剂具有锚定吸附基团和与树脂相容的伸展链段,能够产生空间位阻稳定效果。锚定基团牢固地吸附在颜料粒子表面,而伸展链段在颜料粒子的周围形成空间位阻,含有离子的分散剂结构在水性体系中还能形成静电稳定,使颜料粒子间保持20 nm以上的距离,维持稳定的分散状态(见图1)。此外,高分子聚合物分散剂能够控制颜料粒子的运动速度,使不同颜料粒子的运动速度达到平衡。在本文中,所有测试的分散剂均属于解絮凝型分散剂。

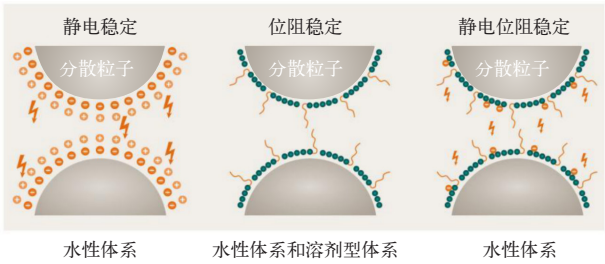


图1 分散剂对于颜料的稳定方式
Fig. 1 Mechanism of Pigment Stabilization by Dispersant

2.1.1 分散剂对钛白浆的影响

在表8的实验中,选用了不同的分散剂,以4%的SOP(固体对固体)分散钛白浆,主要评估了各配方的黏度和贮存稳定性,包括分水和沉淀情况。实验结果表明,不同分散剂分散钛白浆配方的贮存稳定性与分散剂的分子结构密切相关。含有高颜料亲和基团共聚物的分散剂,如TEGO® Dispers 750 W和TEGO® Dispers 755 W,在保证钛白浆相对较低黏度的情况下,在控制贮存过程中的沉淀和分水方面也有显著效果。这类分散剂在水性钛白浆体系中能形成稳定的水合层,有助于控制分水;同时,其颜料亲和基团能有效锚定钛白粉颗粒,保障配方中钛白粉的贮存稳定性。

2.1.2 分散剂对基础白漆的影响

根据表9的测试数据,与水性钛白浆的贮存稳定性相似,水性白漆配方的贮存稳定性同样与分散剂的分子结构紧密相关。含有高颜料亲和基团共聚物的分散剂TEGO® Dispers 750 W,TEGO® Dispers 755 W以及市场产品1,对贮存后的沉淀和分水有较好的控制。尤其是TEGO® Dispers 750 W,它还能对白漆提供优异的黏度稳定性。在水性白漆配方中,分散剂对钛白粉颗粒的稳定机制与其在钛白浆中的作用机理类似。

表8 基于不同分散剂的钛白浆的黏度和贮存稳定性测试结果

分散剂类型		TEGO® Dispers 750W	TEGO® Dispers 755 W	市场产品1	市场产品2	市场产品3	市场产品4	市场产品5
贮存前	黏度/KU	73.6	72.6	70.1	70.5	73.6	71.2	68.4
	细度/μm	20	20	20	20	15	15	20
贮存后	防沉性	厚度/mm	0	1(软沉淀)	2(硬沉淀)	1(硬沉淀)	3(硬沉淀)	3(硬沉淀)
		评分	5	4	3	3.5	2	2
	分水	厚度/mm	1	0~1	0~1	3	4	4.5
		评分	4	4.5	4.5	2.5	2	1

此外,TEGO® Dispers 750 W和TEGO® Dispers 755 W 了便利。
的配方展现了更低的稳泡倾向,为消泡剂的选择提供

表9 基于不同分散剂的钛白浆所配制白漆的黏度和贮存稳定性测试结果

分散剂类型		TEGO® Dispers 750 W	TEGO® Dispers 755 W	市场产品1	市场产品2	市场产品3	市场产品4	市场产品5
贮存前	隔天黏度(T-4 [#])/s	54	43	51	43	37	38	40
	罐内抑泡性评分	3.5	3.5	3	3.5	2	2	2.5
贮存后	黏度(T-4 [#])/s	59	61	70	83	40	42	45
	防沉性	外观	无	无	无	无	无	无
		评分	5	5	5	5	5	5
	分水	厚度/mm	1	3	3	9	11	9
		评分	4	3	3	1.5	1.5	1.5

2.1.3 分散剂对调色配方贮存和调色稳定性的影响

实验评估了各配方的展色性能,如表10所示。其中黑漆的 L^* 值、氧化铁红涂料的 a^* 值和氧化铁黄涂料的 b^* 值受到特别关注。结果显示,TEGO® Dispers 750 W、TEGO® Dispers 755 W和市场产品1在3种颜色的

色浆展色性方面表现相近。市场产品5板面出现了发花(斑点)的现象(见图2),这表明其在测试体系中的相容性欠佳,并且在图3中的指研色差数据较大。因此,在评估分散剂对展色性的影响时,需要综合考虑目视色相、涂膜相容性和指研色差数据。

表10 基于不同分散剂的调色配方的展色性和涂膜相容性

Table 10 Color Development and Coatings Film Compatibility of Tinting Formulas Based on Different Dispersants								
分散剂类型		TEGO® Dispers 750 W	TEGO® Dispers 755 W	市场产品1	市场产品2	市场产品3	市场产品4	市场产品5
黑漆	L^*	43.9	43.82	43.64	42.93	41.93	41.77	40.07
	a^*	-0.57	-0.56	-0.57	-0.51	-0.45	-0.47	-0.37
	b^*	-1.71	-1.6	-1.72	-1.45	-1.45	-1.52	-1.28
	相容性评分	5	4.5	4.5	4	2	2	2
氧化铁红 涂料	L^*	72.48	72.21	73.17	71.87	71.68	71.46	70.05
	a^*	20.9	21.08	20.46	21.35	21.4	21.62	22.44
	b^*	15.16	15.55	15.05	16.02	16.06	16.35	17.25
	相容性评分	5	5	4.5	4	2.5	2	2
氧化铁黄 涂料	L^*	88.81	88.64	88.65	88.4	88.48	88.17	87.7
	a^*	4.75	4.76	4.75	4.84	4.76	4.87	5.21
	b^*	25.11	25.5	25.4	25.96	25.6	26.21	27.44
	相容性评分	5	5	4.5	4	2.5	2	2

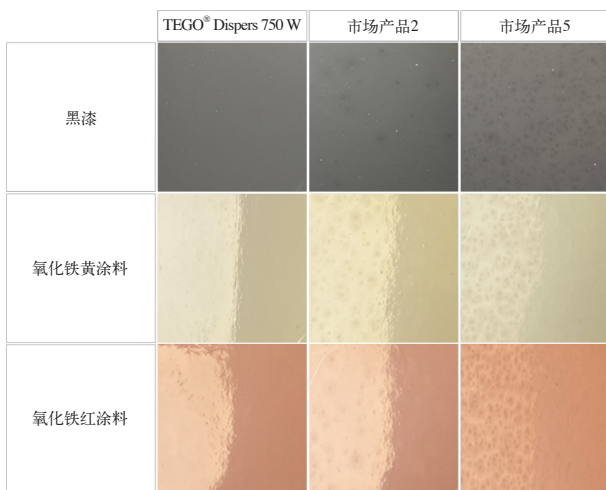


图2 基于不同分散剂的调色配方的涂膜相容性

Fig. 2 Coatings Film Compatibility of Tinting Formulas Based on Different Dispersants

如图3和图4所示,在该测试中的3种颜色色浆的调色配方中,含高颜料亲和基团共聚物的分散剂TEGO® Dispers 750 W、TEGO® Dispers 755 W和市场产品1对调色配方的贮存稳定性和指研色差有较大的帮助。特别是TEGO® Dispers 750 W,在黑漆、氧化铁红涂料和氧化铁黄涂料的配方中,不仅有效降低了指研色差,还赋予了配方出色的抗浮色发花性能。

2.2 增稠剂(流变助剂、特种填料)对水性白漆调色的影响

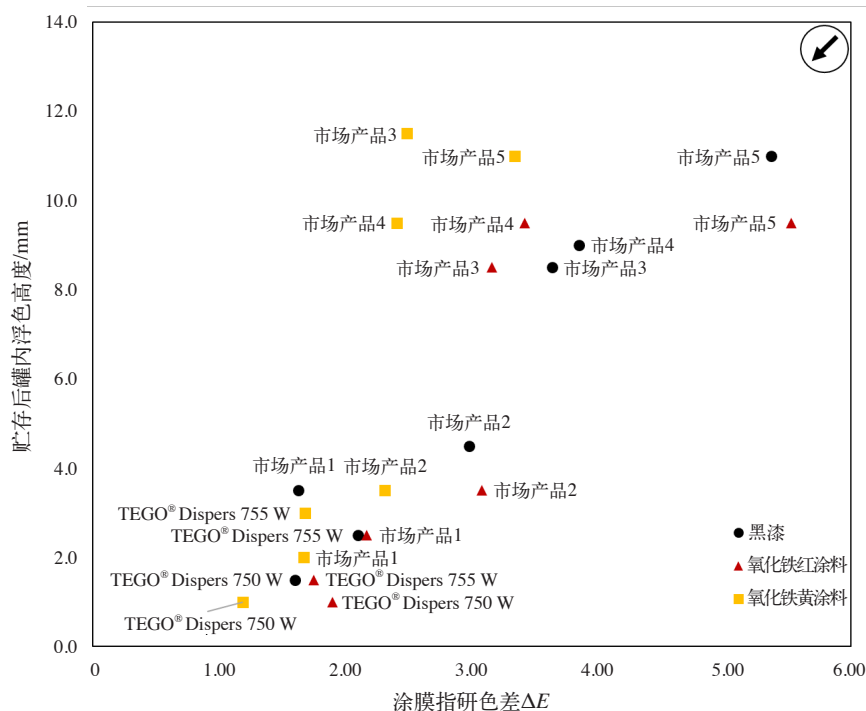
使用增稠剂防止颜料浮色发花也是一种常用方法。在多种水性木器涂料体系中,增稠剂(流变助剂、特种填料)的应用可以提高涂料的结构黏度,这种结构黏度可以控制颜料粒子的运动,从而防止沉降,减弱或消除贝纳德漩涡的影响。然而,需要注意增稠剂对光泽和流动性的潜在影响。涂料增稠的方法众多,本研究将对气相法二氧化硅(AEROSIL® R 972),高吸油量特种填料(SIPERNAT® 820 A)以及聚氨酯增稠剂(TEGO® Viscoplus 3030)进行评估。

2.2.1 白漆黏度和触变性

图5展示了气相法二氧化硅、硅酸盐特种填料以及聚氨酯增稠剂对配方在不同剪切速率下黏度的影响。结果表面,气相法二氧化硅在提升涂料的触变性(定义为用剪切速率 10 s^{-1} 的黏度除以剪切速率 100 s^{-1} 的黏度)方面表现最为显著,且对黏度的影响相对较小。这种特性有助于增强涂料的贮存和颜色稳定性,同时对施工性能的影响较小。相比之下,聚氨酯增稠剂在提升涂料黏度方面效果最佳,但在提升触变性方面不如气相法二氧化硅。

2.2.2 调色配方颜色稳定性

表11和图6的数据显示,添加2%质量分数的



注:左下角为最优。

图3 基于不同分散剂的调色配方的调色稳定性

Fig. 3 Tinting Stability of Tinting Formulations Based on Different Dispersants

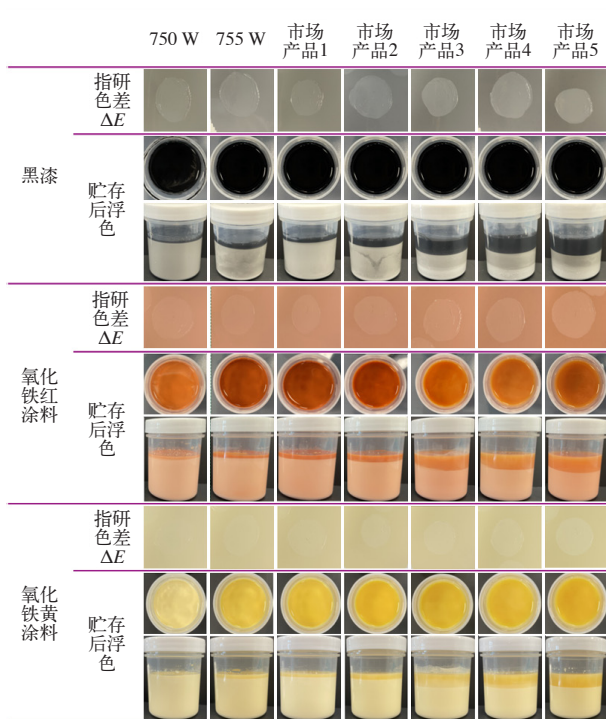


图4 基于不同分散剂的调色配方的指研色差和贮存稳定性照片

Fig. 4 Rub-out Color Aberration Test and Storage Stability Photos of Tinting Formulas Based on Different Dispersants

AEROSIL® R 972能够改善指研色差和贮存后的浮色问题。这是因为气相法二氧化硅通过其硅羟基形成的氢键,将颜料粒子连接成三维网络结构,赋予体系触变性(见图5),从而提升了颜色的稳定性。此外,添加适量的TEGO® Viscoplus 3030能够有效增加体系的黏度,控制颜料粒子的运动,同样有助于改善指研色差和贮存后的浮色现象。

3 结 语

本研究从分散剂、流变助剂和特种填料3个角度对水性木器涂料的调色稳定性进行了探讨。含有高颜料亲和基团共聚物的分散剂TEGO® Dispers 750 W、TEGO® Dispers 755 W,能够在锚定颜料粒子以及提供空间位阻和静电稳定方面实现良好的平衡,显著改善了钛白浆和调色配方的稳定性。气相法二氧化硅和增稠剂通过控制颜料颗粒在涂料体系中的运动,有助于提高调色配方的防浮色发花性能。在配方设计时,可以根据具体需求,综合考虑上述因素,选择合适的策略来优化水性木器涂料调色配方的稳定性。

参考文献

- [1] 彭刚阳,陈锦江,张熠,等.水性木器有色漆的颜色稳定性研究[J].涂料工业,2023,53(3):37-42

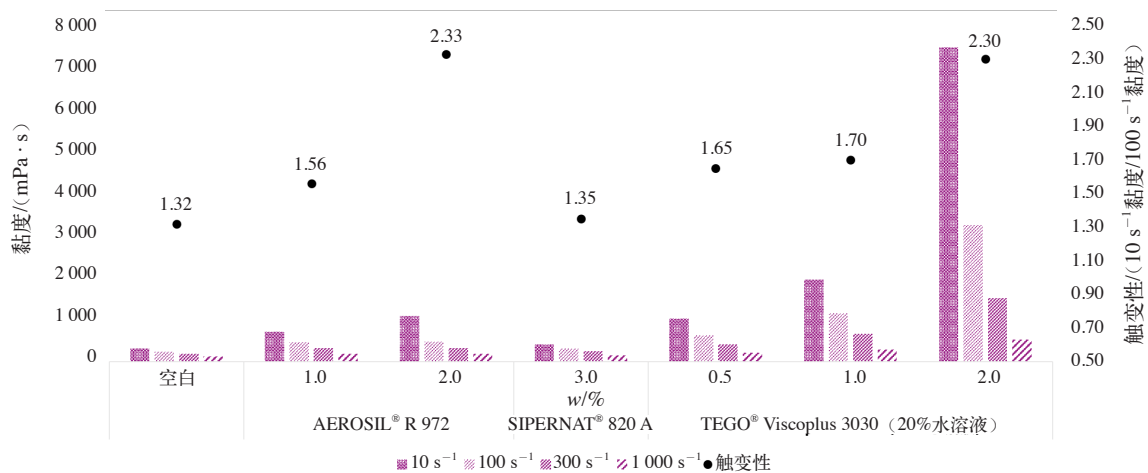


图5 基于不同增稠剂(流变助剂)的白漆的黏度和触变性测试结果

Fig. 5 Viscosity and Thixotropy Test Results of White Coatings Based on Different Thickeners (Rheology Additives)

表11 基于不同增稠剂(流变助剂)的氧化铁红涂料的调色稳定性

Table 11 Tinting Stability of Iron Oxide Red Coatings Based on Different Thickeners (Rheology Additives)

w/%	增稠剂类型	ΔE	贮存后浮色/mm	贮存评分
0		5.07	3.0	2
1.0	AEROSIL® R 972	4.92	2.0	2.5
2.0		3.68	0	3.5(发花)
3.0	SIPERNAT® 820 A	5.20	2.0	2.5
0.5	TEGO® Viscoplus 3030(20%水溶液)	5.21	2.5	2.5
1.0		5.01	0.5	4
2.0		3.64	0	4.5

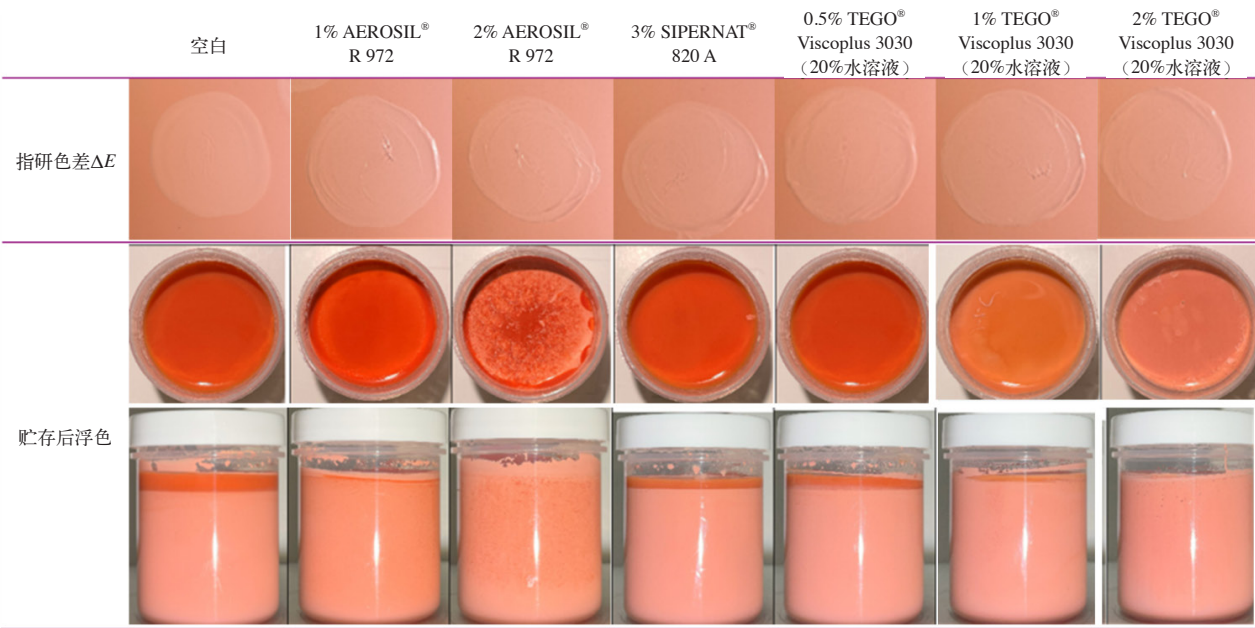


图6 基于不同增稠剂(流变助剂)的氧化铁红涂料的指研色差和贮存稳定性照片

Fig. 6 Rub-out Color Aberration Test and Storage Stability Photos of Iron Oxide Red Coatings Based on Different Thickeners (Rheology Additives)

(下转第37页)

染色木皮专用水性双组分全亚光面漆的研究与应用

李冠来, 夏正明

(珠海展辰新材料股份有限公司, 广东珠海 519090)

摘要: 进行了染色木皮专用水性双组分全亚光面漆的配方研究, 针对原材料的筛选, 从乳液及水性固化剂的选择, 以及紫外线吸收剂、润湿剂等助剂的合理搭配, 通过实验测试染色木皮专用水性双组分全亚光面漆相关性能, 并对比传统溶剂型产品, 测试耐黄变性等性能, 验证了染色木皮专用水性双组分全亚光面漆具有最好的保护木材变色效果, 从而在室内家居领域的绿色环保涂装方案上有很大的推广应用价值。

关键词: 染色木皮; 水性; 双组分; 全亚光面漆

中图分类号: TQ630.7

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2024)06-0033-05

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2024.06.006

Research and Application of Waterborne Two-component Full Matte Topcoat Specially Formulated for Dyed Wood Veneer

LI Guan-lai, XIA Zheng-ming

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

Abstract: The formulation of waterborne two-component full matt topcoat specially for dyed wood veneer was studied. In view of the screening of raw materials, from the selection of emulsion and waterborne curing agent, as well as the reasonable combination of ultraviolet absorber, wetting agent and other additives, the relevant performance of waterborne two-component full matt topcoat specially for dyed wood veneer was tested through experiments and compared with traditional solvent-based products, and the performance of yellowing resistance and other properties were tested, verifying that waterborne two-component full matt topcoat specially for dyed wood veneer has the best effect of protecting wood from discoloration, thus it has great promotion and application value in the green and environmentally friendly painting scheme in the field of indoor furniture.

Key words: dyed veneer, waterborne, two-component, full matte topcoat

0 前言

随着经济的高速发展及家具家居产品增多, 我国木材需求量也越来越多, 染色木皮通过染色剂分子在木材中的吸收渗透来掩饰木材表面固有的虫洞、结疤、颜色不一致等缺陷产生的局部色差, 使木材表面更加平滑, 拓宽了木材的利用途径。充分利用有缺陷和色差的天然木皮, 在如今森林资源匮乏的条件下减少浪费, 且降低原料成本, 同时还增加木材的色彩鲜

艳性, 所以染色木皮成为对日渐稀少的天然林木资源的代替品。

虽然染色木皮既满足了人们对不同树种装饰效果的需求, 又使珍贵的森林资源得以延续, 并通过丰富的染色方法能让染色木皮达到更好的色彩效果。但是在使用过程中存在困扰的问题是后期很易变色, 最后导致色差严重, 影响外观。所以需要将染色木皮进行环保涂装, 解决表面色差问题并形成保护涂膜。

收稿日期: 2024-05-17

作者简介: 李冠来(1979—), 男, 广东佛山人。副高级工程师, 在职博士, 主要从事水性木器涂料的研发及智能化机械涂装应用的工作。

由于染色木皮使用染色剂、胶黏剂等化学辅助材料实现类似实木纹理效果,由于太阳光线中有对染色剂、胶黏剂等影响的紫外光(UV),波长约为290~460 nm,这些紫外光照射到染色木皮上会发生氧化还原反应及老化降解,使染色木皮的染色剂颜色分子分解褪色,所以产生色差,影响观感^[1]。针对色差问题,本文通过研究染色木皮专用水性双组分全亚光面漆的配方设计,从乳液及水性固化剂的选择,以及紫外线吸收剂、润湿剂等助剂的合理搭配,通过实验测试染色木皮专用水性双组分全亚光面漆相关性能,可以防止紫外光对染色木皮颜色的影响,解决相关的色差问题。

1 实验部分

1.1 实验主要原材料

(1)水性乳液:水性羟基丙烯酸乳胶A、水性聚氨酯分散体B,展辰涂料;水性PUA乳液C,欧宝迪;水性PUA乳液D,万华化学。

(2)消光粉:气相二氧化硅消光粉,TS100。

(3)水性助剂:光变稳定剂、聚醚改性有机硅消泡剂和高效乳液型脱泡剂、润湿剂、水性润湿分散剂、缩合型聚氨酯增稠剂、有机硅润湿流平剂。

(4)水性固化剂:IPDI型水可分散型异氰酸酯和HDI型水可分散型异氰酸酯。

(5)成膜助剂:DPnB(二丙二醇丁醚),DPM(二丙二醇甲醚)。

(6)蜡乳液:BYK 539。

1.2 实验仪器及设备

恒温恒湿热储箱,上海一恒科学仪器有限公司;高速分散机,SFJ-400,上海现代环境工程有限公司;刮板细度计、湿膜制备仪,上海现代环境工程有限公司;荧光紫外老化机QUV,美国Q-LAB;分光光度仪,X-Rite SP62,美国爱色丽。

1.3 基础参考配方与工艺(见表1)

表1 基础参考配方与工艺
Table 1 Basic Reference Formula and Process

序号	材料	w/%	工艺说明
1	水性羟基丙烯酸乳胶	60.00	使用清洁的容器将物料1缓慢加入生产缸中 投完物料1后,开动分散机,以600 r/min搅拌,然后依次加入物料2~5,将转速调整到1 200 r/min,分散10 min
2	聚醚改性有机硅消泡剂	0.30	
3	高效乳液型脱泡剂消泡剂	0.30	
4	水性润湿分散剂	0.40	
5	润湿流平剂	0.30	
6	二丙二醇丁醚	2.00	在洁净的容器里,将物料6~8预混后,在800 r/min的速度下按4 kg/min的流速添加;加完后,依次加入物料9、10,再将转速控制在1 500 r/min高速分散25 min,检测细度≤25 μm,刮板检测无缩孔现象
7	二丙二醇甲醚	2.50	
8	去离子水	4.80	
9	亚光粉TS100	3.00	
10	水性膨润土浆	1.00	
11	PUD乳液	20.00	分散机转速调整到800 r/min,依次将物料11~16加入生产缸中,中速搅拌25 min,刮板至无缩孔
12	缩合型聚氨酯增稠剂	0.20	
13	有机硅流平剂	0.20	
14	UV紫外线吸收剂	1.50	
15	受阻胺光稳定剂	1.50	
16	蜡乳液	2.00	
合计		100.00	质检隔夜检测黏度、细度、pH值、光泽、固含量、抗流挂性,合格后包装

1.4 耐黄变性检测结果

按照表1配方将主剂与固化剂混合均匀,施工黏度调至40 s,按照120 g/m²的涂布量喷涂于染色木上,45 °C干燥1.5 h后,放置在恒温25 °C实验室养护1周后,对比空白(染色木素材)样品,按照国标GB/T 23987—2009《木器涂料耐黄变性测定法》进行QUV紫外线老化测试,结果如表2所示。

2 实验结果与讨论

染色木皮专用水性双组分全亚光面漆适用于染色木底材的涂装,对底材起到保护作用,经过涂装在染色木皮后具有较强的耐光性、不易变色,同时形成的涂膜需具有耐化学品性能好、耐水性能突出、高附着力,且施工活化期在温度35 °C下可以达到12 h以上。为达到以上性能要求,主要通过以下原材料进行选择及调整。

表2 QUV紫外线老化测试结果
Table 2 QUV UV Aging Test Results

测试实验名称	染色木皮耐黄变性测试
实验板材	染色木皮
实验照片	
实验方法	(1)在两块染色木皮上,其中一块喷涂水性双组分全亚光面漆(专配),另一块空白板(素材不上漆) (2)将两块板按GB/T 23987—2009《木器涂料耐黄变性测定法》进行QUV耐老化测试 (3)用分光光度色差仪测试色差
实验结论	经QUV老化仪168 h耐黄测试后:空白(染色木素材)色差 $\Delta E=12.35$,喷涂水性双组分全亚光面漆色差 $\Delta E=0.80$; 注:国标色差标准:1级 $\Delta E \leq 3$,2级 $\Delta E < 6$ 。

2.1 乳液的选择

水性双组分涂料的成膜物主要是水性乳液,水性乳液的性能决定水性双组分涂料的主要性能。
水性涂料常用4款乳液:低羟丙乳胶(A)、高羟丙

乳胶(B)、PUA(C)、PUD(D),此外还对比展辰公司自主创新乳液——自产低羟丙乳胶(E)、PUD乳液(F),其性能参数如表3所示。

表3 乳液性能参数
Table 3 Performance Parameters of Emulsion

乳液种类	低羟丙(A)	高羟丙(B)	PUA(C)	PUD(D)	自产低羟丙(E)	自产PUD(F)
w(羟值)/%	1.5	3.5	—	—	1.3	—
固含量/%	41	42	38	35	40	35
涂膜耐黄性/级	5	4	4	5	4	5
干膜柔韧性/级	4	3	3	4	5	4
摆杆硬度/级	4	5	4	5	4	5
干燥性/级	3	3	5	4	5	3
涂膜通透性/级	4	4	4	5	4	4

注:以上评级中1为最差,5为最优。

首先从乳液方面选择。挑选市面上的低羟基丙烯酸乳胶,选定固化剂(如展辰ZWH9988)作为乙组分,分别评估该低羟乳胶对染色木皮底材的防变色性、活化期、涂膜的耐水性、附着力的影响,筛选出综合性能最好的低羟乳胶。再评估拼入PUD。拼入PUD可以提升涂膜的致密性,因此较大程度地提升面漆产品的耐水性及耐化学品性等综合性能。通过表3中的数据可知,将自产羟丙乳胶E和PUD乳液D复配作为主要成膜物质,从价格、各项性能等因素确定混拼乳液的比例,从而提高面漆的各项综合性能,最后选出低羟乳胶(E)和PUD(D)乳液质量比为3:1。

2.2 固化剂的选择

含有羟基乳胶的—OH基团可跟水性固化剂的—NCO基团发生化学反应,生成高分子网状结构聚

合物,从而形成致密性涂膜。不同类型的固化剂的交联程度及搭配比例,所形成的聚合物涂膜结构都不一样,并对涂膜的保护效果也不一样。同时,不同助溶剂开稀固化剂也会影响到涂膜的交联程度和反应速度。因此考虑到活化期,必须优选出固化剂的类型,并搭配优选成膜助剂、稀释剂。通过实验数据对比,从PMA、EGDA、EDG、PGDA、DMM等溶剂对比,最后选用DMM和PGDA作为溶剂,和选用IPDI类型的固化剂搭配,可有效延长活化期及保证涂膜的致密性,可以防止染色木皮中使用的染色剂等色素渗透出来。其中可使用的固化剂可分为HDI类型和IPDI类型。这两类固化剂都具有各自不同的特点,总体的耐黄变性都比溶剂型的含TDI型固化剂好^[2]。

以表4配方,通过混匀不同比例的HDI固化剂和

IPDI固化剂,然后按照 $n(\text{—NCO}):n(\text{—OH})=1.5$ 和主漆混匀并测试干燥时间、附着力、涂膜致密性能及耐染色木皮变色等性能(见表5)。

表4 水性固化剂基础配方

固化剂类型	w/%			
	1号	2号	3号	4号
HDI固化剂	80	73	65	57
IPDI固化剂	0	7	15	23
PGDA	15	10	10	10
DMM	5	10	10	10
合计	100	100	100	100

表5 涂膜物理性能

方案	1号	2号	3号	4号
表干时间/min	35	39	43	58
指压干时间/h	3.3	3.8	4.0	5.1
附着力/级	1	1	1	0
染色木皮耐黄变指数 ΔE	2.0	1.5	1.25	1.15

注:室温25℃,湿度60%。

从表5可以看出:当IPDI型固化剂的用量增加,涂膜耐黄变指数加强,色差值变少,但是涂膜干速减慢。因此根据涂膜耐黄变性以及干燥时间等因素,选用3号方案为首选方案。

2.3 光稳定剂的选择

染色木皮是利用化学原材料(染色剂、胶黏剂及漂白水等)处理天然木皮而制作家具或装饰面的材料。因为化学材料对太阳光比较敏感而容易产生变色,故需在配方中添加光稳定剂。目前市面上有紫外线吸收剂和受阻胺类光稳定剂两种类型,其中两种类型可协同作用并产生共辅效应,能更好保护好表面基材与涂膜的效果^[2]。市面上做得比较好的光稳定剂厂家主要是巴斯夫、宿迁联盛、台湾永光等厂家,经过实验分析评估优选出防变色性的光稳定剂配比,具体见表6、表7。

从表7可看出:采用紫外光吸收剂(UVA)与受阻胺光稳定剂(HALS)搭配涂装在染色木上测试耐黄变指数 ΔE 最好,故选用4号方案为优先方案^[3]。

2.4 成膜助溶剂的选择

在水性双组分的体系中,由于主剂与固化剂发生化学反应而相互交联成膜。不同类型的固化剂及成膜助溶剂,对反应的速度有一定影响,尤其在涂膜的表干时间及活化期方面。为了减少涂膜的弊病及延长活

表6 光稳定剂实验筛选配方

序号	材料	w/%			
		1	2	3	4
1	水性低羟基丙烯酸乳胶	60	60	60	60
2	聚醚改性有机硅消泡剂	0.3	0.3	0.3	0.3
3	高效乳液型脱泡剂	0.3	0.3	0.3	0.3
4	水性润湿分散剂	0.3	0.3	0.3	0.3
5	润湿流平剂	0.4	0.4	0.4	0.4
6	成膜助剂DPnB	2.0	2.0	2.0	2.0
7	成膜助剂DPM	2.5	2.5	2.5	2.5
8	去离子水	6.3	6.3	5.3	4.8
9	气相二氧化硅消光粉	3	3	3	3
10	流变型无机膨润土浆	1	1	1	1
11	自产PUD乳液	20	20	20	20
12	缩合型聚氨酯增稠剂	0.2	0.2	0.2	0.2
13	有机硅流平剂	0.2	0.2	0.2	0.2
14	紫外线吸收剂(UVA)	0	1.5	1.5	1.5
15	受阻胺光稳定剂(HALS)	1.5	0	1.0	1.5
16	蜡乳液	2	2	2	2
	合计	100	100	100	100

表7 涂装在染色木皮上的性能及耐黄变指数

方案	1号	2号	3号	4号
表干时间/min	40	41	42	41
指压干时间/h	3.6	3.8	3.9	3.8
附着力/级	0	0	0	0
染色木耐黄变指数 ΔE	3.3	2.2	1.5	0.8

注:室温25℃,湿度60%。

化期,通过各方面的实验数据验证,选择与水相容性较好的高沸点的助溶剂,对延长活化期有很大帮助,例如DPM、EDG、BDG等。经实验选择较好的成膜助剂(DPM与DPnB)搭配,干速及成膜效果较好,可延长一定的活化期。

2.5 对比性能测试结果

在染色木皮上分别涂装水性双组分全亚光面漆、PU面漆、UV面漆进行对比性能测试,结果见表8。

从表8可看出,染色木皮专用水性双组分全亚光面漆可以防止紫外线对染色木皮颜色的破坏。同时染色木皮专用水性双组分全亚光清面漆与传统溶剂型PU以及UV光固化清漆分别涂装于染色木皮上,对比测试相关耐黄变性、附着力、耐水性等性能,验证了染

表8 对比性能测试结果
Table 8 Comparison of Performance Test Results

检测项目	水性双组分全亚光面漆	溶剂型PU面漆	溶剂型UV面漆	检测依据
表干时间/min	40	25	1	GB/T 1728—1979
实干时间/h	20	12	1	GB/T 1728—1979
耐冻融稳定性	不变质	不变质	不变质	GB/T 9755—2001
贮存稳定性	无异常	无异常	无异常	GB/T 23999—2009
光泽/%	10	12	13	GB/T 9754
抗黏连性	MM:A-0 MB:A-0	MM:A-0 MB:A-0	MM:A-0 MB:A-0	GB/T 23987—2000
铅笔硬度(擦伤)	F	H	2H	GB/T 6739
柔韧性/mm	1	2	2	GB/T 1731—1993
耐黄变性 ΔE (168 h)	0.8	3.5	3.8	GB/T 23987—2009
耐冲击性	涂膜无脱落、无开裂	涂膜无脱落、无开裂	涂膜无脱落、无开裂	GB/T 20624.2
耐水性(24 h)	无异常	无异常	无异常	GB/T 4893.1—2005
附着力/级	0	1	1	GB/T 9286—1998

色木皮专用水性双组分全亚光清面漆的耐黄变效果及色差值较理想。

3 结语与展望

综上所述,通过研究了染色木皮专用水性双组分全亚光清面漆配方材料的筛选,及配方优化设计,应用于市面上的染色木皮涂装,可以有效防止紫外线对染色木皮的颜色影响,并比传统的溶剂型涂料更好解决了色差问题,响应了国家环保政策的号召,代替传统的溶剂型涂料,成为环保可持续发展的绿色的涂装

方案。该面漆在室内家具家居领域的应用会得到一定的市场份额,为家居生活带来健康环保绿色的空间。

参考文献

[1] 师睿.多羧酸配位稀土发光配合物及其氧化石墨烯复合材料的合成、荧光和抑菌性质研究[D].呼和浩特:内蒙古大学,2019
[2] 周通通,周巍,王超.水性双组分高填充木器白底漆的研究与应用[J].中国涂料,2021,36(8):39-43

中国涂料
CHINA COATINGS

(上接第32页)

[2] 孙道兴,魏燕彦.涂料调制与配色技术[M].北京:中国纺织出版社,2008:124-125
[3] 陈国权,王亦云.涂料添加剂的制法,配方及开发[M].上海:上海科学技术文献出版社,1989:22-28
[4] 巴顿.涂料流动和颜料分散:流变学方法探讨涂料及油墨工艺学[M].郭隽奎,王长卓,译.2版.北京:化学工业出版社,1988:557-562
[5] HUANG Y, CHENG J, WEN X F, et al. Flooding and Floating in Latex Paint[J]. JCT Research,2004,1:213-218
[6] 刘登良.涂料工艺(上)[M].4版.北京:化学工业出版社,2009:677-683
[7] 曾志超.润湿分散剂复配解决浮色发花问题的探讨[J].江苏建筑,2012,150(5):100-101

中国涂料
CHINA COATINGS

羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液的合成及其在双组分木器涂料中的应用

柴 广, 雷木生, 游仁国

(湖北双键精细化工有限公司, 武汉 430040)

摘 要: 以聚己二酸新戊二醇酯(PNA1000)、六亚甲基二异氰酸酯(HDI)、聚醚二元醇磺酸盐(SPPG)、正丁醇(BO)和4-丙烯酸羟丁酯(4-HBA)为原料合成端乙烯基封端的聚氨酯预聚体,再以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸正丁酯(BA)、丙烯酸羟乙酯(HEA)、丙烯酸(AA)为聚合单体,通过预乳化种子乳液聚合合法合成了一种羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液,研究了封端单体种类、聚氨酯质量分数、羟基含量对乳液稳定性和性能的影响。结果表明,使用BO和4-HBA作为封端单体、聚氨酯质量分数为30%、羟基含量为1.0%(基于固含量),乳液合成稳定且性能优异,用其配制的水性双组分木器涂料,附着力好、抗黏连性好、耐水和耐化学品性优异。

关键词: 羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液; 水性木器涂料; 附着力; 抗黏连

中图分类号: TQ630.4

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2024)06-0038-06

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2024.06.007

Synthesis of Hydroxyl Polyurethane Acrylate Emulsion and Its Application in Waterborne Two-component Wood Coatings

CHAI Guang, LEI Mu-sheng, YOU Ren-guo

(Hubei Double-bond Fine Chemical Co., Ltd., Wuhan 430040, Hubei, China)

Abstract: Using poly-neopentylene adipate glycol (PNA-1000), hexamethylene diisocyanate (HDI), polyether diol containing sulfonate (SPPG), *n*-butanol (BO) and 4-hydroxybutyl acrylate (4-HBA) as raw materials, vinyl terminated polyurethane ionomer was synthesized, then a hydroxyl polyurethane acrylate emulsion was prepared via pre-emulsification seed emulsion polymerization, using methyl methacrylate (MMA), *n*-butyl acrylate (BA), hydroxyethyl acrylate (HEA) and acrylic acid (AA) as monomers. The effects of the type of capping monomer, the weight ratio of polyurethane and hydroxyl content on emulsion stability and performance were studied. The results indicate that when BO and 4-HBA were used as capping monomers, the weight ratio of polyurethane was 30%, and the hydroxyl content was 1.0% (based on solid content), the emulsion polymerization had the best stability and excellent performance. The two-component waterborne wood coatings prepared with it have good adhesion, good block resistance, and excellent water and chemical resistance.

Key words: hydroxyl polyurethane acrylate emulsion, waterborne wood coatings, adhesion, block resistance

0 前 言

近年来,随着经济的快速发展,人们生活质量不断提高,环保意识和健康意识也在不断增强。世界各国相继出台多项环保法规,对挥发性有机化合物(VOC)排放量进行了严格限制,以水性木器涂料为代表的环保友好型木器涂料成为传统溶剂型木器涂料的理想替代品,并在很多应用场合得到成功应用^[1]。

水性木器涂料以水性树脂作为成膜物质,因此水

性树脂质量的好坏很大程度上直接决定了水性木器涂料质量的优劣,水性丙烯酸树脂和水性聚氨酯树脂是水性木器涂料中最常用的水性树脂。其中水性丙烯酸树脂具有耐候性好、干燥快、价廉等优点,但存在高温发黏、低温易脆等^[2]缺点;水性聚氨酯则具有优异的低温成膜性、柔韧性、耐溶剂性等^[3],但其生产成本相对较高。为了结合两种树脂的优点,水性聚氨酯丙烯酸酯乳液越来越受到关注^[4],目前通过物理共混、化学

收稿日期: 2024-05-17

作者简介: 柴广(1992—),男(汉族),湖北应城人。工程师,硕士,主要从事水性树脂的研发及实际应用方面的工作。

接枝共聚、杂化聚合等方法制备的聚氨酯丙烯酸酯乳液已有大量文献报道^[5-7],但这些研究都主要集中在单组分应用的聚氨酯丙烯酸酯乳液,而针对双组分应用的羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液,却报道较少。对含羟基的羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液的合成进行研究,制备出用于双组分木器涂料的羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液,以满足市场对水性双组分木器涂料的多样化应用需求。

本文先是合成端乙烯基封端的聚氨酯预聚体,再将其与丙烯酸单体共聚合成了一种含羟基的羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液,研究发现该复合乳液既具有水性聚氨酯的优良特点,又有较低的成本,用其配制成的水性双组分木器涂料,具有附着力好、抗黏连性好、耐水和耐化学品性优异等特点,具有较好的应用前景。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚己二酸新戊二醇酯(PNA1000)、六亚甲基二

异氰酸酯(HDI)、聚醚二元醇磺酸盐(SPPG)、正丁醇(BO)、4-丙烯酸羟丁酯(4-HBA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸正丁酯(BA)、丙烯酸(AA)、丙烯酸羟乙酯(HEA),工业级,市售;烯丙氧基异丙醇醚硫酸酯氨盐,工业级,SR-10,艾迪科;过硫酸铵(APS)、氨水,化学纯,市售;消泡剂、润湿剂、流平剂、消光粉、增稠剂、二丙二醇甲醚(DPM)、二丙二醇丁醚(DPnB)、丙二醇甲醚醋酸酯(PMA),工业级,市售;去离子水,自制;水性异氰酸酯固化剂,DB82655,湖北双键。

精密pH值计,PHS-3C,上海虹益仪器仪表有限公司;黏度计,NDJ-1,上海横平仪器仪表厂;铅笔硬度计,QHQ-A,台州艾测仪器有限公司;光泽度仪,BGD 516/1;涂膜划格器,BGD 502/2。

1.2 羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液的合成

含羟基的羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液的合成机理如图1所示。

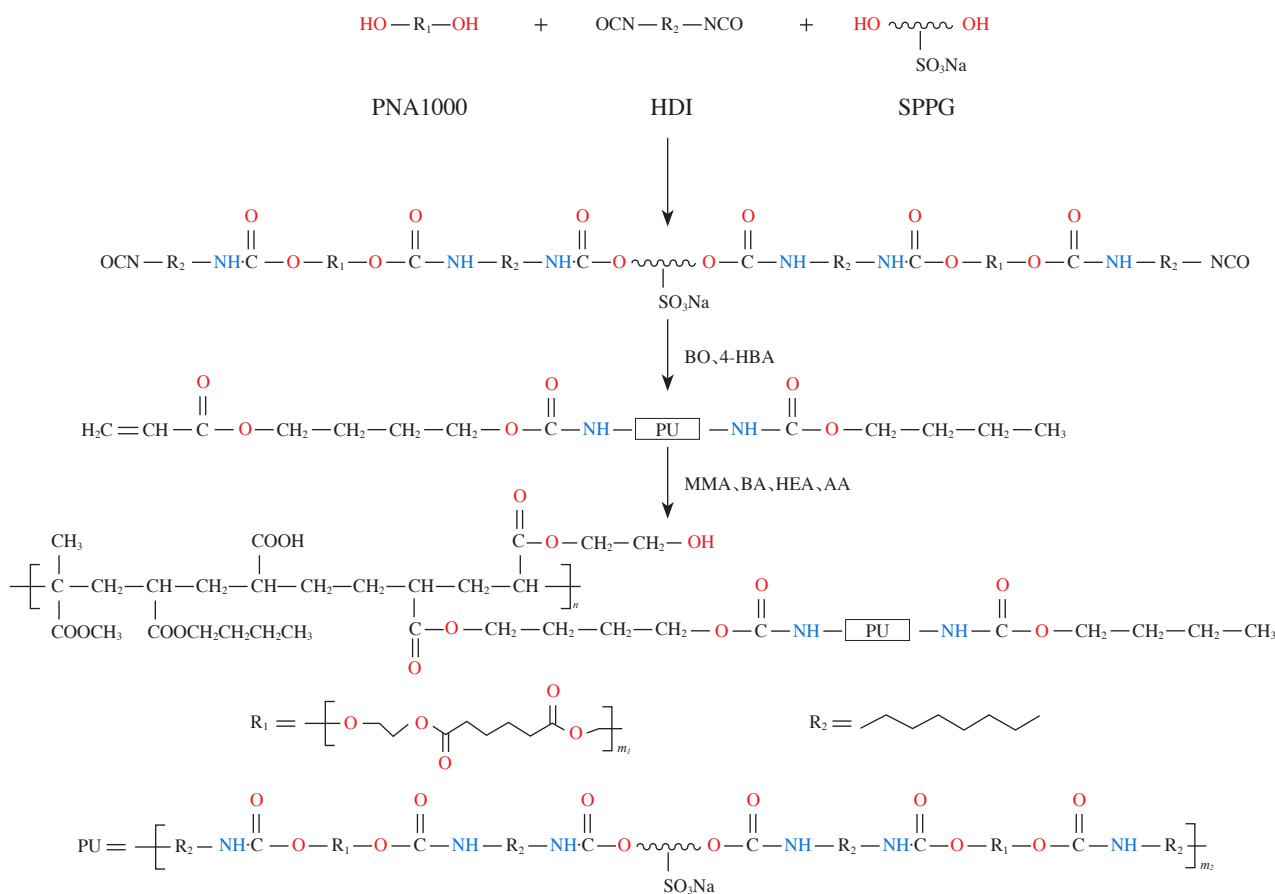


图1 羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液合成机理

Fig. 1 Synthesis Mechanism of Hydroxyl Polyurethane Acrylate Emulsion

合成工艺如下:准确称取计量的PNA1000、HDI、SPPG加入到装有温度计、回流冷凝管、电动搅拌器的三口烧瓶中,85℃左右反应至—NCO含量达到理论值(—NCO含量用二正丁胺滴定法测试),反应体

系降温65℃,滴加计量的BO、4-HBA反应至—NCO含量为零,加入混合单体(MMA、BA、HEA、AA)总量的10%降低黏度,加水分散后得到乙烯基封端的聚氨酯预聚体,向反应釜中加入部分APS缓慢升温至80℃

并保温20 min。同时将剩余的混合单体、剩余的APS与SR-10和水一起高速搅拌30 min形成预乳化液。在4 h内将上述预乳化液均匀的滴加到烧瓶内,反应温度控制在80 ℃。滴完保温1h,料温降到50 ℃以下用氨水将pH值调至7~8,即得固含量40%,黏度50~500 mPa·s,羟基含量(1.0%)的羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液。

1.3 双组分亚光木器清漆的制备

双组分亚光木器清漆的基础配方如表1所示。

表1 双组分亚光木器清漆配方
Table 1 Formula of Two-component Matte Wood Varnish

组分	原料	w/%
组分A: 清漆	羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液	70
	消泡剂	0.3
	中和剂	0.2
	润湿剂	0.5
	流平剂	0.2
	成膜助剂DPM	2
	成膜助剂DPnB	2
	消光粉	1
	增稠剂	0.5
	去离子水	23.3
	合计	100
组分B: 水性 异氰酸酯 固化剂	DB82655	80
	PMA	20
	合计	100

亚光清漆的制备:按表1中计重依次将羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液、消泡剂、中和剂加入容器中,中高速搅拌20 min后,然后依次加入润湿剂、流平剂、成膜助剂、消光粉继续搅拌20 min,最后加入增稠剂和去离子水调节黏度,继续搅拌10 min后过滤出料。用PMA将DB82655稀释到80%固含量,备用。

样板制备:将组分A清漆与组分B水性异氰酸酯固化剂按照 $n(-NCO):n(-OH)=1.2:1$ 比例混合均匀,然后在桃木板上制板,室温养护7 d。

1.4 性能测试

1.4.1 干燥时间

涂膜干燥时间按GB/T 1728—2020《漆膜、腻子膜干燥时间测定法》提供的方法测试。

1.4.2 铅笔硬度

涂膜铅笔硬度按GB/T 6739—2006《色漆和清漆铅笔法测定漆膜硬度》提供的方法测试。

1.4.3 光泽

涂膜光泽按GB/T 9754—2007《色漆和清漆 不含金属颜料的色漆漆膜的20°、60°和85°镜面光泽的

测定》提供的方法测试。

1.4.4 附着力

涂膜附着力按GB/T 9286—1998《色漆和清漆漆膜的划格试验》提供的方法测试。

1.4.5 耐水性

涂膜耐水性按GB/T 1733—1993《漆膜耐水性测定法》提供的方法测试。

1.4.6 耐介质性

涂膜的耐醇性、耐酸性、耐碱性按GB/T 1763—1979《漆膜耐化学试剂性测定法》提供的方法测试。

1.4.7 抗黏连性

涂膜在50~60 ℃条件下干燥0.5 h,涂膜抗黏连性按GB/T 23982—2009《木器涂料抗黏连性测定法》提供的方法测试,根据黏连情况进行评分,5分表示最好,1分表示最差。

1.4.8 打磨性

涂膜在50~60 ℃条件下干燥0.5 h,然后用400目砂纸来回打磨20次,观察出粉及粘砂纸情况。

1.4.9 亚光涂料通透性

将亚光清漆刮涂在透明玻璃板上,控制湿膜厚度为100 μm,干燥后对比通透性,5分表示最好,1分表示最差。

2 结果与讨论

2.1 封端单体对乳液稳定性及性能的影响

聚氨酯预聚体要能与丙烯酸单体共聚,必须要在分子链上引入乙烯基,为了避免共聚反应难以控制导致凝胶,最好是在聚氨酯预聚体分子链的一端引入单乙烯基,因此需要对封端单体进行筛选。表2和表3分别研究了不同类型封端单体对乳液聚合稳定性及性能的影响。

表2 封端单体对聚合稳定性的影响
Table 2 Effect of Capping Monomer on Polymerization Stability

封端单体种类	BO	4-HBA	HEA	BO+ 4-HBA	BO+ HEA
w(凝聚物)/%	<0.1	>10	>10	<0.3	<0.3

从表2中可以看出,当封端单体全用BO时,聚氨酯分子链两端没有可参与聚合反应的乙烯基,此时聚氨酯预聚体没有反应性,在后面的聚合过程中充当大分子乳化剂的角色,聚合过程较稳定。当封端单体全用4-HBA或HEA时,此时聚氨酯预聚体两端都含有乙烯基,会导致聚合过程中产生交联产物,导致稳定性变差,会有较多的不溶物析出。当封端单体采用BO与4-HBA或HEA的组合物时,此时聚氨酯预聚体中的双

表3 封端单体对乳液性能的影响
Table 3 Effect of Capping Monomer on Emulsion Properties

封端单体种类	BO	BO+4-HBA	BO+HEA
乳液外观	半透明,蓝光明显	半透明,蓝光明显	半透明,蓝光明显
铅笔硬度	F	H	F~H
光泽/%	55	28	38
打磨性	不易打磨,粘砂纸	易打磨,不粘砂纸	易打磨,轻微粘砂纸
抗黏连性/级	2	5	4
耐水性(24 h)	发白,不可恢复	无异常	轻微发白,可恢复
耐醇性(50%,1 h)	严重发白,不可恢复	无异常	发白,可恢复

注: $n(\text{—OH}):n(\text{—NCO})=1.1:1$, $n(\text{BO}):n(4\text{-HBA})=0.8:1$, $n(\text{BO}):n(\text{HEA})=0.8:1$ 。

乙烯基封端产物含量较低,聚合过程也较稳定。因此封端单体采用BO、BO+4-HBA或BO+HEA时聚合稳定性好。

从表3中可以看到,虽然封端单体采用BO、BO+4-HBA或BO+HEA时都可以稳定地合成乳液,但当封端单体全用BO时,聚氨酯不参与聚合反应,也没有可与异氰酸酯固化剂反应的羟基,在涂膜中会以线型分子链形式存在,因此涂膜综合性能较差。封端单体采用BO与4-HBA的组合物比BO与HEA的组合物性能要更好,这可能是因为4-HBA中的羟基活性更高,更容易参与封端反应,封端产物中单乙烯基封端的产物占比更高,也更易与丙烯酸单体共聚,因此涂膜表现出更好的综合性能。因此封端单体采用BO

与4-HBA的组合物,且BO与4-HBA的物质的量比为0.8:1,羟基相较异氰酸酯基过量10%(质量分数)时,聚合反应稳定,涂膜性能优异。

2.2 聚氨酯用量占比对乳液稳定性及性能的影响

乙烯基封端的聚氨酯预聚体可以看作是一个大分子的聚合单体,其用量会一定程度影响聚合反应的稳定性,并且会对最终涂膜的性能带来影响。表4、表5研究了聚氨酯质量分数对乳液稳定性及性能的影响。

表4 聚氨酯质量分数对聚合稳定性的影响
Table 4 Effect of Polyurethane Weight Ratio on Polymerization Stability

$w(\text{聚氨酯})/\%$	10	20	30	40	50
$w(\text{凝聚物})/\%$	<0.1	<0.2	<0.5	>5	>10

表5 聚氨酯用量占比对乳液性能的影响
Table 5 Effect of Polyurethane Weight Ratio on Emulsion Properties

$w(\text{聚氨酯})/\%$	10	20	30
乳液外观	半透明,蓝光明显	半透明,蓝光明显	半透明,蓝光明显
铅笔硬度	F	H	H
光泽/%	55	36	28
打磨性	易打磨,轻微粘砂纸	易打磨,不粘砂纸	易打磨,不粘砂纸
抗黏连性/级	3	4	5
耐水性(24 h)	轻微发白,可恢复	无异常	无异常
耐醇性(50%,1 h)	轻微发白,可恢复	无异常	无异常

从表4中可以看出,随着聚氨酯用量的增加,凝聚物也在不断增加,聚合过程逐步变得不稳定,这可能是因为聚氨酯预聚体中除了单边乙烯基封端的预聚体还有部分的双乙烯基封端的预聚体。当聚氨酯预聚体用量过多时,会有较多的双乙烯基封端的预聚体参与聚合反应,内交联产物过多,导致聚合不稳定,较多凝聚物析出。因此当聚氨酯预聚体质量分数 $\leq 30\%$ 时聚合较稳定。

从表5中可以看出,随着聚氨酯用量的增加,涂膜性能是不断提高的,特别是涂膜的打磨性和抗黏连性。这可能是因为聚氨酯分子链中同时含有硬段与软

段^[8],不会出现丙烯酸聚合物存在的“热黏冷脆”的现象,聚氨酯质量分数的增加能明显改善最终涂膜的热黏冷脆问题,因此打磨性和抗黏连性提升显著。此外随着聚氨酯用量的增加,消光性也明显提高,这可能是由于当聚合物中聚氨酯质量分数增加时,聚氨酯与丙烯酸酯两种树脂之间会产生明显的相分离,导致涂膜光泽降低,更容易消光。因此当聚氨酯质量分数为30%时,能同时兼顾聚合稳定性和优异的性能。

2.3 羟基含量对乳液稳定性及性能的影响

羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液的羟基主要由羟基丙烯酸单体引入,而羟基丙烯酸单体一般都是亲水性单

体,其用量会对聚合反应的稳定性带来影响。而羟基作为交联基团,其用量会影响交联密度,对涂膜的性能带来影响。表6、表7研究了羟基含量对聚合稳定性及乳液性能的影响。

表6 羟基含量对聚合稳定性的影响

Table 6 Effect of Hydroxyl Content on Polymerization Stability

w(羟基)/%	0	1	2	3	4
w(凝聚物)/%	<0.1	<0.1	<0.3	>1	>5

表7 羟基含量对乳液性能的影响

Table 7 Effect of Hydroxyl Content on Emulsion Properties

w(羟基)/%	0	0.5	1	1.5	2
乳液外观	半透明,蓝光明显	半透明,蓝光明显	半透明,蓝光明显	半透明,蓝光明显	半透明,蓝光明显
铅笔硬度	HB	F	H	H~2H	2H
光泽/%	29	30	28	32	40
附着力(三聚氰胺板)/级	2	1~2	1	1~2	3
打磨性	易打磨,轻微粘砂纸	易打磨,不粘砂纸	易打磨,不粘砂纸	易打磨,不粘砂纸	易打磨,轻微粘砂纸
抗黏连性/级	1	4	5	5	4
耐水性(24 h)	发白,不可恢复	轻微发白,可恢复	无异常	无异常	无异常
耐醇性(50%, 1 h)	发白,不可恢复	发白,不可恢复	无异常	无异常	无异常

从表6中可以看到,当羟基含量大于2%(质量分数,下同)时,凝聚物显著增加,这可能是因为本实验中采用的羟基单体HEA具有强亲水性。当其用量过多时混合单体的亲水性也变强,导致预乳化困难,乳化剂保护能力减弱,单体容易在水相自聚产生凝聚物。因此为了使聚合反应稳定,羟基含量应该 $\leq 2\%$ 。

从表7中可以看出,当羟基含量为0时,该乳液为单组分的聚氨酯丙烯酸酯乳液,由于缺乏可供交联反应的羟基,分子链没有交联或仅有轻微交联,因此整体性能较差。当羟基含量增加时,涂膜硬度、耐水性、耐醇性是不断增加的,但涂膜的打磨性和抗黏连性是先提升后又轻微下降。这可能是因为当羟基含量增加时,使用的异氰酸酯固化剂用量也会相应增加,会导致涂膜的表干时间延长,从而影响打磨性和抗黏连性,此外涂膜的消光性和三聚氰胺板附着力也是呈现先上升后下降的趋势。这可能是因为羟基含量高,涂膜的交联密度也高,消光粉被包裹导致消光性变差,高的交联密度也会使涂膜内聚力过大,使其在三聚氰胺板上附着力变差。另外固化剂用量的增加会导致使用成本显著上升,综合考虑性能和成本,羟基含量设计为1%较合适。

3 双组分亚光木器清漆的配制及性能测试

将自制的羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液配制双组分亚光木器清漆,按 $n(-\text{NCO})/n(-\text{OH})=1.2/1$ 的比例添加固化剂,并与市售低羟基含量的羟基丙烯酸乳液对比各项性能。实验结果如图2、图3、表8所示。

从图2、图3、表8可知,自制的羟基聚氨酯丙烯酸

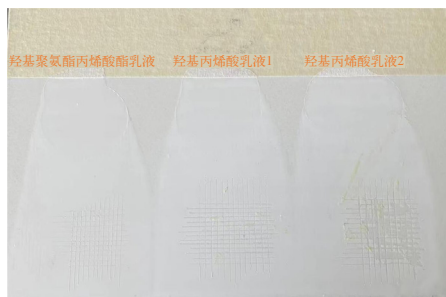


图2 三聚氰胺板附着力

Fig. 2 Adhesion on Melamine Boards



图3 亚光清漆通透性

Fig. 3 Film Permeability of Matte Varnish

酯乳液配制的双组分亚光木器清漆,虽然羟基含量比市售的1.6%羟基含量的羟基丙烯酸要低,但其硬度、耐水性、耐醇性、耐酸碱性等性能也基本能达到市售羟基丙烯酸乳液的水平。另外羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液在打磨性、抗黏连性要优于市售羟基丙烯酸乳液,这得益于聚氨酯组分改善了丙烯酸组分热黏冷脆的问题,此外较少的固化剂用量也提升了干速。特别是,羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液在涂膜通透性和附着力等

表8 水性双组分亚光木器清漆测试结果
Table 8 Test Results of Waterborne Two-component Matte Wood Varnish

测试项目	自制羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液(羟基含量1%)	市售羟基丙烯酸乳液1(羟基含量1.6%)	市售羟基丙烯酸乳液2(羟基含量1.6%)
涂膜外观	光滑平整	光滑平整	光滑平整
表干时间/min	15	22	18
实干时间/h	4	6	5
铅笔硬度	H	F	H
附着力/级	桃木板	0	0
	溶剂型PU底	0	1~2
	三聚氰胺板	1	5
光泽/%	28	32	30
通透性/级	5	4	3
打磨性	易打磨,不粘砂纸	易打磨,轻微粘砂纸	易打磨,不粘砂纸
抗黏连性/级	5	3	4
耐醇性(50%,1 h)	无异常	无异常	无异常
耐水性(24 h)	无异常	无异常	无异常
耐沸水(1 h)	无异常	无异常	无异常
耐醇性(50%,1 h)	无异常	无异常	无异常
耐酸性(5%醋酸溶液,24 h)	无异常	无异常	无异常
耐碱性(5%NaHCO ₃ 溶液,24 h)	无异常	无异常	无异常
贮存稳定性(50 °C,7 d)	无异常	无异常	无异常

注:通过调整消光粉用量将亚光清漆的光泽控制在30%左右。

方面也要明显优于市售的羟基丙烯酸乳液,这是因为聚氨酯组分具有更好的润湿性、柔韧性。羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液的上述特点能满足多基材、高施工效率的应用需求。

4 结 语

- (1)通过结构设计,制备了一种羟基含量为1.0%(基于固含量)、固含量为40%的羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液。
- (2)研究了封端单体种类、聚氨酯质量分数、羟基含量对乳液稳定性和性能的影响。结果表明,当采用BO和4-HBA作为封端单体,聚氨酯质量分数为30%,羟基含量为1%时,合成过程稳定,性能和成本达到最优。
- (3)自制的羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液,在打磨性、抗黏连性、附着力和通透性等方面要明显优于市售的羟基丙烯酸乳液,可以满足多基材、高施工效率的应用需求。
- (4)本文初步研究了封端单体种类、聚氨酯质量分数、羟基含量对羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液的影响,后续还可以进一步研究聚氨酯组分中多元醇、二异氰酸酯种类的影响,丙烯酸组分中羟基单体种类、乳化

剂种类和用量的影响,制备出性能更优异的羟基聚氨酯丙烯酸酯乳液。

参考文献

[1] 于长江.实木家具水性涂料环保涂装解决方案[J].中国涂料,2022,37(8):59-63

[2] 曹同玉.聚合物乳液合成原理性能及应用[M].2版.北京:化学工业出版社,2007

[3] 魏琨瑄,丁泽强,黄学敏.水性聚氨酯木器漆的研究现状[J].山西化工,2023,43(10):23-25

[4] 曾国屏,董清龙,刘德旺,等.水性聚氨酯/丙烯酸树脂合成及改性技术的研究进展[J].化工新型材料,2021,49(12):12-15,26

[5] 陈士杰,宗建成.聚丙烯酸酯改性水性聚氨酯的制备及性能[J].化学推进剂与高分子材料,2015,13(4):71-74

[6] 于贤保.水性聚氨酯-丙烯酸酯的制备及涂膜性能[J].广东化工,2020,47(4):71-73,20

[7] 朱乐平,李明明,邓剑如.水性聚氨酯/丙烯酸酯复合乳液的制备及性能研究[J].中国涂料,2022,37(9):15-21

[8] 彭军,董任峰,赖培旭,等.水性聚氨酯的合成制备及改性技术研究[J].广东化工,2023,50(3):24-26

中国涂料
CHINA COATINGS

一种快干抗黏连水性单组分清漆的 研制与应用

许伟东, 杨泽生, 罗新强, 卢永福
(三棵树涂料股份有限公司, 福建莆田 351100)

摘要: 主要介绍了通过对乳胶/乳液、成膜助剂、抗黏助剂的筛选、配方优化调整, 制备出一款满足干燥要求高、抗黏性要求佳、涂覆于家具表面各项性能优异要求的快干抗黏连水性单组分清底漆, 并对影响因素做了研究。

关键词: 水性单组分; 干燥性; 抗黏连

中图分类号: TQ630.7

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2024)06-0044-05

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2024.06.008

Development and Application of a Fast-drying Anti-sticking Waterborne Single-component Varnish

XU Wei-dong, YANG Ze-sheng, LUO Xin-qiang, LU Yong-fu
(SKSHU Paint Co., Ltd., Putian 351100, Fujian, China)

Abstract: This paper mainly introduces the preparation of a fast-drying anti-sticking, waterborne single-component clear primer that meets the requirements of fast drying, excellent anti-sticking performance and superior performance on furniture surfaces by screening latex and emulsions, film-forming additives and anti-sticking additives and optimizing the formula, and studies the influencing factors.

Key words: waterborne single-component, dryness, anti-sticking

0 前言

近年来,随着我国环保相关法规完善以及消费者环保意识的增强,涂料市场趋向于更加健康化、安全化。在此背景下,无论是政策向导还是消费声音都鼓励企业淘汰污染严重的传统溶剂型涂料,改用环境友好的水性涂料等。2024年年初,江西赣州南康区政府印发了关于《赣州市南康区家具喷涂企业VOCs整治攻坚行动实施方案》,方案要求推动源头、替代“水性化”一批,溶剂型涂料喷涂规范整治一批,喷涂转型升级

一批的总体思路分类精准施策,将极大推动水性化进程。

随着涂料水性化工作的深入,水性木器涂料的施工效率的缺陷比较突出,制约着水性木器涂料的发展。由于水性木器涂料是以水作为分散介质,在干燥过程中挥发偏慢,影响施工效率,为此,通常采用烘干设备在短时间强制干燥后堆叠,以加快工厂的生产效率及场地空间利用率,但这对水性涂料的干燥速度、成膜性、热叠压抗黏性提出了更高的要求。

收稿日期: 2024-05-16

作者简介: 许伟东(1990—),男,广东韶关人。工程师,主要从事水性木器涂料的研发及实际应用方面的工作。

本文针对以上要求,研制了一款快干抗黏连水性单组分清漆并产品干燥速度、成膜性、热叠压抗黏性相关的研究。

1 实验部分

1.1 主要实验原料及设备

1.1.1 实验主要原材料

主要成膜物: 丙烯酸乳胶A、丙烯酸乳胶B、丙烯酸乳胶C、聚氨酯乳液D、聚氨酯乳液E, 花果山、万华、帝斯曼。

助剂: pH值调节剂、消泡剂A、消泡剂B、基材润湿剂、硬质酸锌浆、增稠剂、杀菌剂, 赢创、毕克、巴斯夫。

溶剂: 二丙二醇丁醚DPNB、二丙二醇甲醚DPM、二乙二醇丁醚DBG、乙二醇丁醚BCS、醇酯十二(texanol), 陶氏。

几种乳胶及乳液的基本典型数据如表1所示。

表1 几种乳胶及乳液的基本典型数据

Table 1 Basic Typical Data of Several Latex and Emulsions

乳胶/乳液类型	固含量/%	pH值	$T_g/^{\circ}\text{C}$
丙烯酸乳胶A	40±1	7.5	42
丙烯酸乳胶B	40±1	7.5~8.5	25~30
丙烯酸乳胶C	40±1	7.0~9.0	60
丙烯酸-聚氨酯乳液D	40±1	7~9	30
聚氨酯乳液E	40±1	7.3	50

1.1.2 主要实验仪器设备

高速分散机、刮板细度计, 上海现代; KU黏度计, 标格达; 电热恒温干燥烘箱, 上海跃进; 光泽仪, BYK; 平面输送红外线固化炉, 博硕; pH值计、秒表、W77手持式喷枪、湿膜制备器、电子天平, 市售。

1.2 快干抗黏连水性单组分清底漆样板制备及抗黏连性检测方法

样板制作工艺: 科技木白胚→水性封闭底漆→待干4 h打磨→快干抗黏连水性单组分清底漆。

喷涂完快干抗黏连水性单组分清底漆样板马上进入红外线固化炉烘干(50 °C、25 min), 然后下线热堆叠, 12 h后观察抗黏连效果, 如图1所示。

1.3 快干抗黏连水性单组分清底漆抗黏连性评价标准(见表2)

2 结果与讨论

2.1 不同乳胶/乳液对涂膜整体干燥及抗黏效果影响的讨论

乳胶/乳液作为水性涂料的主要成膜物质, 因其在整个配方中占60%~80%(质量分数, 后同), 所以乳胶/乳液的性能基本决定了整个涂料配方的性能表现。选

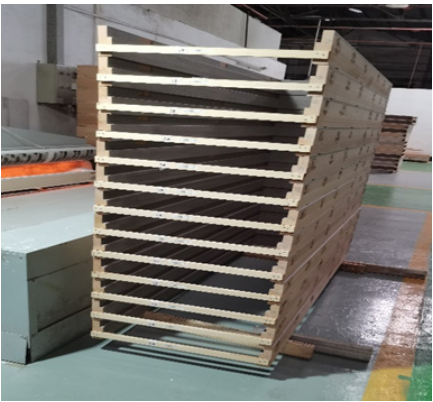


图1 12 h后抗黏连效果

Fig. 1 Anti-sticking Effect after 12 h

表2 抗黏连性分级评定表

Table 2 Anti-sticking Performance Rating Table

等级	说明
A: 自由下落分离	0—无损坏
B: 轻松敲打后分离	1—损坏面<1%
C: 施加轻松拉力后分离	2—损坏面1%~5%
D: 施加中等拉力后分离	3—损坏面6%~20%
E: 施加极大拉力后分离	4—损坏面21%~50%
F: 使用工具才能分离	5—损坏面>50%

择对粉料包裹性好、耐水耐湿烫性能好的乳液作为配方主体材料, 是开发此款产品的关键。乳液筛选实验基础配方如表3所示。

从表4实验结果显示: 配方1~3为单纯的丙烯酸乳胶, T_g 越高其快速热叠压抗黏性、打磨性、干燥性能越好, 但 T_g 高对涂膜的柔韧性、冷热循环防开裂性能都有较大的损失; 配方4~5为聚氨酯改性乳液或聚氨酯乳液, 其具有优异的低温成膜性、柔韧性, 特别是在溶剂释放性上有优异的效果, 涂膜25 min热叠压抗黏连效果均能通过。综合考虑到成本以及平衡开发该产品的各项性能, 通过采用丙烯酸乳胶A和聚氨酯丙烯酸乳液D按质量3: 2混拼的方案作为快干抗黏连水性单组分清底漆的主要成膜物。

2.2 成膜助剂对涂膜整体干燥效果及热叠压抗黏连性影响的讨论

成膜助剂顾名思义就是帮助主体成膜物质成膜的溶剂。因此成膜物质直接决定着聚合物乳胶粒子聚结成完整连续成膜的程度, 还在一定程度上影响着涂膜的干燥速度^[1]。涂膜成膜程度和干燥速度快慢, 对涂膜的成膜效果、快速热压抗黏连性等起着至关重要的作用, 因此本文将通过不同成膜助剂成膜性能测试, 筛选出成膜效果好、不影响干燥速度及热叠压抗黏连性能的成膜助剂。

表3 快干抗黏连水性单组分清底漆乳胶/乳液筛选基础配方

原材料	w/%				
	配方1	配方2	配方3	配方4	配方5
丙烯酸乳胶A	80	—	—	—	—
丙烯酸乳胶B	—	80	—	—	—
丙烯酸乳胶C	—	—	80	—	—
丙烯酸-聚氨酯乳液D	—	—	—	80	—
聚氨酯乳液E	—	—	—	—	80
pH值调节剂	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
消泡剂A	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
消泡剂B	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
基材润湿剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
增稠剂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
杀菌剂	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
二丙二醇丁醚DPNB	3	3	4	3	3
二丙二醇甲醚DPM	3	3	4	3	3
去离子水	5	5	5	5	5
硬质酸锌浆	3	3	3	3	3
增稠剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
去离子水	4.1	4.1	2.1	4.1	4.1
合计	100	100	100	100	100

依据表5中几种成膜助剂的基础数据以及考虑到开发该产品的环境友好性、气味、干燥性能等因素,优选DPM、DBG、DPNB 3种成膜助剂作为此次筛选搭配测试的成膜助剂。表5是几种常用成膜助剂的基本典型数据,表6为快干抗黏连水性单组分清底漆不同成膜助剂搭配筛选基础配方。

由表7实验结果可见,亲水且挥发速度慢的成膜助剂DB对水性单组分清底漆的成膜性、干燥性、热压抗黏连性能有较大的影响,且用量越大越明显。同理慢干的疏水性成膜助剂DPNB亦是用量越大,挥发越慢,影响涂膜干燥进而影响到涂膜的热叠压抗黏连性能,故选用成膜助剂较为均衡的配方1方案作为快干抗黏连水性单组分清底漆的主要成膜助剂。

2.3 不同抗黏助剂对涂膜快速热叠压抗黏性影响的讨论

抗黏助剂的作用机理主要是因为抗黏连助剂与乳液不相容且熔点较高,涂膜干燥时会迁移到涂膜表面,有效阻隔了涂膜间的相互接触,从而达到抗黏连的目的。本文通过对不同的抗黏助剂进行性能比较测试,以筛选出抗黏效果好、没有副作用的抗黏助剂解决方案。

采用表8基础配方进行抗黏助剂的筛选测试,其中抗黏助剂A为有机高密度蜡乳液,翁开尔;抗黏助剂B为小分子有机硅助剂,毕克;抗黏助剂C为高分子有

表4 乳胶/乳液筛选性能测试结果

检测性能指标	配方1	配方2	配方3	配方4	配方5	检测标准
细度/μm	≤30	≤30	≤30	≤30	≤30	GB/T 1724
涂膜表面效果	良好	良好	良好	良好	良好	目视
硬度(擦伤)	B	2B	HB	HB	HB	GB/T 6739
丰满度	良	良	良	优	优	目视
冷热循环	无异常	无异常	有开裂趋势	无异常	无异常	GB/T 4893.1—2005
涂膜柔韧性	4	4	2	5	4	目视
干燥性	4	3	5	5	5	GB/T 1728—1979
打磨性	4	4	5	5	5	目视
热叠抗黏连性(50 °C、25 min)	MM:B-3	MM:D-4	MM:B-2	MM:A-0	MM:A-0	HG/T 3828—2006

注:评分1~5分,1为最差,5为最好。

表5 几种常用成膜助剂的基本典型数据

成膜助剂类型	乙二醇丁醚 BCS	二乙二醇丁醚 DBG	二丙二醇甲醚 DPM	丙二醇单丁醚 PNB	二丙二醇丁醚 DPNB	醇酯十二 Texanol
沸点/°C	170.2	230.4	190	171.1	228	245
相对挥发速度 (乙酸丁酯=100)	7.9	0.4	3.5	9.3	0.6	0.13
水中溶解度/%	∞	∞	∞	5.5	4.5	0
气味	较大	小	小	较大	小	较大
毒性	有一定毒性	微毒类	低毒类	低毒类	低毒类	低毒类

表6 快干抗黏连水性单组分清底漆不同成膜助剂搭配筛选基础配方

Table 6 Basic Formula for Fast-drying Anti-sticking Waterborne Single-component Clear Primer Film-forming Additive Matching and Screening

原材料	w/%			
	配方1	配方2	配方3	配方4
基础漆主剂(不含溶剂)	94	94	94	94
二乙二醇丁醚DBG	—	2	4	—
二丙二醇丁醚DPNB	2	—	—	4
二丙二醇甲醚DPM	4	4	2	2
合计	100	100	100	100

表7 成膜助剂搭配筛选测试结果

Table 7 Film-forming Additive Matching and Screening Test Results

测试性能	配方1	配方2	配方3	配方4
表面效果	良好	成膜稍差	良好	良好
硬度(擦伤)	HB	HB	B-HB	HB
干燥速度(表干、实干)	干燥速度快	干燥速度快	干燥速度慢	干燥速度较慢
热叠抗黏连性(50℃、25 min)	MM:A-0	MM:B-0	MM:B-2	MM:B-1

机硅助剂,迪高。

表8 快干抗黏连水性单组分清底漆不同抗黏助剂筛选基础配方

Table 8 Basic Formula for Fast-drying Anti-sticking Waterborne Single-component Clear Primer Anti-sticking Additive Screening

原材料	w/%			
	配方A	配方B	配方C	配方D
丙烯酸乳胶A	60	60	60	60
丙烯酸-聚氨酯乳液D	20	20	20	20
pH值调节剂	0.2	0.2	0.2	0.2
消泡剂	0.3	0.3	0.3	0.3
抗黏助剂A	3	—	—	3
抗黏助剂B	—	0.3	—	0.4
抗黏助剂C	—	—	0.3	—
润湿剂	0.3	0.3	0.3	0.3
成膜助剂	5	5	5	5
去离子水	10.8	13.5	13.5	10.4
增稠剂	0.4	0.4	0.4	0.4
合计	100	100	100	100

由表9实验结果可见:配方3采用抗黏助剂C为高分子有机硅助剂,其在干燥的过程中富集在涂膜表

面,因分子量过大、支链较多,能有效阻隔涂膜的直接接触,从而提高涂膜的热叠压抗黏连性能,但分子量过大也导致了其一定程度上影响了涂膜的透明度;配方1和2因为采用的都是粒径较细、分子量较小、相容性好的抗黏助剂,对涂膜的透明性和重涂附着力就没太大影响,但热叠压抗黏连效果稍差;配方4采用抗黏助剂A和抗黏助剂B复配的方式来提高涂膜的抗黏连性能,同时不降低涂膜的透明性和重涂附着力性能,如结果所示,其透明度好,重涂附着力0级,快速热叠压抗黏连性能通过,明显比单一材料好,所以采用配方4作为快干抗黏连水性单组分清底漆的抗黏助剂解决方案。其应用实物图如图2所示。

表9 不同抗黏助剂的筛选测试结果

Table 9 Anti-sticking Additive Screening Test Results

测试性能	配方1	配方2	配方3	配方4
涂膜透明性	透明度好	透明度好	透明度稍差	透明度好
附着力(划格间距2 mm)/级	0	0	0	0
重涂附着力(划格间距2 mm)/级	0	0	1	0
热叠压抗黏连性(50℃、25 min)	MM:B-0	MM:B-0	MM:A-0	MM:A-0



图2 快干抗黏连水性单组分清底漆应用实物图
Fig. 2 Real Application of Fast-drying Anti-sticking Waterborne Single-component Clear Primer

3 结 语

通过以上的实验分析可知,要想解决快干抗黏连水性单组分清底漆在干燥性、抗黏连性等方面的诸多问题,必须做好原材料的选择。

(1)鉴于所开发的水性单组分清底漆的快干、抗黏要求特性,应选择 T_g 高、干燥快、抗黏连性好的丙烯酸乳胶冷拼柔韧性好、溶剂释放性快、抗黏优异的丙烯酸-聚氨酯乳液,从而满足在干燥速度、涂膜成膜效果、柔韧性、快速热叠压抗黏连等性能要求。

(下转第61页)

一种水性丙烯酸改性醇酸钢结构涂料的制备及探讨

张鑫

(衡水新光新材料科技有限公司, 河北衡水 053000)

摘要: 以水性丙烯酸改性醇酸树脂混拼水性丙烯酸乳胶为成膜物质, 通过筛选颜填料、防锈料及其添加比例, 制备出水性丙烯酸改性醇酸钢结构涂料。结果表明, 该涂料具有优异的初期耐雨水、耐盐水性, 可通过168 h涂膜无起泡、脱落现象; 硬度建立快, 自干1 d可达2B, 自干7 d可达HB; 防锈效果好, 常温养护7 d, 耐盐雾性可达到72 h, 烘烤后亦可达到120 h以上; 附着力优异, 可达1~0级, 抗冲击亦可通过50 kg·cm涂膜无裂纹; 且涂料成本低, 满足市场需求。

关键词: 固含量; 低成本; 水性; 耐雨水; 丙烯酸改性醇酸; 钢结构

中图分类号: TQ630.7

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2024)06-0048-06

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2024.06.009

Preparation and Discussion of a Waterborne Acrylic Modified Alkyd Steel Structure Coatings

ZHANG Xin

(Hengshui Xingguang New Material Technology Co., Ltd., Hengshui 053000, Hebei, China)

Abstract: Waterborne acrylic modified alkyd steel structure coatings were prepared by using waterborne acrylic modified alkyd resin mixed with waterborne acrylic latex as the film-forming material, through screening pigments, fillers, antirust materials and their addition ratios. The results show that the coatings have excellent initial resistance to rain and salt water and can last 168 hours without any blistering or peeling of the coatings. The hardness increases fast, and it can reach 2B after 1 day of self-drying and HB after 7 days of self-drying. The rust prevention effect is good. After curing at room temperature for 7 days, salt spray resistance can last for 72 hours, and can also reach more than 120 hours after baking. The excellent adhesion is up to level 1~0, the impact resistance can also reach 50 kg·cm without film cracks. The coatings' cost is low, meeting market demand.

Key words: solid content, low cost, waterborne, rain resistance, acrylic modified alkyd, steel structure

0 前言

2016年1月1日起实施的被称为“史上最严”的《中华人民共和国大气污染防治法》, 首次将挥发性有机化合物(VOC)纳入了监管范围, 这为VOC治理提供了法律依据^[1]。随着“绿水青山就是金山银山”这一理念的深入人心, 以及人们对环境与健康的高度重视, 使用环境友好型工业涂料已成为必然趋势。

目前钢结构行业的涂装基于其基材和需求性能等因素, 大部分已经替换为更环境友好的水性涂料, 但目前一些水性涂料还存在性能上的不足以及生产成本偏高等问题, 导致施工后淋雨起泡、返锈等, 造成严重的人力、物力、财力的损耗。基于以上不足, 本文设计并制备了一款水性丙烯酸改性醇酸钢结构涂料, 并以市面竞品为对比, 同时针对不同辅料进行对比及

收稿日期: 2023-12-25

作者简介: 张鑫(1992—), 男(汉族), 河北衡水人。助理工程师, 本科, 主要从事水性工业涂料的研发及应用。

探讨。

本文制备的水性丙烯酸改性醇酸钢结构涂料,是以水性丙烯酸改性醇酸树脂混拼水性丙烯酸聚合物乳液为主要成膜物质,选用优质颜料和填料制备而成。其具有优异的机械性能、初期耐雨水性以及良好的防锈效果,故其特别适合应用于钢结构产品的涂装,同时也适用于各类钢材、铁件的涂装,亦满足涂料行业标准HG/T 4570—2013。

1 实验部分

1.1 实验原料

豆油酸,大明生物;三羟甲基丙烷,日本三菱;季戊四醇,安徽金禾;苯酐,石家庄白龙;苯甲酸,天津东大;顺酐,齐翔腾达化工;二甲苯,海力化工;丁基酸锡,源叶生物;乙二醇单丁醚,陶氏化学;以上产品均为工业级。

苯乙烯(St)、丙烯酸异辛酯(2-EHA)、甲基丙烯

酸(MAA),巴斯夫;甲基丙烯酸甲酯(MMA),齐鲁石化;甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),杭州杰西卡化工;丙烯酸六氟丁酯,润丰石油化工;双丙酮丙烯酰胺,芬美化学;偶氮二异丁腈,天津大茂化学;过氧化苯甲酰,天津大茂化工;三乙胺,广宇化工;以上产品均为工业级。

水性丙烯酸改性醇酸树脂、水性丙烯酸乳胶,衡水新光;去离子水,自制;二甲基乙醇胺、三乙胺,昂凌新材料;分散剂,龙海化工;消泡剂,巴斯夫;触变剂,毕克;增稠剂1,上海田裕;增稠剂2,天津尚德信嘉;色粉(黑),天津浩菱化工;金红石型钛白粉,龙蟒钛业;防锈料,重庆江南化工;天然硫酸钡,江苏群鑫;1 250目滑石粉、800目重钙,北京利国伟业;云母粉,滁州格锐矿业;乙二醇丁醚,南京古田化工;醇酯12,伊士曼;防闪锈剂、催干剂,上海田裕;以上产品均为工业级。

1.2 主要仪器设备

实验所需仪器如表1所示。

表1 实验仪器
Table 1 Experimental Instruments

仪器设备名称	规格型号	生产厂家
四口烧瓶	1 000 mL	常州市金坛新航仪器厂
球形冷凝管		—
搅拌机	30~2 000 r/min	IKA
自动控温电加热套	98-I-C	天津泰斯特
分水器		—
恒流泵	BT100-1	保定齐力恒流泵有限公司
高速分散机	BGD740/1	标格达精密仪器(广东)有限公司
电子天平	JJ2000B	常熟市双杰测试仪器厂
电动铅笔硬度计	BGD 507/2	标格达精密仪器(广东)有限公司
电热鼓风干燥箱	101-1A	北京中兴伟业仪器有限公司
附着力划格板	BGD503	标格达精密仪器(广东)有限公司
程式盐雾腐蚀试验箱	BGD882/S	标格达精密仪器(广东)有限公司
斯托默黏度计	STM-V	上海现代环境工程技术股份有限公司
测厚仪	Qnix8500	标格达精密仪器(广东)有限公司

1.3 水性丙烯酸改性醇酸树脂的制备

丙烯酸改性醇酸树脂的制备方法一般有两种,一种是双键共聚法,在溶剂或引发剂存在下,丙烯酸类单体与醇酸树脂中的共轭双键按1,4或1,2加成进行共聚反应,生成Diels-Alder(狄尔斯-阿德尔)产物;另一种方法是酯化法,先制成相对分子质量较小的聚丙烯酸酯,他们含有的羟基、羧基、环氧基与醇酸树脂上的羧基或羟基进行酯化反应而进行改性^[2]。本文选用双键共聚法进行水性丙烯酸改性醇酸树脂的制备,利用自由基双键和共轭双键加成反应进行共聚,其反应机

理如下所示。

链引发: $R^{\bullet} + MRM^{\bullet}$

链增长: $RM^{\bullet} + MRM_2^{\bullet}MRM_3^{\bullet}$

链终止: $RM_x^{\bullet} + RM_y^{\bullet}RM_x + yR$

水性醇酸树脂和水性丙烯酸改性醇酸树脂参考配方如表2、表3所示。

在1 000 mL四口烧瓶内按一定比例加入豆油酸、三羟甲基丙烷、季戊四醇、苯酐、苯甲酸、顺酐、丁基酸锡、二甲苯,并通氮气升温至165℃保温1.2 h,继续升温至175℃,然后每25 min升温10℃,直至235℃保

表2 水性醇酸树脂的基础参考配方
Table 2 Basic Reference Formula for Waterborne Alkyd Resin

序号	原料	w/%
1	豆油酸	35~42
2	三羟甲基丙烷	10~15
3	季戊四醇	6~8
4	苯酐	5~7
5	苯甲酸	13~20
6	顺酐	1~1.5
7	丁基酸锡	0.2~0.7
8	二甲苯	3~5
9	叔碳酸缩水甘油酯	1.7~4.2
10	乙二醇单丁醚	8~15
合计		100

表3 水性丙烯酸改性醇酸树脂的参考配方
Table 3 Reference Formula for Waterborne Acrylic Modified Alkyd Resin

序号	原料	w/%
1	水性醇酸树脂	40~55
2	甲基丙烯酸	7~15
3	苯乙烯	10~15
4	甲基丙烯酸甲酯	9~13
5	丙烯酸异辛酯	3~6
6	甲基丙烯酸缩水甘油酯	2~5
7	双丙酮丙烯酰胺	0.5~1
8	丙烯酸六氟丁酯	0.65~1.2
9	偶氮二异丁腈	适量
10	正十二烷基硫醇	适量
11	过氧化苯甲酰	适量
12	乙二醇单丁醚	20~30
13	三乙胺	适量
合计		100

温。待酸值降至12~15 mg KOH/g后,降温至160 ℃,加入叔碳酸缩水甘油酯,160 ℃继续保温1.5 h左右,直至酸值降至5~8 mg KOH/g降温,降温至140 ℃加入乙二醇单丁醚,90 ℃保温。

将甲基丙烯酸、苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸异辛酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯、双丙酮丙烯酰胺、丙烯酸六氟丁酯、偶氮二异丁腈、正十二烷基硫醇混合均匀,向反应釜内滴加,1.5~3 h内滴加完毕,继续保温2.5 h;过氧化苯甲酰、乙二醇单丁醚混合均匀,待保温完成后向反应釜内滴加,30 min左右滴加完成,并从滴加开始计时保温1.2 h。保温完毕(测量酸值在35 mg KOH/g左右)加入三乙胺中和,搅拌均匀后制得水

性丙烯酸改性醇酸树脂。

1.4 水性丙烯酸改性醇酸树脂钢结构涂料的制备

水性丙烯酸改性醇酸钢结构涂料的配方如表4所示。

表4 水性丙烯酸改性醇酸钢结构涂料参考配方
Table 4 Reference Formula for Waterborne Acrylic Modified Alkyd Steel Structure Coatings

序号	原材料	w/%
1	去离子水	14~19
2	二甲基乙醇胺	0.05~0.25
3	分散剂	0.3~0.6
4	消泡剂	0.05~0.15
5	色粉(黑)	0.05~0.15
A组分	6 钛白粉	1~2
	7 天然硫酸钡	12~15
	8 1 250目滑石粉	3~7
	9 800目重钙	16~22
	10 云母粉	1~5
B组分	11 防锈料	0.3~1.0
	12 触变剂3%	3~5
	13 水性丙烯酸改性醇酸树脂	2~5
	14 三乙胺	0.1~0.3
	15 乙二醇丁醚	0.1~0.4
	16 催干剂	0.1~0.35
	17 去离子水	6~9
	18 水性丙烯酸乳胶	10~15
C组分	19 去离子水	4~9
	20 二甲基乙醇胺	0.1~0.23
	21 醇酯12	0.03~0.5
	22 防闪锈剂	0.5~1
	23 增稠剂1	0.5~1
	24 增稠剂2	0.5~1

水性丙烯酸改性醇酸钢结构涂料的制备步骤:

(1)将表4中原料1~4加入备料罐内,开启分散机以300~400 r/min搅拌2~4 min至混合均匀,然后依次加入5~12,期间将转速缓慢调整至700~900 r/min,所有原料加完后以1 100~1 300 r/min的转速继续搅拌25~35 min,经研磨至细度≤30 μm,得到前期水浆A组分。

(2)另取一洁净调漆罐加入13~15,开启搅拌,以400~6 000 r/min搅拌3~5 min至混合均匀,然后加入16,继续搅拌5~10 min后加入原料17,所有原料加完后以500~750 r/min的转速继续搅拌15~25 min,得到树脂清漆B组分。

(3)另取一洁净调漆罐加入原料18,开启搅拌,在350~600 r/min的搅拌速率下依次加入19~22,继续搅拌20~25 min,得到乳液清漆C组分。

(4)另取一洁净调漆罐加入B组分,开启搅拌,在250~500 r/min的搅拌速率下按比例依次加入A组分和C组分,继续搅拌5~10 min后,按“少量多次”原则

加入23~24,至合格黏度,期间依据黏度高低调整搅拌速率至500~1 200 r/min,最终得到水性丙烯酸改性醇酸钢结构涂料。

1.5 水性丙烯酸改性醇酸钢结构涂料的性能检测

水性丙烯酸改性醇酸钢结构涂料的测试方法见表5,本品与市面竞品对比数据见表6。

表5 水性丙烯酸改性醇酸钢结构涂料的测试方法
Table 5 Test Method for Waterborne Acrylic Modified Alkyd Steel Structural Coatings

检测项目	检测条件	目标值	测试方法
铅笔硬度(擦伤)	中华101铅笔	≥2B	GB/T 6739—2006
附着力/级	—	≤1	GB/T 9286—1998
耐雨水性	24 h	不起泡、不脱落,允许轻微变色	参照GB/T 1733—1993耐水性检测
耐盐水性	96 h	不起泡、不生锈、允许轻微变色	参照GB/T 9274—1988中5.4
耐冲击性/(kg·cm)	—	≥40	GB/T 1732—1993
耐盐雾性/h	—	未要求	GB/T 1771—2007

表6 本品与市面竞品对比数据
Table 6 Data of Comparison between This Product and Its Competitors on the Market

养护条件		自干2 h	自干4 h	自干1 d	自干3 d	自干7 d	80 °C、1 h
硬度	本品	—	—	2B	B	HB	HB
	竞品	—	—	3B	2B	2B	HB
附着力/级	本品	—	—	1	1	1	0
	竞品	—	—	—	5	5	1
抗冲击性/(kg·cm)	本品	—	—	50,通过	50,通过	50,通过	50,通过
	竞品	—	—	40,通过	40,通过	50,通过	50,通过
耐雨水性/h	本品	168,通过	168,通过	168,通过	168,通过	168,通过	168,通过
	竞品	36,锈蚀	96,锈蚀	168,通过	168,通过	168,通过	168,锈蚀
耐盐水性/h	本品	168,通过	168,通过	168,通过	168,通过	168,通过	168,通过
	竞品	24,锈蚀	72,锈蚀	168,通过	168,通过	168,通过	168,通过
耐盐雾性/h	本品	—	—	—	—	72,通过	120,通过
	竞品	—	—	—	—	36,锈蚀	120,锈蚀

2 结果与讨论

2.1 成膜物质的选择

本文选用的水性丙烯酸改性醇酸树脂XG-821是衡水新光公司的一款已中和的水性丙烯酸接枝改性醇酸分散体,由多种功能性单体、丙烯酸酯类等单体复合改性而成,具有干燥速率快、耐水性优、防锈性能佳、涂膜光亮坚硬等特点,同时与丙烯酸乳胶具有良好的混溶性;所选用的水性丙烯酸乳胶XG-9102是一款 T_g 为40 °C的苯丙乳胶,选用复合乳化剂体系进行乳化合成,具有宽泛的配方适用性,与树脂等相容性优的特点。

实验时,为了对比不同厂家同类型的树脂产品,在调漆阶段,预设水浆与树脂清漆颜基比为10 : 1、

13 : 1、15 : 1,且按配方比例向B组分树脂清漆内加入A组分水浆,搅拌均匀后再加入C组分乳液清漆。对比市面上3种同类型的水性丙烯酸改性醇酸树脂,记为竞品A、竞品B、竞品C。表7通过对比市面上一些同类型树脂产品,可以看出,树脂XG-821在颜基比为(10~15) : 1范围内均可以正常调漆,其他同类型树脂在颜基比10 : 1时可以正常调漆,但提高颜基比至(13~15) : 1时则会出现颗粒凝聚现象,虽然在加入C组分乳液清漆后状态恢复正常,但亦会出现细度返粗的现象,影响产品的后期贮存稳定。

以上表明,树脂XG-821由于其本身独特的分子结构,对颜填料具有更佳的包裹性和润湿性。

选取4组不同 T_g 的苯丙乳胶,记为乳胶1、乳胶2、

表7 高颜基比在调漆阶段的影响
Table 7 Effect of High Color/Binder Ratio in Coatings Mixing Stage

颜基比	C组分	XG-821	竞品A	竞品B	竞品C
10 : 1	无添加		状态正常,细度正常		
13 : 1	无添加	状态、细度正常		状态成膏,颗粒凝聚,细度返粗 状态恢复正常,细度返粗	
15 : 1	无添加	状态、细度正常		状态成膏,颗粒凝聚,细度返粗 状态恢复正常,细度返粗	

乳胶3、乳胶4,与XG-9102进行同步对比测试。不同 T_g 的苯丙乳胶按表8内成膜助剂加量添加,按表4参考配方进行制漆对比检测。由表8可以看出, T_g 越高,产

品的硬度越高,但相应的脆性也就越大, T_g 为40℃的XG-9102既可以保持一个较高的硬度,同时又能提供一个良好的冲击强度。

表8 不同 T_g 的苯丙乳胶测试数据
Table 8 Test Data of Styrene Acrylic Latex with Different T_g

苯丙乳胶类型	$T_g/^\circ\text{C}$	$w(\text{成膜助剂})/\%$	硬度		抗冲击强度/($\text{kg}\cdot\text{cm}$)
			自干7 d	80℃、1 h	
乳胶1	25	3	2B	B	50,通过
乳胶2	33	4	2B($\approx$ B)	B	50,通过
XG-9102	40	5	HB	HB	50,通过
乳胶3	45	6	HB	HB	45,脱落
乳胶4	58	10	H	H	30,脱落

2.2 辅料的筛选

众所周知,涂料的组分中尤以成膜物质为重,成膜物对涂料的性能起决定性的作用,但各辅料之间的相辅相成也必不可少。表9是测试不同粉料的比例对产品的初期耐水性及50℃温度下贮存的影响,经过多轮对比测试,可以看出不同的粉料及其用量会对产品造成不同的影响。其中,天然钡主要是50℃下贮存有浮清漆的现象,这或许与其自身密度偏大有关,由于其性质稳定,难溶于水、酸、碱及有机溶剂,所以对耐水性方面基本无影响。重钙、滑石粉和云母粉对性能影响近似,三者化学性质稳定,但由于三者吸油量偏大,在水介质中均有一定的悬浮性,在50℃下贮存过程中可能会导致涂料自身的溶胀,从而导致整个体系出现黏度增大的现象;在实验中或与增稠剂等助剂的协同作用,过多会导致后增稠严重至成膏现象,经实验验证,用量过多,其对初期耐水性有一定的降低,量少也会降低体系的稳定性,从而产生一定的浮清漆现象。本文选用的防锈料属偏酸性,涂料本身偏碱性,用量过多会造成一定的分水现象。

由表9可以得出:在天然硫酸钡12%~15%(质量分数,下同)、重钙16%~22%、滑石粉3%~7%、云母粉1%~5%、防锈料0.3%~1%的范围内,本文制备的水性丙烯酸改性醇酸钢结构涂料在初期耐水性及50

℃温度下贮存方面均可以达到优异的效果,同时各组分比例过多或过少,对产品的初期耐水性和50℃温度下贮存方面均有一定的降低影响。

2.3 与市面水性钢结构涂料性能对比

以本文制备的水性丙烯酸改性醇酸钢结构涂料与市面上竞品涂料同步进行性能检测,主要测试项目为初期耐雨水性、耐盐水性、机械性能以及养护后的耐盐雾性,由表6数据可对比出如下结果。

(1)机械性能方面:制备的钢结构涂料在初期抗冲击强度、附着力方面均要优于市面竞品涂料,尤其是附着力,竞品涂料自干条件下基本无附着力,本文制备的钢结构涂料附着力可达1级;在硬度方面,也要优于竞品。

(2)耐雨水性及耐盐水性方面:制备的钢结构涂料的初期耐雨水性优于市面竞品涂料,基本上可通过168 h无异常,初期耐盐水也能通过72 h以上。

(3)耐盐雾性方面:制备的钢结构涂料自干养护下可通过72 h,烘烤养护后可通过120 h,优于市面竞品钢结构涂料。

部分测试图片如图1所示。

3 结 语

经过测试,可以明显看出本文制备的水性丙烯酸

表9 不同比例粉料的测试对比

Table 9 Test Comparison of Different Proportions of Powder

序号	w(天然硫酸钡)/%	w(重钙)/%	w(滑石粉)/%	w(云母粉)/%	w(防锈料)/%	自干2 h耐 自来水性	50℃温度下 贮存15 d
1	12	22	7	1	0.3	168 h, 通过	合格
2	15	16	3	5	1	168 h, 通过	合格
3	10	22	7	1	0.3	168 h, 通过	轻微浮清漆
4	18	16	3	5	1	168 h, 通过	浮清漆较严重
5	12	25	7	1	0.3	144 h, 不通过	结块成膏状
6	15	14	3	5	1	168 h, 通过	浮清漆较严重
7	12	22	8	1	0.3	168 h, 不通过	结块成膏状
8	15	16	2	5	1	168 h, 通过	轻微浮清漆
9	12	22	7	0	0.3	168 h, 通过	严重浮清漆
10	15	16	3	7	1	120 h, 不通过	结块成膏状
11	12	22	7	1	0.1	120 h, 不通过	合格
12	15	16	3	5	1.5	168 h, 通过	轻微分水

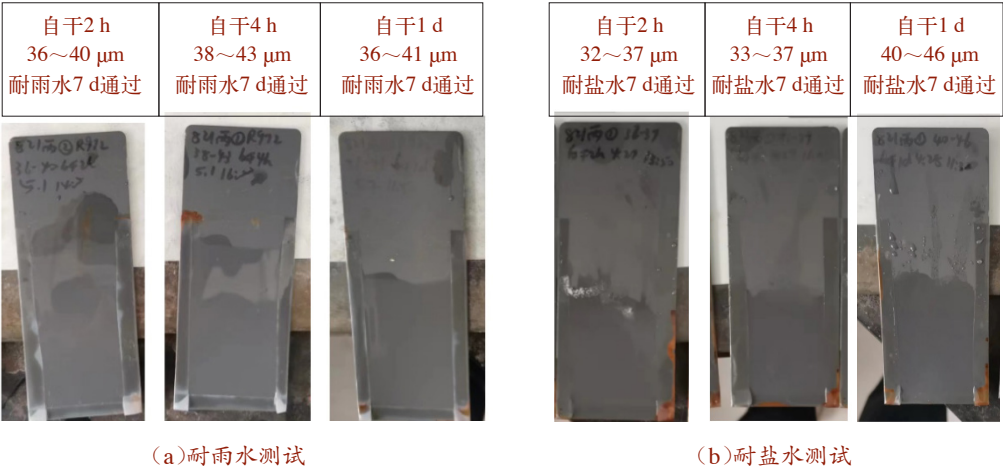


图1 与市面水性钢结构涂料性能对比(部分)

Fig. 1 Performance Comparison with Waterborne Steel Structure Coatings on the Market (Partial)

改性醇酸钢结构涂料产品性能优异, 初期耐雨水、耐盐水性可168 h涂膜无起泡、脱落现象; 硬度建立快, 自干1 d可达2B, 自干7 d可达HB; 防锈效果好, 常温养护7 d, 耐盐雾性可通过72 h, 烘烤后亦可达到120 h以上; 附着力优异, 可达1~0级, 抗冲击性亦可通过50 kg·cm涂膜无裂纹。同时, 对比市面上钢结构产品在初期耐雨水性、耐盐水性、硬度建立以及耐盐雾方面均有一定的优势, 且成本低, 满足市场需求。

近年来, 国家大力宣传环境友好型涂料, 水性涂料发展迅速, 这也是我们涂料人的自豪。但水性涂料行业发展蒸蒸日上的同时, 也要求我们“降本增效”,

这也是对我们的考验, 期望每个涂料人都能尽己所能, 为国家、为家园、为水性涂料事业贡献一份力。坚信, 未来水性涂料必定更加出彩。

参考文献

[1] 杨华. 挥发性有机化合物及其分析方法的研究现状[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2022, 20(1): 43-47
[2] 陈建棘. 水性醇酸树脂的合成方法及改性机理探讨[J]. 上海涂料, 2012, 50(9): 23-25

探究颜基比对80%锌含量环氧涂料性能的影响

张真真, 刘冬平

(佐敦涂料(张家港)有限公司, 江苏张家港 215634)

摘要: 在80%锌含量环氧涂料中, 以长石粉作为另一种辅助颜填料, 通过改变总颜填料与基料的比例(即颜基比), 制备了临界状态附近4种不同颜基比(1.6、1.7、1.8以及2.0)的涂料样品, 并探究了颜基比对涂膜形成结构以及涂膜防腐性能的影响。测试结果显示, 随着颜基比的增加, 4种测试涂层的吸水率增大, 96 h泡水测试后, 颜基比为2.0的涂层吸水率约为1.6颜基比涂层的7.8倍; 电化学测试Bode图中低频阻抗模量($Z_{0.01\text{ Hz}}$)减小, 1.6颜基比涂层的阻抗值约为2.0颜基比涂层阻抗值的10倍, 意味着涂层的阻隔性能减弱; 连续冷凝、耐盐雾以及耐湿热防腐测试后涂膜的附着力均有所降低, 表明了涂膜的防腐性能降低。尽管颜基比越高涂料的价格降低, 但从环氧富锌底漆应具备良好的防锈性能再追求性价比的角度考虑, 颜基比建议不高于2.0, 以确保防腐测试后涂层仍具有优异的附着力(不低于5 MPa)。

关键词: 颜基比; 环氧富锌; 防腐性能; 附着力

中图分类号: TQ630.7⁺9

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2024)06-0054-08

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2024.06.010

Study on the Effect of Pigment/Filler to Binder Ratio on the Performance of 80% Zinc Content Epoxy Coatings

ZHANG Zhen-zhen, LIU Dong-ping

(Jotun Coatings (Zhangjiagang) Co., Ltd., Zhangjiagang 215634, Jiangsu, China)

Abstract: Based on 80% zinc content epoxy coatings and feldspar powder as another auxiliary pigment/filler, four coatings samples with different pigment/filler to binder ratios (1.6, 1.7, 1.8 and 2.0) near the critical state were prepared. The film forming structure and the anticorrosive property of these samples were investigated. The test results show that with the increase of pigment/filler to binder ratio, the water uptake of tested coatings gradually increases. After 96 h soaking in water, the water uptake of the 2.0 coatings is about 7.8 times that of the 1.6 coatings. The low frequency impedance modulus ($Z_{0.01\text{ Hz}}$) in the Bode plot reduces, and the impedance value of the 1.6 coatings is about 10 times that of the 2.0 coatings, which means that the barrier property of the coatings is weakened. The adhesion of the coatings film decreases after condensation test, salt spray test and heat and humidity resistance test, indicating that the anticorrosive property of the film is reduced. Although the higher the pigment/filler to binder ratio, the lower the price of the coatings, from the perspective that the epoxy zinc-rich primer should have good anticorrosive property and pursue cost-effectiveness on this basis, the pigment/filler to binder ratio is recommended to be no higher than 2.0, to ensure that the coatings still show excellent adhesion (not less than 5 MPa) after the anticorrosive test.

Key words: pigment/filler to binder ratio, epoxy zinc-rich, anticorrosive property, adhesion

0 前言

环氧富锌底漆被广泛应用于各种腐蚀性环境中的金属防护, 与传统的有机涂料不同, 因锌粉具有独

特的电化学性能, 环氧富锌涂层既可以为金属基材提供物理屏障保护, 亦可提供化学阴极保护^[1]。

通常情况下, 富锌底漆中也会加入其他防腐颜填

收稿日期: 2024-04-01

作者简介: 张真真(1996—), 女, 河南安阳人。研发化学师, 硕士, 主要从事工业防腐涂料的开发研究。

料来协同增加涂膜的防腐作用以及降低涂料成本,如氧化锌、硫酸钡、滑石粉等^[1-3]。而长石作为一种价格低廉的颜填料,在国内的矿物资源丰富,作为一种惰性碱性矿物,它有助于提高涂层的耐腐蚀性。精制后的长石粉具有低吸油率,这意味着在配方中允许其具有较高的添加量,而不会导致涂料黏度增加过高^[4]。据文献调研,长石粉在环氧富锌涂料中使用的相关报道很少。为充分利用其在价格方面的优势,以及其可以提供屏障保护的片层结构,本文选取具有较低吸油量的长石粉(26 g/100 g)作为环氧富锌涂料中的另一种辅助颜填料,进行一系列性能的研究。

在最终形成的固态连续涂膜中,树脂基和颜填料通常占据比较大的比例,对被涂物起到重要的保护作用。特定将最终干涂膜中的总颜填料与树脂基料的比例定义为“颜基比”。它对应于干燥涂层中的黏合剂与填充颜料颗粒之间的润湿状态。如果涂膜中漆基过量,漆基可以完全润湿颜填料。反之,涂膜中漆基量少,不足以润湿颜填料。随着颜基比的增加,颜填料颗粒趋向于不完全被漆基树脂润湿的状态^[5-7]。对于环氧富锌涂料,一方面,倾向于涂料中锌颗粒之间、锌与铁之间的充分接触增强涂膜导电性,从而有利于阴极保护。另一方面,大量的填料颗粒会导致涂层的孔隙率较高,涂膜的内聚力减小,从而导致涂层的屏蔽效果较差^[8-10]。因此,探究颜基比在环氧富锌涂料中对性能的影响显得极其重要。

理论上最理想的状态为配方中的树脂基对填料锌粉以及长石粉颗粒恰好完全包覆,然而实际应用中往往因为不同项目的要求而对环氧富锌涂料本身设计的侧重点会有所不同。如相较于工业环境,海洋环境对涂层耐盐雾性能的需求可能更为苛刻;在一些对防腐性能要求相对宽松的大气应用环境下,则可能较为侧重于性价比,而合理的颜基比可以在性能和成本之间找到最佳的平衡点。因此通过研究颜基比对环氧富锌涂料性能的影响,作为参考,研究人员可以了解其内在变化规律,从而在面对实际应用需求中,能够快速准确地调整涂料配方,以实现涂层性能的全面优化。如通过调整合理的颜基比达到特定的固体含量要求,抑或达到特定要求的密度值、防腐性能等,针对实际应用需求定制合适的环氧富锌涂层配方。

本研究在控制环氧富锌底漆不挥发物中锌粉含量为80%的基础上,通过调整长石粉的含量以及相应地减少树脂基的含量,设计分析了4种不同临界状态附近的颜基比(1.6、1.7、1.8和2.0)对环氧富锌底漆的附着力、电化学性能、耐盐雾性能、耐湿热性能以及连续冷凝的影响,并研究了其变化规律。

1 实验部分

1.1 实验原料及设备

环氧树脂,KUKDO;长石粉,SIBELCO;二甲苯、乙二醇醚,工业级;锌粉、助剂、胺固化剂,市售;环氧中间漆、聚氨酯面漆,佐敦。

高速分散机、高压无气喷涂泵、拉开法附着力测试仪、盐雾试验箱、冷凝结露箱、喷砂钢板Sa 2.5。

1.2 不同颜基比涂料配方的制备

环氧富锌底漆A组分基础配方如表1所示。

表1 环氧富锌底漆A组分基础配方
Table 1 Basic Formula of Epoxy Zinc-rich Primer Component A

原料	w/%
环氧树脂	5~10
防沉剂	1~5
分散剂	0.1~0.5
长石粉	5~10
锌粉	65~80
溶剂	5~10
合计	100

制备工艺流程:容器中称取环氧树脂与一定量的二甲苯和乙二醇醚低速分散。在搅拌状态下连续加入助剂与填料,加料完成后,高速分散15 min至涂料分散均匀。分散结束后,降低搅拌速度并加入剩余的溶剂调节黏度即可。将制备好的A组分和B组分固化剂按照比例混合均匀即可后续测试。

其中,控制锌粉和长石粉的添加量,设计4种不同颜基比(1.6、1.7、1.8、2.0)的涂料,制备流程相同。

1.3 测试样板的制备

测试基材为喷砂处理钢板,采用高压无气喷涂泵进行施工,喷涂单道富锌底漆干膜厚约 (100 ± 10) μm 。配套性测试样板底涂膜厚为 (70 ± 10) μm ,总膜厚约 (260 ± 10) μm 。所有用于测试的样板在喷涂最后一道涂层后在23 °C、相对湿度50% $\pm$ 5%的恒温室中养护10 d,对需要长期测试的样板边缘进行封边或相应的保护处理。

1.4 性能测试方法

对制备的样品以及样板进行一系列的测试,包括密度、黏度、质量固含量、涂层早期吸水性、附着力、冷凝、耐盐雾以及电化学测试等,探究了颜基比对上述基本性能以及防腐性能的影响,详细测试方法如下。

样品黏度测试参照标准NS-EN ISO 2884-1:2006,非挥发组分质量固含量测试参照标准GB/T 1725—

2007《色漆、清漆和塑料 不挥发物含量的测定》^[11], 涂层拉开法附着力测试参照标准GB/T 5210—2006《色漆和清漆 拉开法附着力试验》^[12], 耐冷凝试验测试参照标准GB/T 13893.2—2019《色漆和清漆 耐湿性的测定 第2部分: 冷凝(在带有加热水槽的试验箱内暴露)》^[13], 耐中性盐雾试验测试参照标准GB/T 1771—2007《色漆和清漆 耐中性盐雾性能的测定》^[14], 耐湿热试验测试参照标准GB/T 1740—2007《漆膜耐湿热测定法》^[15], 达到规定测试时间后取出, 冲洗干净后室温晾干, 根据标准GB/T 1766—2008《色漆和清漆 涂层老化的评级方法》^[16]对测试样品进行起泡、生锈、开裂等程度的评级。

关于涂层早期吸水性测试, 参考NORSOK标准, 优化实验测试步骤, 类比应用于环氧富锌涂层早期吸水性评估。测试的涂膜在标准条件下干燥24 h后浸泡在去离子水中, 记录浸泡一定时间后的湿膜质量并与浸泡前干膜质量进行对比, 计算涂层吸水率。计算公式如式(1)所示。

$$\text{吸水率: } X\% = [(W_{\text{WC}} - W_{\text{DC}}) / W_{\text{DC}}] \times 100\% \quad (1)$$

其中, W_{DC} ——吸水前的干膜质量;

W_{WC} ——吸水后的涂膜质量。

2 结果与讨论

2.1 不同颜基比对涂料基本性能的影响

考虑到填料总的添加量不同, 测试了4种配方样品的黏度, 结果显示黏度数据差异不明显(见表2), 也证实了本研究在配方中引入的具有低吸油率的长石粉, 即使其添加量增加, 在一定范围也不会导致涂料黏度变化太大。另外, 涂料的成本也是设计配方过程中非常关注的一点, 性能优异且性价比高的往往是大众所热衷于追求的。经计算, 上述4种配方的成本随着颜基比的增加而有所降低。

表2 4种不同配方样品的黏度测试

Table 2 Viscosity Tests for Four Different Formula Samples

配方编号	1.6 coating	1.7 coating	1.8 coating	2.0 coating
颜基比	1.6	1.7	1.8	2.0
黏度/(mPa·s)	201	206	209	219

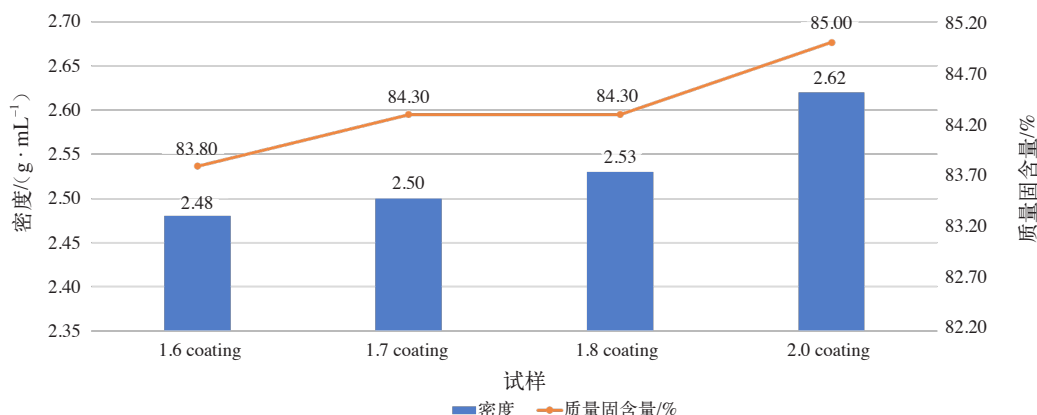


图1 不同颜基比值对环氧富锌底漆密度和质量固含量的影响

Fig. 1 Effects of Different Pigment/Filler to Binder Ratios on Density and Mass Solid Content of Epoxy Zinc-rich Primer

测试了4种配方样品的密度和质量固含量。由图1结果可以看到, 随着涂料中颜基比的增加, 密度和质量固含量总体均呈现出增加的趋势。即保持其他参数一致的情况下, 颜基比增大, 意味着配方中颜填料的添加量增加。在此配方体系中, 主要颜填料锌粉的密度远大于树脂基的密度, 从而涂料密度随着颜基比增大而增加, 涂膜中固体分的质量占比相应地也越大。

2.2 不同颜基比对涂膜早期吸水性的影响

为探究不同颜基比对涂膜结构的影响, 如涂膜的致密性或孔隙率的相对大小, 对环氧富锌涂层进行早期吸水率测试。

测试的涂膜在干燥24 h后浸泡在去离子水中, 浸泡48 h及96 h后吸水率的结果如图2所示。可以发现在浸泡相同时间后, 随着颜基比的增加, 4种测试涂层的吸水率逐渐增大, 意味着涂层的阻隔性能减弱, 尤其96 h后颜基比为2.0的涂层吸水率约为1.6颜基比涂层的7.8倍。可能归因于涂膜中的颜填料不能被树脂基充分润湿, 孔隙率随着颜基比的增加而有所增大, 吸水性增强。测试结果发现同一涂层在水中浸泡48 h和96 h后的吸水率变化不明显, 意味着4组测试涂层的早期吸水性是稳定的。在浸泡一定时间后涂层中的吸水量达到饱和状态, 不再继续增加, 从而具备长期防

腐测试的潜力。

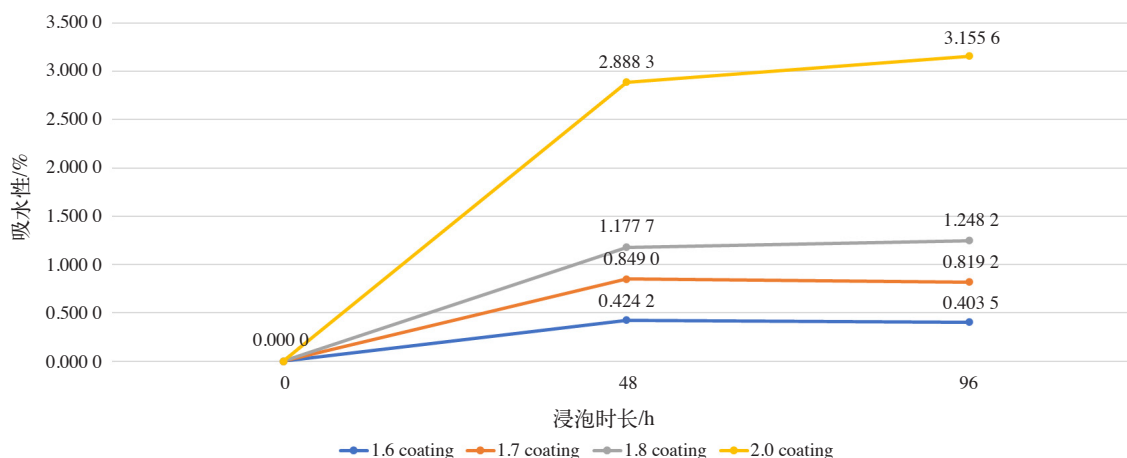
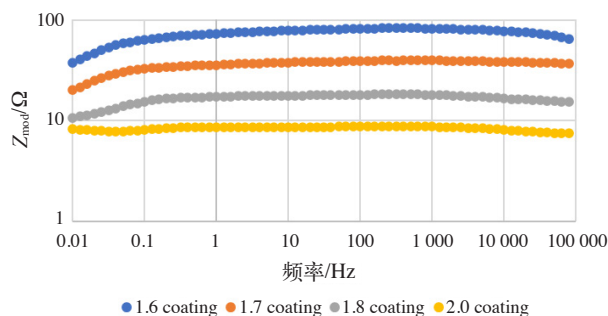


图2 不同颜基比值对涂膜早期吸水性的影响

Fig. 2 Effects of Different Pigment/Filler to Binder Ratios on Early Water Absorption of Coatings Film

2.3 不同颜基比涂层的电化学研究

为评估4种不同颜基比对富锌涂层性能的影响,采用电化学测试分析了上述4种配方样板在3.5%NaCl溶液中浸泡时阻抗的区别,结果如图3所示。Bode图中低频阻抗模量($Z_{0.01\text{ Hz}}$)通常用于评估涂层耐腐蚀性的指标。可以看到,涂层阻抗值表现出 $Z_{1.6\text{ coating}} > Z_{1.7\text{ coating}} > Z_{1.8\text{ coating}} > Z_{2.0\text{ coating}}$,其中1.6颜基比的涂层的阻抗值高于2.0颜基比涂层的阻抗值将近10倍。意味着颜填料含量越多,涂层的阻隔保护性能越弱,从而阻抗值相对比较小^[17]。与上述涂膜吸水性测试结果一致。



Bode图

图3 4种不同配方涂层在3.5%氯化钠溶液中的电化学测试

Fig. 3 Electrochemical Test Results of Coatings of Four Different Formulas Immersed in 3.5% NaCl Solution

2.4 不同颜基比对涂层防腐性能的影响

附着力是指涂膜与被涂物表面之间或涂层之间相互结合的能力,附着力好的涂膜经久耐用,具备使用要求的性能。因此附着力对涂层的防腐性能的评估起着至关重要的作用。基于GB/T 5210标准测试涂层拉开法附着力。由图4和图5(a)测试结果可以看到,随着颜基比的增大,单涂层附着力逐渐降低,这符合附

着力变化规律。颜基比增大,意味着配方中颜填料添加量增加,黏合剂的占比降低,从而黏合剂对颜填料的润湿性降低,导致黏结强度下降,从而表现出附着力数值的减小。

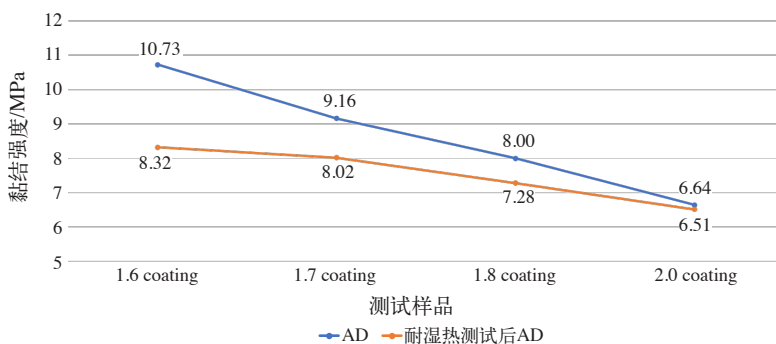


图4 不同颜基比对单涂层耐湿热性能的影响

Fig. 4 Effects of Different Pigment/Filler to Binder Ratios on Heat and Humidity Resistance of Single Coatings Layer

1 000 h耐湿热测试后,图5(b)结果显示涂层表面无起泡、无生锈、无开裂、无脱落。由图4可以清晰地看到,单道涂层附着力依然随着颜基比的增大呈现下降趋势,与测试前表现一致。且总体附着力较测试前减弱,这是由于经过1 000 h耐湿热测试后,涂层中的锌

粉发生阴极保护作用被部分消耗,涂层中产生较多的锌腐蚀产物,意味着此时涂膜涂层中的固体粉料的含量较测试前增加^[18-19],从而导致黏结强度总体下降,测试附着力数值较测试前减小。

环氧富锌底漆一般是作为防锈底漆与中间漆及

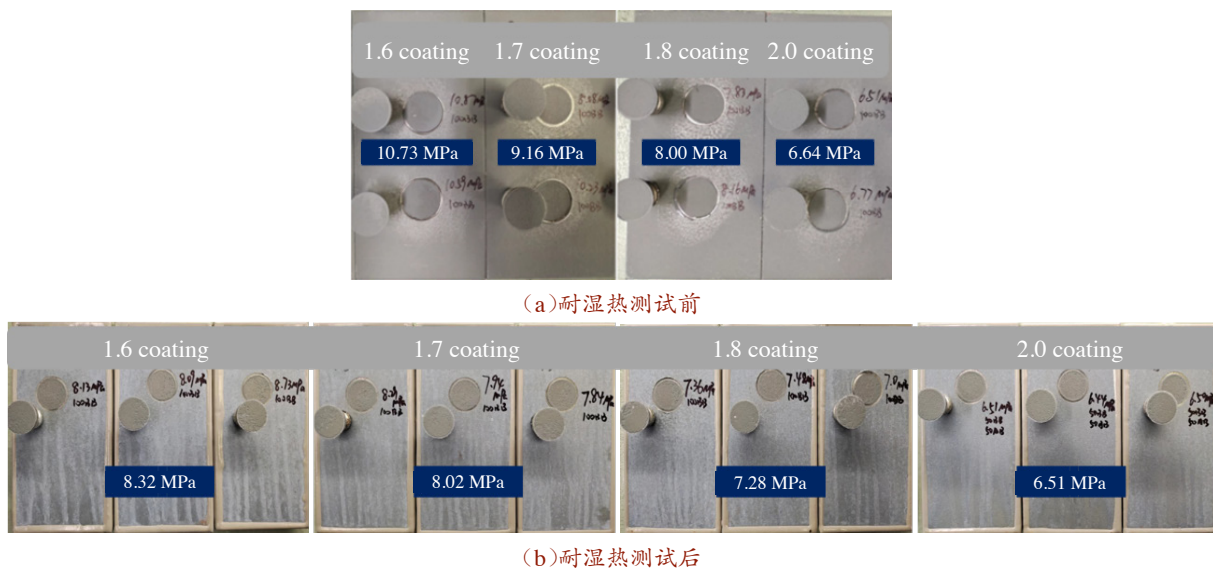


图5 不同配方样板耐湿热测试前后的照片

Fig. 5 Photos of Sample Boards of Different Formulas before and after the Heat and Humidity Resistance Test

面漆配套使用,它主要依靠锌粉的阴极保护机理提供防锈作用。为达到ISO 12944标准中规定的配套体系测试的要求,本工作研究了以上几种富锌涂料搭配佐敦环氧中间漆以及聚氨酯面漆的配套三涂层,并按照标准进行防腐测试。防腐测试前附着力如图6中蓝色曲线和蓝色柱状图所示,黄色曲线和黄色柱状图为720 h冷凝测试后的附着力结果。可以看到在颜基比

小于等于1.8时,附着力值变化不明显(蓝色曲线),但断裂层随着颜基比的增大更加容易出现在富锌底层内断裂,从0依次增加到约10%和50%,再次验证了高含量的填料导致富锌涂层的内聚力降低。尤其当颜基比增大到2.0时,出现了完全的富锌底层断裂面,并且黏结强度显示最低,附着力数值约8.02 MPa。测试样板照片如图7(a)所示。

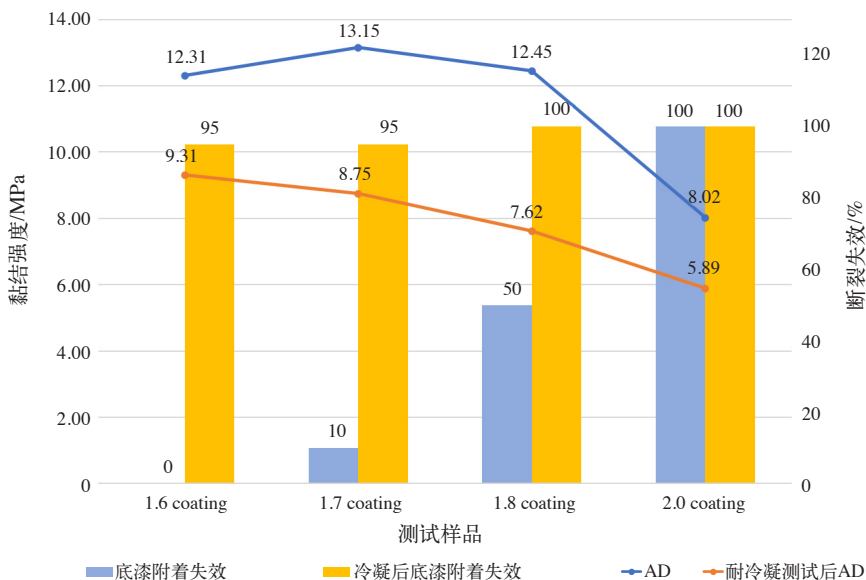


图6 不同颜基比值对配套涂层耐冷凝测试的影响

Fig. 6 Effects of Different Pigment/Filler to Binder Ratios on Condensation Resistance Test Results of Supporting Coatings

720 h冷凝实验测试后,图7(b)结果显示涂层表面无起泡、无生锈、无开裂、无脱落。附着力断裂面一致出现在富锌底漆涂层,且附着力数值总体较测试前弱。意味着涂层中的锌粉发生了阴极保护作用被部分消耗,锌腐蚀产物增加,从而导致锌涂层本身黏结强度

度进一步下降,且更加容易发生富锌涂层内部黏结失效。冷凝后的附着力随着颜基比的增大呈现下降趋势,当颜基比为2.0时,附着力达到最小值5.89 MPa。因此冷凝测试后的结果较为明显地表现出颜基比对防腐测试结果的影响。

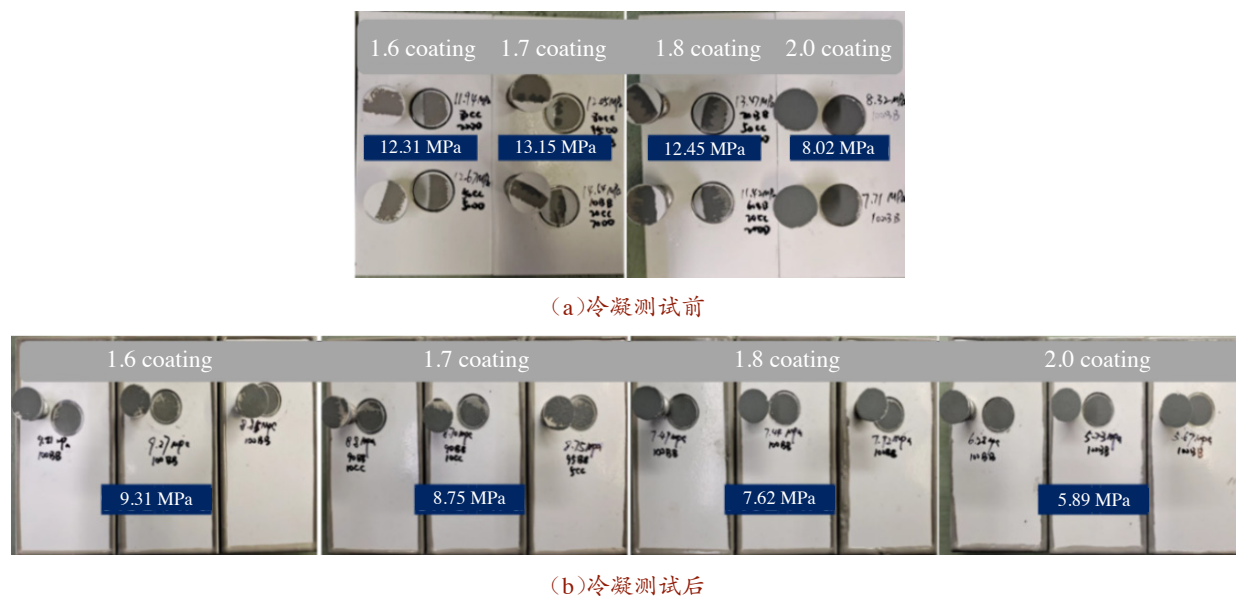


图7 不同配方样板冷凝测试前后的照片

Fig. 7 Photos of Sample Boards of Different Formulas before and after the Condensation Test

图8和图9为1 440 h耐盐雾测试后的结果,可以看到涂层表面无起泡、无生锈、无开裂、无脱落。对比防腐测试前附着力结果(图6蓝色曲线)可以发现,附着力数值总体较测试前弱。并且可以看到,随着颜基比的增大,配套系统测试盐雾后,附着力逐渐降低,与先前配套涂层冷凝测试结果一致。划线处腐蚀蔓延平均值在允许误差范围内变化不明显。可能的原因是,随

着颜基比增大,板面涂膜的致密性降低,从而附着力测试结果变化趋势明显。但对于涂膜划痕破损处的腐蚀蔓延,它主要依靠锌粉的阴极保护机理提供防锈作用。由于此次研究的配方中均含有80%的锌粉,涂膜足以提供较强的阴极保护作用,从而该研究范围内的颜基比对划痕处腐蚀蔓延影响不明显。

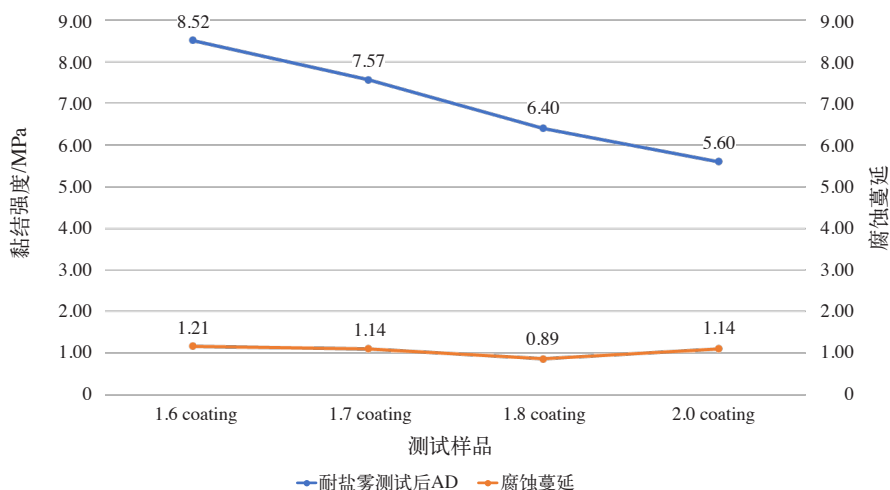


图8 不同颜基比值对配套涂层耐盐雾测试的影响

Fig. 8 Effects of Different Pigment/Filler to Binder Ratios on Salt Spray Test Results of Supporting Coatings

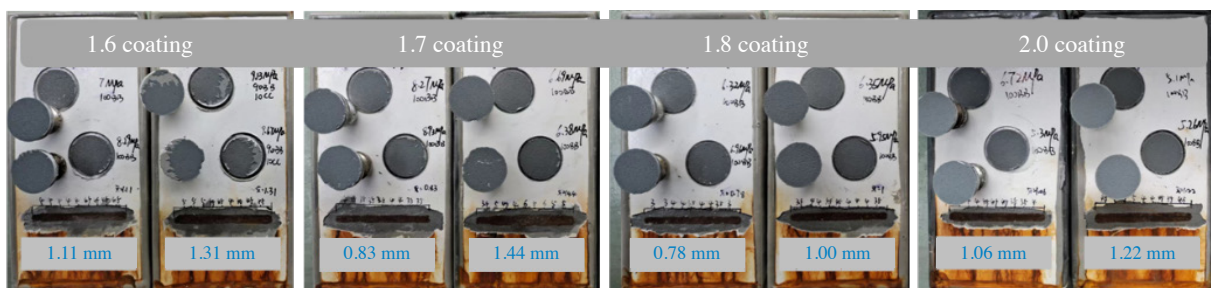


图9 不同配方样板盐雾测试的照片

Fig. 9 Photos of Sample Boards of Different Formulas after the Salt Spray Test

3 结 语

(1)以上实验表明:本工作构建的以环氧树脂为涂层基体,以80%锌粉和长石粉为颜填料的涂层中,随着颜基比的值从1.6增加到2.0,对于单道富锌涂层以及搭配佐敦的中间漆和面漆三涂层体系,防腐测试前以及防腐测试后涂层的附着力总体呈现出下降趋势,意味着涂层致密性降低,从而涂层的内聚力呈现出逐渐减弱的趋势。电化学测试以及涂膜早期吸水性结果也验证了以上结论。

(2)实验结果显示,防腐测试后的附着力较防腐测试之前整体呈现出下降的趋势,意味着涂层中的锌粉发生了阴极保护作用被部分消耗,锌腐蚀产物增加,相当于进一步增加了富锌涂膜中的固体填料,从而锌涂层自身黏结强度较测试前下降,且更加容易发生富锌涂层内部黏结失效。

(3)综合本研究结果发现,当配方中的树脂基对填料锌粉以及长石粉处于恰好润湿的临界状态附近,随着颜基比的增加,涂料配方成本有所降低,但涂层的防护性能逐渐减小。因此从环氧富锌底漆应具备良好的防锈性能以及追求性价比的角度考虑,颜基比建议不高于2.0,以确保防腐后仍具有优异的附着力(不低于5 MPa)。

本研究主要探讨了80%锌粉含量的环氧富锌体系中颜基比对涂料基本性能以及涂膜防腐性能的影响,对在环氧富锌相关方案的设计方面有着重要的数据理论支撑。未来对于颜基比在其他锌粉含量(如65%等)的环氧富锌平台中产生的影响,还需要进一步细致的研究。进而通过综合对比不同颜基比值下环氧富锌涂料的各项性能,研究者们可以深入了解其变化规律,迅速定位设计并筛选出满足市场需求的最优配方。

参考文献

[1] HUSSAIN A K, SEETHARAMAIAH N, PICHUMANI M, et al. Research Progress in Organic Zinc Rich Primer

Coatings for Cathodic Protection of Metals—A Comprehensive Review[J]. Progress in Organic Coatings,2021,153:106040

[2] JAGTAP R N, PATIL P P, HASSAN S Z. Effect of Zinc Oxide in Combating Corrosion in Zinc-rich Primer[J]. Progress in Organic Coatings,2008,63(4):389-394

[3] PERERA DAN Y. Effect of Pigmentation on Organic Coating Characteristics[J]. Progress in Organic Coatings, 2004,50(4):247-262

[4] DAVOODI M, GHASEMI E, RAMEZANZADEH B, et al. Designing a Zinc-encapsulated Feldspar as a Unique Rock-forming Tectosilicate Nanocontainer in the Epoxy Coating; Improving the Robust Barrier and Self-healing Anti-corrosion Properties[J]. Construction and Building Materials,2020,243:118215

[5] 林喆.PVC&CPVC在涂料配方设计中的应用[J].中国涂料,2005,20(3):16-18

[6] GOWRI S, BALAKRISHNAN K. The Effect of the PVC/CPVC Ratio on the Corrosion Resistance Properties of Organic Coatings[J]. Progress in Organic Coatings,1994,23(4):363-377

[7] RODRIGUEZ M T, GRACENEA J J, KUDAMA A H, et al. The Influence of Pigment Volume Concentration (PVC) on the Properties of An Epoxy Coating Part I. Thermal and Mechanical Properties[J]. Progress in Organic Coatings,2004,50(1):62-67

[8] MA Q, WANG L D, SUN W, et al. Effect of Chemical Conversion Induced by Self-corrosion of Zinc Powders on Enhancing Corrosion Protection Performance of Zinc-Rich Coatings[J]. Corrosion Science,2022,194:109942

[9] KALEDOVÁ A, VESELÝ D, KOHL M, et al. Anticorrosion Efficiency of Zinc-filled Epoxy Coatings Containing Conducting Polymers and Pigments[J]. Progress in Organic Coatings,2015,78:1-20

- [10] GERGELY A, PFEIFER É, BERTÓTI I, et al. Corrosion Protection of Cold-rolled Steel by Zinc-rich Epoxy Paint Coatings Loaded with Nano-size Alumina Supported Polypyrrole[J]. Progress in Organic Coatings, 2011, 53(11): 3 486-3 499
- [11] GB/T 1725—2007,色漆、清漆和塑料 不挥发物含量的测定[S]
- [12] GB/T 5210—2006,色漆和清漆 拉开法附着力试验[S]
- [13] GB/T 13893.2—2019,色漆和清漆 耐湿性的测定 第2部分: 冷凝(在带有加热水槽的试验箱内暴露)[S]
- [14] GB/T 1771—2007,色漆和清漆 耐中性盐雾性能的测定[S]
- [15] GB/T 1740—2007,漆膜耐湿热测定法[S]
- [16] GB/T 1766—2008,色漆和清漆 涂层老化的评级方法[S]
- [17] GUAN J Q, DU X S. Improving the Anti-corrosive Performance of Epoxy/Zinc Composite Coatings with N-Doped 3D Reduced Graphene Oxide[J]. Progress in Organic Coatings, 2024, 186: 107959
- [18] GE T H, ZHAO W J, WU X D, et al. Incorporation of Electroconductive Carbon Fibers to Achieve Enhanced Anti-corrosion Performance of Zinc Rich Coatings[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 567: 113-125
- [19] NADERI R, ATTAR M M. Electrochemical Study of Protective Behavior of Organic Coating Pigmented with Zinc Aluminum Polyphosphate as A Modified Zinc Phosphate at Different Pigment Volume Concentrations[J]. Progress in Organic Coatings, 2009, 66(3): 314-320

中国涂料
CHINA COATINGS

(上接第47页)

(2)通过合理选择快干的亲水性与慢干的疏水性成膜助剂搭配,能够很好平衡涂膜的成膜效果及涂膜的干燥速度等性能,从而提升涂膜快速热叠压抗黏连效果。

(3)通过选用有机高密度蜡乳液与小分子有机硅助剂复配的方式作为快干抗黏连水性单组分清底漆的抗黏助剂材料,能够有效提升对涂膜快速热叠压抗黏性能,且不降低涂膜的透明性和重涂附着力性能。这是因为涂膜在干燥过程中,蜡乳液以及小分子有机硅助剂能够快速迁移到涂膜表面,使涂膜具有较低的表面张力,增加涂膜表面平滑性^[2],形成隔离,起到良好的抗黏效果。

(4)通过材料的筛选,综合配制的快干抗黏连水性单组分清底漆产品在家具厂应用能够满足现场快速干燥、快速叠压的要求,不影响涂膜的打磨性、抗黏连性能,极大提高了工厂的生产效率以及涂料水性化的可实施性。

参考文献

- [1] 许伟东,杨泽生.水性双组分高耐烫全亚清面漆的制备与配方研究[J].中国涂料,2023,38(8):8-13
- [2] 白云兵.高抗回黏性水性木制玩具漆的研制[J].上海涂料,2013,51(2):6-10

中国涂料
CHINA COATINGS

建筑外墙抗紫外罩面清漆的研制

周春雷, 叶志, 谭振华, 张淑来, 许建明, 李仕森

(北新嘉宝莉涂料集团股份有限公司, 广东省环境友好涂料重点实验室, 广东江门 529085)

摘要: 开发一款具有耐老化性能的罩面清漆, 不仅可以起到屏蔽紫外线的功效, 而且方便施工, 具有极佳的便捷性与适用性。实验结果表明, 实验开发的罩面清漆具有优异的耐老化性能, 涂层整体抗老化性能的明显提升, 紫外吸收光谱表明, UV-7751W相较于DW-123(N)在紫外波段有更宽泛的响应区间, 表现出更良好的抗紫外老化性能, 且复配紫外光吸收剂性能更优, 其他基础涂膜性能如耐沾污性(<10%)和耐洗刷性(>10 000次)远超标准, 这对于长久地保持建筑物清洁自然, 延长建筑物的翻新周期, 节约自然资源至关重要, 符合新时代的发展要求。

关键词: 氟碳乳液; 纯丙乳胶; 受阻胺光稳定剂; 紫外吸收剂; 抗紫外外墙罩面清漆

中图分类号: TQ630.7

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2024)06-0062-09

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2024.06.011

Development of UV-resistant Topcoat for External Walls of Buildings

ZHOU Chun-lei, YE Zhi, TAN Zhen-hua, ZHANG Shu-lai, XU Jian-ming, LI Shi-sen

(BNBM Carpoly Coatings Group Co., Ltd., Guangdong Provincial Key Laboratory of Environmentally Friendly Coatings, Jiangmen 529085, Guangdong, China)

Abstract: An anti-ageing topcoat was developed, not only shielding UV radiation but also facilitating application, offering superior efficiency and versatility. Experimental results demonstrate that the topcoat developed exhibits excellent ageing resistance, with significantly improved overall ageing resistance. The UV absorption spectrum shows that UV-7751W displays a broader response range in the UV spectrum compared with DW-123 (N), indicating superior UV ageing resistance. Additionally, if mixed with UV absorber, it exhibits better performance, while other fundamental coatings properties such as stain resistance (<10%) and scrub resistance (>10 000 cycles) far exceed industry standards. This is essential for maintaining buildings' cleanliness and natural appearance over the long term, extending the renovation cycle of buildings, and conserving natural resources, thus aligning with the requirements of the new era.

Key words: fluorocarbon emulsion, pure acrylic latex, hindered amine light stabilizer, UV absorber, UV-resistant topcoat for external walls

0 前言

紫外光为波长小于380 nm的短波电磁波, 具有较高的能量, 尽管其在太阳光中占比较小, 却是导致材料光老化的最主要原因。

对于紫外光的防护关乎环境安全、资源节约与人

体健康。目前, 抗紫外涂料已经广泛应用于建筑玻璃及汽车玻璃领域, 而同样面临严峻老化环境的建筑外墙, 其对于抗老化性能的要求长久以来似乎被忽视了: 外墙光老化不仅会导致涂层粉化开裂脱落, 还会进一步引发连锁问题如耐沾污性能的下降, 造成外墙

收稿日期: 2024-05-09

作者简介: 周春雷(1996—), 男(汉族), 山东泰安人。助理工程师, 硕士研究生, 主要从事功能涂料研发。

美观度劣化甚至不可修复。与此同时,建筑外墙领域仍有较大增长空间,尤其是近年来仿石涂料的引入大大提升了外墙的美观度,市场空间广阔。

增强建筑外墙抗老化性能有两种思路,首先是在面漆中引入抗紫外成分,但由于面漆成分的复杂性,考虑到可能存在的拮抗效应,对于抗老化助剂的筛选及添加有着严苛的要求,且由于面漆存在平涂、厚浆等的多样性,抗紫外助剂的添加存在诸多不便,复杂且低效。所以开发功能性罩面清漆是最经济、最环保的方式。

鉴于影响功能性抗紫外罩面清漆主要由两个因素决定,即成膜物与抗紫外添加剂。我们对于产品的开发也从这两方面依次开展。首先于成膜物即树脂乳液层面:在现有技术中,由于功能性罩面清漆对于成膜物的要求较高,现阶段单独使用某一种乳液存在功能单一、应用范围受限问题。针对此,可以进行乳液的复配以规避单配乳液的缺陷,通过使用两款耐候型乳液,在保证耐候性的同时,还可以根据喜好对光泽等做进一步的调整。其次,于抗紫外助剂层面:尽管建筑外墙罩面清漆的功能性有待发展,但从功能性抗紫外

玻璃外墙涂料及汽车涂料可以管中窥豹,目前的抗紫外涂料的发展更倾向于单独使用受阻胺光稳定剂抑或是单独使用紫外光吸收剂,但效果均不理想。通过实验验证,发现在抗紫外罩面清漆领域,针对受阻胺光稳定剂与紫外光吸收剂的复配更能保证更高的效率,保证建筑外墙罩面清漆历久弥新。

通过丰富罩面清漆的功能性,开发一款具有耐老化性能的面漆不仅可以起到屏蔽紫外光的功效,而且方便施工,比开发抗紫外面漆本身更为高效广谱,具有极佳的便捷性与适用性。实验结果验证了猜想,该罩面清漆不仅具有极佳的耐沾污性与耐洗刷特性,而且附加了抗紫外这一属性,该罩面清漆的开发对于长久地保持建筑物清洁自然,延长建筑物的翻新周期,节约自然资源至关重要,符合新时代的发展要求。对于建筑外墙的种类拓展与市场推广或起到一定推动作用。

1 实验部分

1.1 实验主要原料(见表1)

1.2 罩面清漆参考配方(见表2)

表1 实验用主要原材料
Table 1 Main Raw Materials Used in the Experiment

原材料	规格、型号	生产厂家
国际标准灰	工业级	上海建筑科学研究院(集团)股份有限公司
光稳定剂123-DW(N)	工业级	德国巴斯夫化工公司
受阻胺光稳定剂UV-7751W	工业级	天津利安隆新材料股份有限公司
紫外光吸收剂UV-7740W	工业级	天津利安隆新材料股份有限公司
刚性氟碳乳液DF-01L	工业级	华谊三爱富有限公司
弹性氟碳乳液WF-TFT1010	工业级	万博新材料科技(南通)有限公司
纯丙乳胶RS-8626	工业级	广州巴德富有限公司
无石棉纤维水泥板	70 mm×150 mm	广州标格达实验室仪器有限公司
润湿剂TEGO WET 270	工业级	赢创特种化学有限公司
成膜助剂Wat醇酯十二	工业级	固本化学有限公司
防冻剂ED014	工业级	郑州裕合化工产品有限公司
消泡剂Defoamer F210	工业级	华昌化学有限公司
增稠剂TT935	工业级	陶氏化学有限公司
防霉剂EG-CLF	工业级	托尔化学有限公司
防霉剂MBS 5050	工业级	托尔化学有限公司

1.3 本实验主要性能测试方法

1.3.1 光 泽

光泽主要参照标准为GB/T 9754—2007,选用符合标准的光泽度仪器,在适宜的温湿度环境下,测得3个角度的光泽。

1.3.2 耐水白性

于玻璃板上,使用150 μm的湿膜制备器,制备涂

膜,并置于恒温房养护7 d,待涂膜养护完成后,在适宜的温湿度环境下,将涂膜的一半置于三级水中浸泡24 h,浸泡完成后,取出玻璃板,观察浸水区域于未浸水区域的发白差异。

1.3.3 耐洗刷性

耐洗刷性主要参照标准为GB/T 9755—2014。使用2.5 g/L的正十二烷基苯磺酸钠的水溶液,水是符合

表2 罩面清漆参考配方
Table 2 Reference Formula of Topcoat

投料	规格牌号	w/%
去离子水	自制	40~45
氟碳乳液	DF-01L	10~20
丙烯酸乳胶	Archso18087	20~40
有机胺助剂	2-氨基-2-甲基-1-丙醇	0.05~0.15
增稠剂	TT615	0.5~1
消泡剂	A-10	0.05~0.15
防腐剂	ROCIMA631	0.2~0.3
润湿剂	PY199	0.4~0.5
防冻剂	丙二醇	1~2
成膜助剂	醇酯十二	2.5~3.5
受阻胺光稳定剂	利安隆UV-7751W	0.3~0.4
紫外光吸收剂	利安隆UV-7740W	0.3~0.4
合计		100

GB/T 6682—2008规定的三级水。使用前将溶液静置直至所有气泡和泡沫消失。将预处理过的刷子置于实验样板的涂层面上,使刷子保持自然下垂。启动仪器,往复洗刷涂层,洗刷时以每秒钟滴加约0.04 mL的速度滴加洗刷介质,使洗刷面保持润湿。

1.3.4 耐人工气候老化性

耐人工气候老化性主要参照标准为GB/T 23987,

用UVA(340)灯作为光源,将试板置于实验条件能满足黑板温度为(60±3)℃、辐照度为0.68 W/m²、干相(无凝露)的荧光紫外老化机中,全过程保持连续光照168 h。实验结束后取出,与未经光照的试板对照,用色差仪测定颜色变化(ΔE)。

1.3.5 铅笔硬度

铅笔硬度主要参照标准GB/T 6739,用特殊机械削笔刀将每支铅笔的一端削去5~6 mm的木头,使铅笔芯呈原始、未划伤、光滑的圆柱形状态。垂直握住铅笔,与砂纸保持90°在砂纸上前后移动铅笔,把铅笔芯端口磨平。将铅笔插入实验仪器中并用夹具将其固定,使仪器保持水平,铅笔的端口放在涂膜表面上。当铅笔的端口刚接触到涂膜后立即朝远离操作者的方向,以缓慢均匀的速度推动铅笔,推动足够长的距离以便进行目视判断。

1.3.6 附着力

附着力主要参照标准GB/T 9286—1998,采用划格法,待涂膜制备完成后,用均匀的切割速率在涂层上形成规定的切割网格,随后用手指把胶带在网格区上方的部位压平,透过胶带看到的涂层颜色全面接触是有效的显示,在贴上胶带5 min内,拿住胶带悬空的一端,并在尽可能接近60°的角度,在0.5~1.0 s内平稳地撕离胶带。

1.4 实验仪器(见表3)

表3 实验仪器
Table 3 Experimental Instruments

仪器类型	规格型号	生产厂家
建筑涂料耐洗刷仪	BGD-526	标格达精密仪器(广州)有限公司
涂层耐沾污性冲洗测试仪	BGD-588	广州标格达实验室仪器用品有限公司
紫外-可见分光光度计	SPECORD 200 PLUS	德国耶拿分析仪器股份公司
反射率测定仪	C84-Ⅲ	上海现代环境工程技术股份有限公司
恒温恒湿箱	HPX-160BS-Ⅲ	上海新苗医疗器械制造有限公司
高速分散机	BGD 740/1	广州标格达实验室仪器用品有限公司
QUV紫外快速老化机	QUV/SPRAY	美国Q-lab公司
电子秤	GS4202:4 200 g/0.01 g	广州市怡华新电子仪器有限公司
湿膜制备器	SZQ-150 μm	上海现代环境工程技术股份有限公司
斯托默黏度计	STM-V	上海现代环境工程技术股份有限公司

1.5 罩面清漆及涂层的制备

1.5.1 罩面清漆的制备

容器中加入水并启动分散机,中低速分散状态下依次加入润湿剂、成膜助剂、消泡剂,随后搅拌状态下加入pH值稳定剂,随后低速分散3 min,之后加入乳

液,继续分散3 min,加入增稠剂,低速分散5 min,随后加入防霉剂及剩余水,低速搅拌10 min,过滤,出料。

1.5.2 涂层的制备

所有基于测试的涂层基材选择、样板制备及养护时间均参考标准HG/T 5065—2016。

2 结果与讨论

2.1 乳液的筛选

2.1.1 基于刚性氟碳乳液与弹性氟碳乳液的复配

为满足罩面清漆对于透光性的要求,不含粉料,因此决定涂膜性能的主要为其树脂组分,故而乳液的筛选极为必要。氟碳乳液与纯丙乳胶具有良好的耐候性,更适用于面临严苛老化条件的建筑外墙罩面清漆体系。

考虑到氟碳乳液具有优异的综合性能^[1],其作为首选乳液。实验基于刚性氟碳乳液作为测试对象,进行了初步的探究。在测试成膜特性的过程中,纯刚性

氟碳乳液由于较高的玻璃化转变温度,室温下难于成膜。而考虑到后续对于膜材料的制备及测试需求,对于成膜性能具有一定要求。基于此,选择在刚性氟碳乳液中引入弹性氟碳乳液,以内生的方式降低复配氟碳乳液的玻璃化转变温度,避免引入过多可能降低涂膜性能的成膜助剂且引入挥发性有机化合物(VOC),是最为可行的方式^[2]。基于此点考虑,实验设计了系列的刚性与弹性氟碳乳液的复配比例,测试了不同复配乳液的基础性能并制备了相应的样漆及测试样板,以测试其性能是否达到预期,见表4~表6。

表4 基础涂膜性能
Table 4 Basic Coatings Film Properties

复配方案	1	2	3	4	5	6
m(刚性氟碳乳液): m(弹性氟碳乳液)	全部为刚性氟碳乳液	80 : 20	60 : 40	40 : 60	20 : 80	全部为弹性氟碳乳液
固含量/%	24.79	24.87	24.89	24.97	26.15	25.51
黏度/KU	60.9	52.4	50	50.3	67.9	75.4
pH值(25℃)	8.19	8.17	8.3	8.3	8.23	7.92
光泽(60°)/%	78.94	79.46	75.98	66.16	75.64	62.92
铅笔硬度	2B	3B	3B	3B	4B	4B
附着力/级	0	0	0	0	0	0

表5 不同复配比例氟碳乳液的耐沾污性及耐洗刷性
Table 5 Stain Resistance and Scrub Resistance of Fluorocarbon Emulsions with Different Mixing Ratios

复配方案	1	2	3	4	5	6
耐沾污性/%	26.6	17.5	21.1	17.9	25.7	28.6
耐洗刷性(5 000次)	通过	通过	未通过	未通过	未通过	未通过

表6 不同复配比例氟碳乳液的耐水白性能
Table 6 Water-whitening Resistance of Fluorocarbon Emulsions with Different Mixing Ratios

复配方案	1	2	3	4	5	6
耐水白性(2 h)	未见明显异常	中等发白	明显发白,轻微起泡	明显发白,轻微起泡	严重起泡及发白	严重起泡发白
耐水白性(24 h)	未见明显异常	严重水白	严重水白	严重水白,大量鼓包	涂膜完全脱落	涂膜完全脱落
备注	—	不可恢复	不可恢复	不可恢复	不可恢复	不可恢复

如表4所示,尽管不同复配乳液的附着力均属优秀,但涂膜硬度整体偏软。且如表5、表6所示,系列复配比例均难以满足HG/T 5065—2016要求的耐洗刷性能及耐沾污性能,且不耐水白,从而极大限制了其应用。从理论上讲,涂膜的耐沾污性与其亲疏水特性存在一定的关联,张人韬等的研究表明,静水接触角小于90°时,其耐沾污性随着疏水性的增加而增加;而当静水接触角大于90°时,其耐沾污性随着疏水性的增加而降低^[3]。不同复配比例涂膜水接触角的测试结果

表明,刚性弹性涂膜的静水接触角远大于90°,且随着弹性乳液的引入,其水接触角有减小的趋势,但仍远大于90°。与此同时,随着弹性氟碳乳液的引入及复配比例的增加,涂膜的硬度越来越低并逐渐久黏不干,因而耐洗刷性能有所下降;污浊物更易沾在涂膜表面,所以整个系列呈现出较差的状态,解释了其耐沾污性较差的原因。

综上,基于氟碳乳液的复配无法满足目标的耐洗刷性及耐沾污性要求。

2.1.2 基于氟碳乳液与纯丙乳胶的复配

氟碳乳液是一种优良的成膜物,但是通过前述实验可以发现:(1)氟碳乳液受制于氟原子之间的强氢键,具有较强的内聚力,涂膜柔韧性通常不佳;(2)表面过多氟原子的存在使得涂膜尽管表面能较低,但是不耐油污,换言之,无法用水轻易冲洗干净;(3)高光型的氟碳乳液存在施工性欠佳,且不符合现代审美的缺点。通过与水性丙烯酸树脂复配,有望达到理想的涂膜效果。

基于此点考虑,如表7所示,设计了基于两种乳液不同的复配比例,并测试了相应的罩面清漆及涂膜性能。结果表明,亚光型纯丙乳胶的小比例引入便可以极大降低罩面清漆的光泽,5种复配比例的清漆的60°光泽度均小于10%,属于亚光罩面清漆。相较于高光罩面清漆,亚光罩面清漆可以提高施工的便捷性,且可以避免引入光污染,并且更符合现代审美。除此之外,60%氟碳乳液的铅笔硬度相较于其他复配方案也有所提升,同时保持了良好的附着力。

表7 氟碳乳液与纯丙乳胶复配的基础涂膜性能

Table 7 Basic Coatings Film Properties of Fluorocarbon Emulsion Mixed with Pure Acrylic Latex

复配方案	一	二	三	四	五
$m(\text{氟碳乳液}):m(\text{纯丙乳胶})$	80:20	60:40	50:50	40:60	20:80
固含量/%	15.47	20.72	20.12	19.32	15.5
黏度/KU	61.6	60.4	61.5	61.9	65.2
pH值(25℃)	8.28	7.95	8.21	8.25	8.17
光泽(60°)/%	3.9	7.64	4.98	3.84	3.52
铅笔硬度	2B	B	3B	3B	3B
附着力/级	2	0	0	0	3

令人惊喜的是,复配乳液具有极为优良的耐沾污性,5款复配清漆罩面清漆的耐沾污性均<10%,同时具有5 000次这一优良的耐洗刷性能。值得一提的是,60%氟碳复配比例的罩面清漆,其耐洗刷性达到

了10 000次,表现出高性能。如表8所示,耐水白测试结果表明,方案二的罩面清漆在经过24 h的水泡后仍保持初始的涂膜状态,具有优良的耐水白性能。氟碳与纯丙乳胶复配系列的耐沾污性及耐洗刷性见表9。

表8 氟碳乳液与纯丙乳胶复配的耐水白性能

Table 8 Water-whitening Resistance of Fluorocarbon Emulsion Mixed with Pure Acrylic Latex

复配方案	一	二	三	四	五
耐水白性(2 h)	未见明显异常	未见明显异常	明显发白	明显发白	轻微起泡及发白
耐水白性(24 h)	轻微起泡	未见明显异常	严重水白,大量起泡	严重水白,大量起泡	轻微水白,大量起泡
备注	可恢复	—	不可恢复	不可恢复	不可恢复

表9 氟碳乳液与纯丙乳胶复配系列的耐沾污性及耐洗刷性

Table 9 Stain Resistance and Scrub Resistance of Fluorocarbon Emulsion Series Mixed with Pure Acrylic Latex

复配方案	一	二	三	四	五
耐沾污性/%	8.77	9.42	9.22	8.75	5.67
耐洗刷性(5 000次)	通过	通过	通过	通过	通过

综上,耐洗刷性:60%氟碳≈50%氟碳≈40%氟碳>20%氟碳>80%氟碳;耐沾污性:20%氟碳>60%氟碳≈80%氟碳≈40%氟碳≈50%氟碳;耐水白特性:60%氟碳>80%氟碳>20%氟碳>50%氟碳>40%氟碳;同时其他基础性能表征:60%氟碳>40%氟碳>50%氟碳>20%氟碳>80%氟碳。综上,该系列复配乳

液可以满足HG/T 5065—2016的罩面清漆标准,同时优中选优, $m(\text{氟碳乳液}):m(\text{纯丙乳胶})=60:40$ 的性能更为优越,可被筛选为下一步实验用乳液。

实验验证了我们的思路。在理论与实验的双重指导下,乳液的复配可以实现有针对性的改良,真正实现“1+1>2”的效果,为行业乳液复配思路提供了很重要的借鉴意义。

2.2 抗老化助剂的筛选

乳液作为罩面清漆的基础组分,决定了涂膜的基础性能,但初始的涂膜性能会随着涂层的户外光老化逐渐劣化,因而在确定树脂后,作为抗紫外罩面清漆的关键组分,抗老化助剂是决定涂膜性能是否能够长久优秀的关键。基于不同的抗老化机理,可以大抵分为受阻胺光稳定剂及紫外光吸收剂;其中受阻胺光稳

定剂通过捕获材料中的自由基和分解氢过氧化物来降低材料中的破坏性活性成分的浓度,从而降低高分子涂层的一系列链反应速度,进而降低其光老化速度^[4];紫外光吸收剂通过强烈的吸收紫外线来降低紫外线对高分子材料的辐射强度,减缓涂层光老化的链引发反应速度,其吸收率远高于高分子材料对紫外线的吸收率^[5]。由于紫外吸收剂适合厚膜且对表层涂膜保护较少,而受阻胺光稳定剂可以捕捉涂膜表层的自由基使其免于光降解,因而我们首先制备了单独添加受阻胺光稳定剂的抗紫外罩面清漆。

2.2.1 光稳定剂的筛选

通过前期调研,筛选了两种商用水性涂料用受阻胺光稳定剂巴斯夫DW-123(N)、利安隆优配UV-7751W,其中巴斯夫的产品为 α -磺基- Ω -羟基聚(氧-1,2-乙二基)C13-14磺酸酯钠盐,而UV-7751W为利安隆所产受阻胺光稳定剂的复配产品。

基于第一步所筛选的氟碳纯丙复配乳液,并分别根据最佳建议添加量制备了含有上述两种不同光稳定剂的不同添加比例的抗紫外罩面清漆。为放大实验差异,选择不耐黄变的内墙用苯丙乳胶漆作为实验面漆,按照标准流程刷涂待测罩面清漆并养护样板,待养护完成后使用功率为 1.2 W/m^2 的UV-A灯管,对涂层进行快速老化试验,观测涂层外观是否有明显的劣化及失光、黄变现象,并分阶段记录色差值 ΔE^*_{ab} ,及黄变值 Δb 。

如表10所示,UV-7751W具有相较于DW-123(N)更优异的抗紫外性能,并且添加量为树脂质量分数2%的具有更优异的抗老化性能,老化前后的 ΔE^*_{ab} 仅有0.27,而 Δb 则仅有0.12。性能拐点的存在或许由于过多的受阻胺光稳定剂可能在涂层中形成聚集,导致自由基的吸收效率不升反降,影响了罩面清漆的抗紫外性能。

表10 不同种类及比例光稳定剂的抗辐照性能
Table 10 Anti-radiation Performance of Light Stabilizers of Different Types and Proportions

对照类别	w/%	外观	ΔE^*_{ab}	Δb
无罩面清漆	—	轻微黄变	0.54	0.46
普通罩面清漆	—	轻微黄变	0.47	0.37
UV-7751W	1	未见明显差异	0.26	0.07
	2	未见明显差异	0.27	0.12
	3	未见明显差异	0.33	0.06
DW-123 (N)	1	未见明显差异	0.45	0.16
	2	未见明显差异	0.33	0.22
	3	未见明显差异	0.44	0.27

注:测试条件:UVA 1.2 W/m^2 , 168 h。

紫外-可见吸收光谱作为一种重要的表征手段,可以反映材料在测量光谱区间的吸光度大小及吸收峰值。为了探究两者抗老化性能的差异,且在水分散状态下更能反映光稳定剂实际的存在状态,实验又分别测试了两者在稀浓度水分散状态下的紫外可见吸收光谱。如图1(a)、图1(b)所示,由于受阻胺光稳定剂在水环境中以多级分散体的状态存在,所以紫外吸收光谱呈现锯齿状,且UV-7751W在紫外区间的吸光度相较于DW-123(N)更大且吸光光谱区间更为宽泛,这从一定程度上解释了其优异的抗紫外老化性能。

同时为了验证抗紫外助剂在成膜后的分布是否均匀,实验又分别制备了含有不同对照组抗老化助剂的膜材料,并利用紫外-可见吸收光谱对膜材料进行直接透射法进行了相应的测试。如图1(c)、图1(d)所示,膜材料的吸收光谱与对应溶液态光稳定剂吻合良好,一方面印证了水性光稳定剂的良好水环境相容性,呈现分散均匀的状态,另一方面则表明助剂在涂膜中可发挥出良好的作用。

2.2.2 紫外吸收剂的复配

鉴于实现抗老化的机理不同且有明显的双步特征,紫外吸收剂在一定程度上与受阻胺光稳定剂复配或进一步优化其性能。因此,基于上一阶段筛选的2%质量分数(后同)的UV-7751W,实验又进行了下一阶段的复配。

如图2(c)、图2(d)从结构上讲,所有能够吸收紫外线的有机化合物均含有共轭体系,所不同的是三嗪类的共轭中心为三嗪环,而苯并三唑为苯并三唑环。由于三嗪类紫外光吸收剂相较于苯并三唑类吸收剂具有更佳的耐候性、化学稳定性,并且色泽较浅更适用于罩面清漆体系^[6]。实验筛选出了利安隆的UV-7740W这种三嗪类紫外吸收剂作为进一步复配实验的参照对象。基于建议添加量,分别设置了1%、2%、3%(质量分数)3组对照组。如图2(d)及表11实验结果表明,紫外吸收剂的引入使得材料的耐候性能得到了进一步的改善,复配后的色差值 ΔE^*_{ab} 与黄变值 Δb 均有明显的下降,并且当添加量为树脂质量分数的2%时性能最优, ΔE^*_{ab} 达到0.19,而 Δb 为0.05。添加量为进一步提升为3%时性能下降可能是由于聚集导致吸收峰值的移动或者宽化,对特定波长的紫外光的吸收效率降低。

2.2.3 抗紫外罩面清漆的作用机理

对于耐候性有帮助的主要为两个组分,首先是选用的耐候型乳液组分,乳液本身可以明显提升罩面清漆的耐候效果;其次筛选的水性抗紫外助剂与水环境极好的兼容性,抗紫外活性成分可以在涂膜中均匀分布,在成膜之后,活性分子与高分子链段之间的氢键

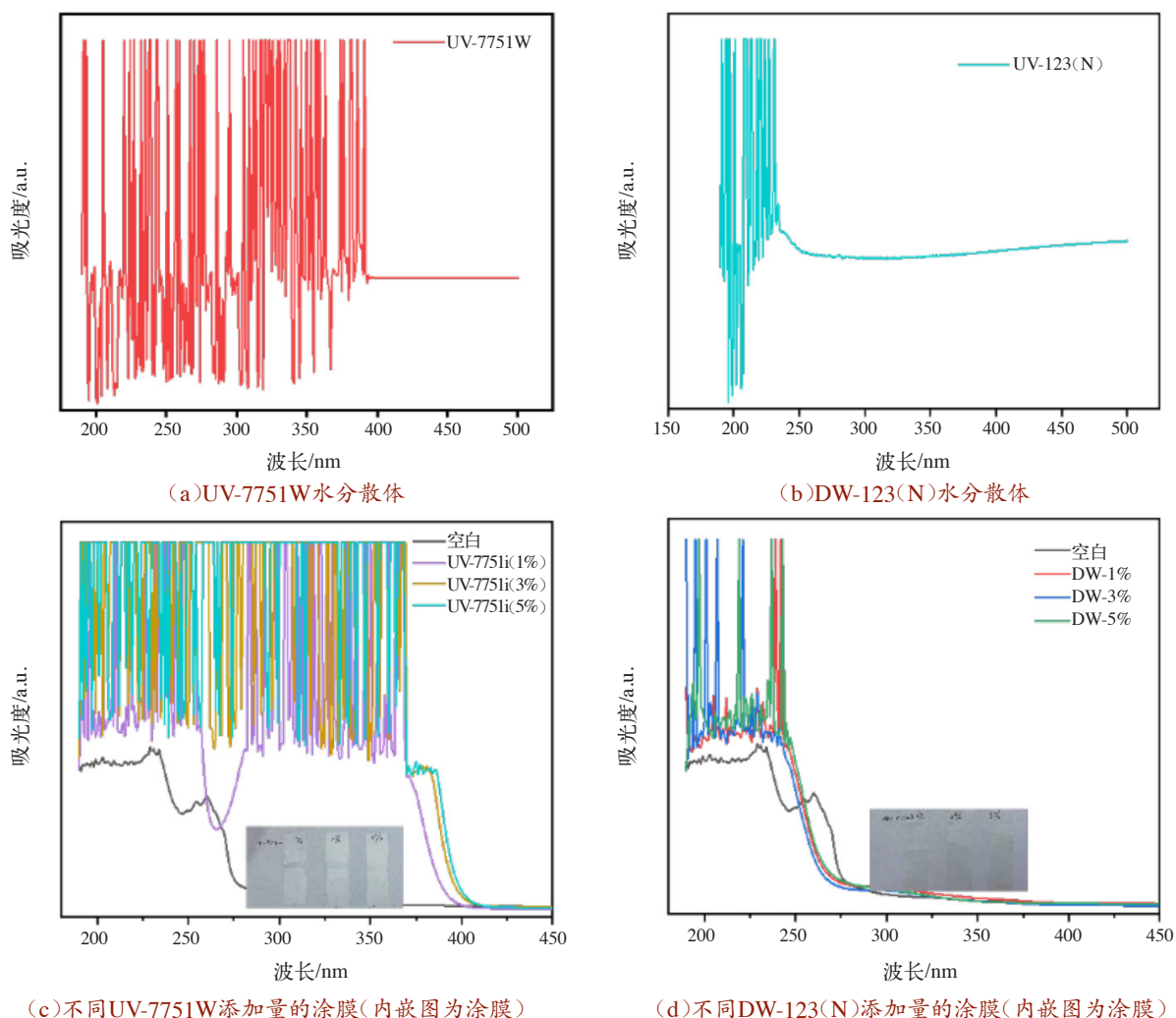


图1 不同介质中的紫外吸收光谱
Fig. 1 UV Absorption Spectra in Different Media

等相互作用又可以保证其不会从涂膜中流失,保证了其可以在涂膜中长久生效。

如图3所示,当紫外光照射到涂层上时,涂层中的高分子作为主要组分,吸收了绝大部分的紫外线,由于超耐候乳液的键能高于紫外光,使得在经历一系列紫外光的反射折射之后,大部分的紫外光的能量转化为高分子链段的热运动而不会产生键的断裂。经历上述过程,涂膜中仅留存少量的紫外光,此刻紫外光吸收剂发挥作用,将有害的紫外光通过分子内吸收作用顺利转化为无害的热量。

但同时需要注意到,涂膜中仍可能存在少量的弱键被潜在的紫外光破坏,从而产生有害的自由基。此刻,涂膜中均匀分布的受阻胺光稳定剂可以瞬间螯合少量游离的有害自由基,转化为无害的组分。

总而言之,通过整个涂层成膜物与抗紫外活性成

分的协同作用,使得整个抗紫外罩面清漆在面临严苛紫外老化环境时也能从容应对,保证长期有效。

2.3 抗紫外罩面清漆在仿石涂料中的实际性能

为了验证开发罩面清漆在仿石涂料中的实际功用,首先制备了基于苯丙乳胶的浅色质感涂料,并观测其耐沾污性及耐黄变性。如图4所示,通过快速的UV-A测试表明,施涂抗紫外罩面清漆可以明显延缓浅色质感涂料的老化过程,并且进一步的耐沾污实验表明,施涂罩面清漆之后质感涂料的耐沾污性有了明显的提升,表现出良好的耐沾污及耐老化特征。

同时,通过表12可以得知,实际的户外老化测试表明施涂罩面清漆前后的对比较为明显,施涂罩面清漆之后厚浆涂料表面较为洁净并且黄变并不明显,与施涂后的涂膜形成明显的对比。综合实验表明,实验开发的罩面清漆能够满足实际的需求,从而极大地延

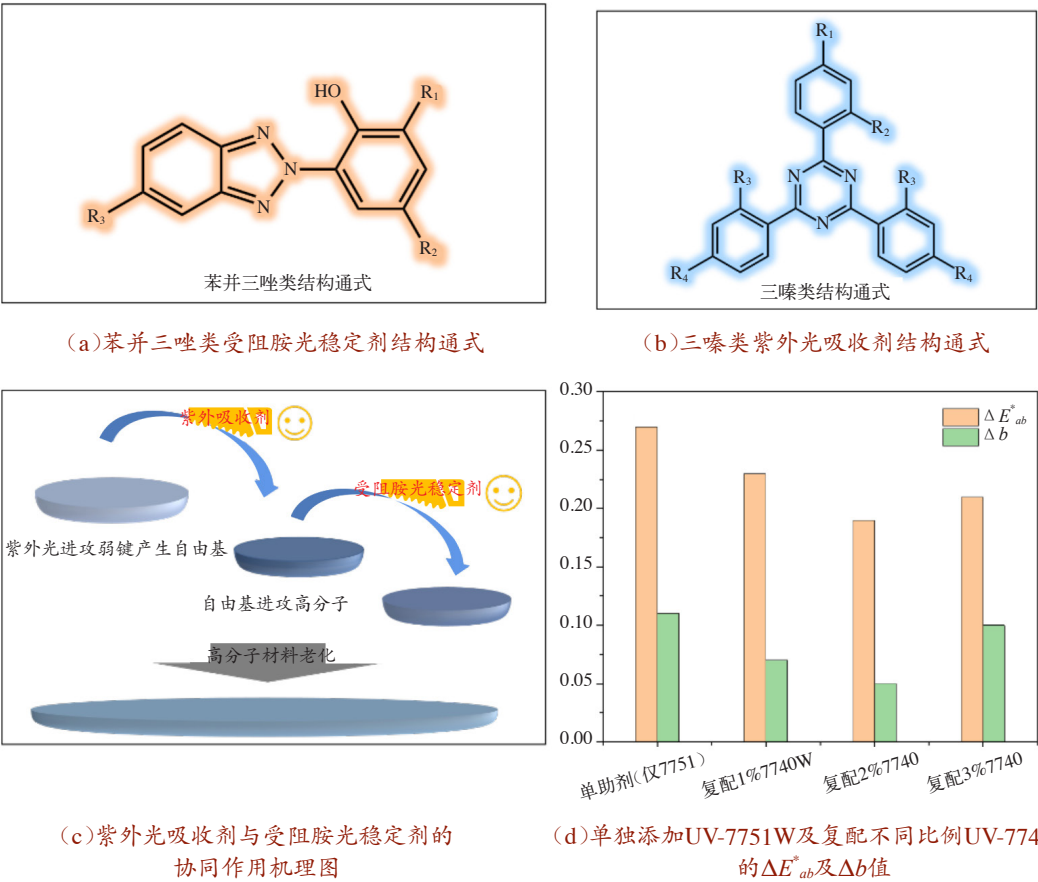


图2 紫外光吸收剂的复配
Fig. 2 Mixing of UV Absorber

表11 受阻胺光稳定剂与紫外光吸收剂的复配方案及测试结果

Table 11 Mixing Schemes and Test Results of Hindered Amine Light Stabilizers and UV Absorbers

w(UV-7740W)/%	外观	ΔE^*_{ab}	Δb
0	未见明显黄变	0.27	0.12
1	未见明显差异	0.23	0.07
2	未见明显差异	0.19	0.05
3	未见明显差异	0.22	0.10

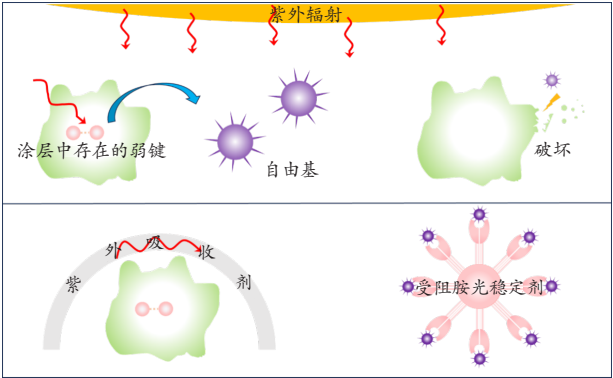
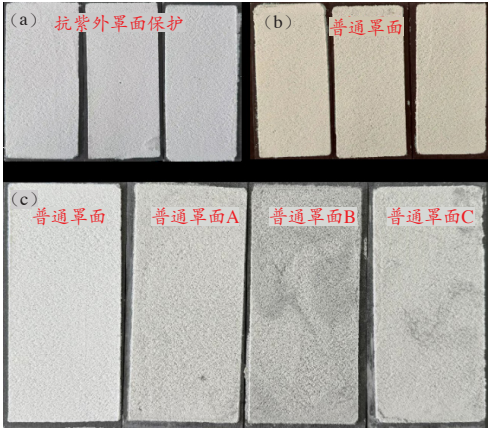


图3 抗紫外罩面清漆的作用机理
Fig. 3 Working Mechanism of UV-resistant Topcoat



(a)抗紫外罩面清漆;(b)普通罩面清漆;
(c)耐沾污试验结果

图4 UV-A快速老化试验结果(1.33 W/m², 60 d)
Fig. 4 UV-A Accelerated Ageing Test Results (1.33 W/m², 60 d)

缓仿石涂料的老化过程并保持其长久洁净美观。

3 结 语

本文分两个阶段设计并制备了具有优异综合性

表12 抗紫外罩面清漆在质感涂料上的实际效果
Table 12 Actual Effect of UV-resistant Topcoat on Texture Coatings

测试项目	测试板	结果		测试标准
		外观	ΔE^*_{ab}	
耐老化性能	抗紫外屏蔽罩面清漆	1#样板	无明显黄变、粉化	GB/T 1865
		2#样板	无明显黄变、粉化	
		3#样板	无明显黄变、粉化	
	普通罩面清漆	1#样板	明显黄变、粉化	
		2#样板	明显黄变、粉化	
		3#样板	明显黄变、粉化	
耐沾污性能	抗紫外屏蔽罩面清漆	优		GB/T 9780
	普通罩面清漆	1#样板	差	
		2#样板	差	
		3#样板	差	

能的外墙用功能性抗紫外罩面清漆,据我们所知,尚属首例。首先于阶段一筛选出具有良好涂膜性能的罩面清漆用复配乳液,通过耐沾污性、耐洗刷性等多个表征维度,确证了最佳的复配乳液比例。结果表明,基于复配乳液的罩面清漆不仅满足了HG/T 5065—2016的建筑外墙用罩面清漆标准,而且在诸多核心性能如耐沾污性、耐洗刷性等均远超标准,具有极佳的综合性能。第二步则筛选出了具有良好抗老化性能的助剂,快速老化试验确认了最优添加量的受阻胺光稳定剂及紫外光吸收剂,并且实验结果得到了紫外吸收光谱数据的支撑。质感涂料的耐沾污及耐老化试验以及实际上墙验证了该罩面清漆极佳的应用前景。

总而言之,功能性罩面清漆的引入可以进一步丰富罩面清漆的功能属性,在其原有的保护属性上进一步引入抗老化特征,可以免去面漆繁杂冗余的抗紫外助剂的筛选,提高抗紫外产品开发和应用的效率。在双碳政策的引导下能够起到保护环境与节约资源的作用,对于建筑外墙尤其是多彩涂料的发展或起到进一步的推广作用。抗紫外线作为建筑涂层不得不重视的涂层老化因素,具备紫外线屏蔽功能的罩面清漆将填补业内空白,从而具备极广的应用前景。

进一步说,罩面清漆作为建筑涂层的最外层,直接接触大气环境,因此,在提供普通的保护、装饰作用下,应承担起更多的功能属性,本文提供的案例充分表明,额外的功能属性附加能够明显提高罩面清漆层的整体属性。作为抛砖引玉,其他的高附加属性如高硬度、耐高温、新型施工方式罩面清漆等无不引领着罩面清漆发展的多功能化,成为罩面清漆高端化的灯塔。

参考文献

[1] 梁光容,陈炳耀,姚荣茂,等.水性氟碳外墙涂料的性能研究[J].现代涂料与涂装,2020,25(2):19-22
[2] 冯於龙.成膜助剂对水包砂多彩涂料性能影响的研究[J].现代涂料与涂装,2023,28(7):12-15,36
[3] 张人韬,闫金霞,温霖.建筑涂料的亲疏水性及耐沾污性问题[J].建材发展导向,2004,25(4):42-44
[4] 曾雪梅,何雨霖,余崇东,等.受阻胺光稳定剂的协同作用及研究进展[J].塑料科技,2023,50(8):107-111
[5] 温娜,江涛,王东.水性紫外吸收剂在水性聚氨酯涂料中的应用[J].中国涂料,2018,32(8):54-58
[6] 张小博.新型三嗪紫外吸收剂的合成及其在涂料中的应用[J].电镀与涂饰,2017,35(6):292-296

中国涂料
CHINA COATINGS



缘何再议“豁免溶剂” ——环境友好型涂料之所需

段质美

中图分类号: TQ630

文献标识码: E

文章编号: 1006-2556(2024)06-0071-04

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2024.06.012

Why Reconsider “Exempt Solvent” —— It is Needed for Environmentally Friendly Coatings

DUAN Zhi-mei

众所周知,20世纪60年代美国洛杉矶发生过严重大气烟雾事件^[1],多人受其伤害,有约400多名老人去世。中国兰州西固地区1974年也发生过类似污染事件。究其根源,系空气中含有浓度的挥发性有机化合物(VOC)、氮氧化物(NO_x)和二氧化碳等气体,在日光强烈照射下发生光化学反应,生成了以臭氧为主体的以及醛类等有害气体的产物所致(见图1)^[2]。

臭氧对人类的影响有利有弊,可以是“地球卫士”也可成“隐形杀手”。约有90%的臭氧分布在平流层中,它可以吸收太阳放射出的有害紫外线,是地球上生物繁衍生存的“保护伞”^[3]。地球表面低平流层中,少量臭氧有消毒灭菌作用,而含量高时就会对人类及生态环境造成伤害。国家卫生部规定臭氧安全浓度是 0.1×10^6 。

既然VOC是造成臭氧的重要因素之一,何谓VOC?国际上以美国为首的一派,多年来一直以能产生光化学的有机物称作为VOC^[4]。而欧盟一派则以有机物沸点250℃为界限,高于250℃以上者为VOC。

涂料中使用的许多有机溶剂,有些会发生上述光化学反应生成臭氧,而有些酯类、酮类等不会产生光化学反应,这些溶剂则被称为“豁免溶剂”(Exempt Solvent)。

因而减少VOC的挥发、选择扩大豁免溶剂的应用就成为科技人士的课题。美国加州大学卡特教授(William P. L. Carter)进行了多年与大气光化学有关的研究,以某有机化合物产生臭氧的最大增量MIR(Maximum Incremental Reactivity)来界定该有机化合物对生成臭氧的强弱(贡献)。卡特教授自1980年起,就曾与人合作在专业杂志上发表了光化学范畴的研究论文,几十年来他有116篇文章在科技网站(Web of Science)上被收录,参阅和引用者达到9 481次,成为该项目研究国际领域的领头人。

英国科技界紧随其后,德温特(R. G. Derwent)等,用乙烯作为参照物,与某一有机物产生臭氧的量作对比,从而判断该有机物的光化学反应程度,使用POCP(Photochemical Ozone Creation Potentials)作为标示。

对某同一种有机物,用美英两种方法得出的MIR与POCP值相比较,发现两套数据的相似性与规律性基本一致

收稿日期: 2024-05-23

作者简介: 段质美(1937-),男(汉族),北京人。中国涂料行业资深专家。

大气氧化性代表物质——臭氧

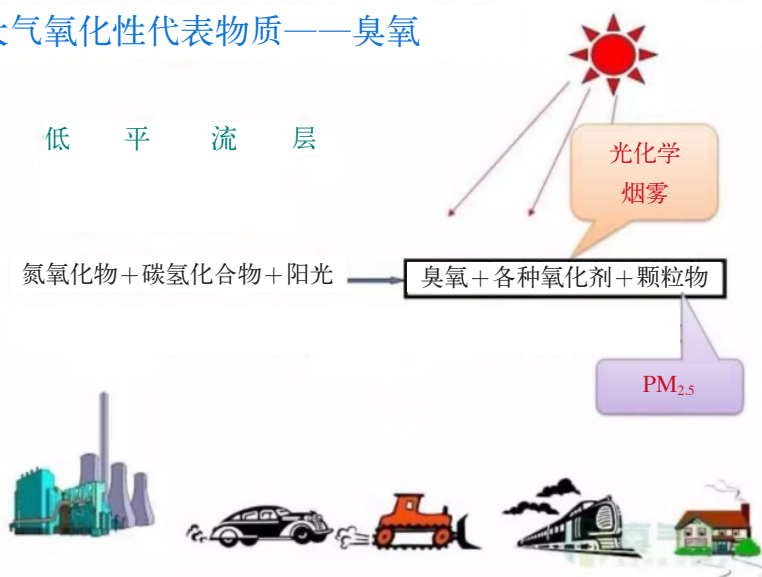


图1 臭氧的生成

Fig. 1 Generation of Ozone

表1 MIR与POCP比较

Table 1 Comparison between MIR and POCP

化学品	MIR	MIR/乙烯 100%	POCP
乙烯	9.08	100	100
甲苯	3.97	44	77
邻-二甲苯	7.49	82	83
间-二甲苯	10.61	118	109
对-二甲苯	4.25	47	95
丁醇	2.24	25	59
石油溶剂	0.78~1.27	8.6~14	—

(见表1)^[5]。

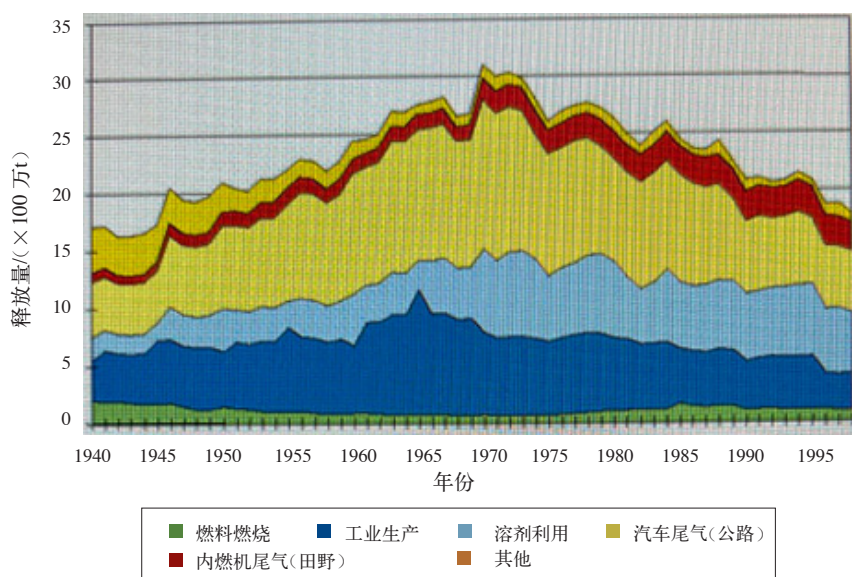
日本涂料界不甘落后,对使用豁免溶剂也做了许多工作,有文献报道,他们曾在机械涂装过程中,以不同溶剂的应用方案作测试,得到了MIR数据,取得了预期效果。

中国科技人员也急起直追,近年积极地开展了大气污染中光化学方面的研究工作。有文献报道,山东大学张英楠等在广州地区进行了VOC和臭氧浓度变化的调研活动,后在《大气化学与物理学》的杂志上,发表了与卡特教授共同撰写的论文。

从宏观角度看,某一国家向工业强国转变过程中,总的VOC

排放量基本都经历从低到高、再逐渐降低的转变过程。以美国1940年至1998年大气中VOC释放量为例,可以清晰地看出,VOC的主要贡献者是汽车与田间农用车辆,而涂料行业则属于其他类当中,它的排放量与汽车相比是小巫见大巫(见图2)^[6]。

中国政府历来重视环保工作,1988年开始执行第一部《中华人民共和国大气污染防治法》,以后经过4次修订,综观修订内容不多,现在执行的是2018年修订后的版本。自2017年起,在官方发布的每年环境治理措施中,开



数据来源:美国环保署网站

图2 VOC释放变化图(1940-1998年)

Fig. 2 VOC Release Change Chart (1940-1998)

始关注了臭氧的增长趋势，强调了要将VOC与氮氧化物协同治理的方针。

虽然涂料行业不是排放VOC的大户，但仍为降低VOC做出了重大的贡献。这从20余年出台控制产品标准中VOC含量的数据变化可以看出(见表2)，经过涂料行业的共同努力，在保证产品质量的前提下，环标乳胶漆中VOC的含量已由开始时(1999年)的250 g/L，下降到了50 g/L(2014年)。2020年国家强制标准也作了相应调整为80 g/L。

表2 国标、环标中乳胶漆VOC定义及指标的演变概况
Table 2 Overview of the Evolution of Latex Coatings VOC Definition and Index in National Standards and Environmental Standards

标准名称	标准编号	VOC 定义	限值/ (g·L ⁻¹)	检测方法	备注
环境标志产品 技术要求 水性涂料	HJBZ 4—1994				只对重金属 含量提出要求
	HJBZ 4—1999	任何参加光化学反应的有机化合物	≤250	烘烤质量法 (减水,减豁免溶剂)	
	HBC 12—2002	挥发性有机化合物的含量(TVOC),指在特定实验条件下除水以外单位体积涂料中的所有可挥发性的有机化合物的量	≤100	烘烤质量法 (减水)	
	HJ/T 201—2005	在101.3 kPa标准压力下任何初沸点低于或等于250 °C的有机化合物	≤80	气相色谱法 (扣水)	
	HJ 2537—2014	在101.3 kPa标准压力下任何初沸点低于或等于250 °C的有机化合物	≤50	气相色谱法 (扣水)	
室内装饰装修材料内墙涂料中 有害物质限量	GB 18582—2001		≤200	烘烤质量法 (不扣水)	
	GB 18582—2008	在101.3 kPa标准压力下任何初沸点低于或等于250 °C的有机化合物	≤120	气相色谱法 (扣水)	
	GB 18582—2020	参与大气光化学反应的有机化合物,或者根据有关规定的有机化合物	≤80	气相色谱法 (扣水)	
绿色设计产品 评价技术规范 水性建筑涂料	T/CNCIA 02001—2017		光泽 ≤10%, 30		
			光泽> 10%, 50		

其次，标准对于VOC的定义也发生了巨大变化，环保标准最早定义VOC是：参与大气光化学反应的挥发性有机化合物。此后陆续出台的国家强制标准、环保标准等，各具特色，计算公式扣除或不扣除水分各不相同。直到2005年原环保部颁布的标准明确了以沸点250 °C作为VOC的划分界限，且采用色谱法作为测量VOC的手段，一直沿用至今。

最重要的是，2020年的国家建筑涂料强制标准(GB 18582—2020)，再次明确VOC的定义是：参与大气光化学反应的有机化合物。这个标准起到了正本溯源的作用，遗憾的是目前测定VOC的方法依然是采用色谱法，有点不尽合理，好在有个补充说明，根据有关规定的有机化合物也可视作为VOC。

如此一来就为在涂料中使用豁免溶剂开辟了一条新路，但问题是哪些是豁免溶剂呢？美国EPA提供了一些线索^[7]，查看后有些遗憾，截至到2024年，在涂料中能用到的只有少数的几种，如丙酮、甲酸甲酯、乙酸叔丁酯、碳酸二甲酯、二胺基二甲基丙醇(AMP)等。

尽管美国EPA官方批准的豁免溶剂不多，但涂料行业仍然将这个有利政策在建筑涂料一类品种中积极地采用，使得涂料行业配方化学师在保证质量和不违规的情况下，有多种原料可以选择。

2018年春，笔者曾在旧金山一大型超市的建材区域涂料专柜处，看见许多熟知的著名品牌乳胶漆，特别关注这些品牌包装桶上的环保标志，其VOC处一律皆有计算值的标识，有的还补充说明扣除了豁免溶剂(见图3)。

笔者认为，美国此种做法对涂料行业大有裨益。除了化学师可以有较大的选择化学原料空间外，减少每年送出涂料样品而降低检测费用也是企业一大利好。更有甚者，如果我国相关涂料标准对豁免溶剂有了新的规定，可以选择更多的豁免溶剂，对溶剂型涂料向水性化的研发，将给出充裕的时间与空间，善莫大焉。



图3 美国地区涂料品牌包装桶上的环保标志

Fig. 3 Environmental Labels on Coatings Brand Barrels in the United States

另据悉,2023年韩国国立环境科学院(NIER)发布了一则公告,宣布对《涂料中挥发性有机物含量计算方法、容器标签等指南》^[8]进行修订,取消了以下4种物质在涂料中作为稀释剂的部分豁免:丙酮、碳酸二甲酯、叔丁基醋酸酯、2-氨基-2-甲基-1-丙醇。

由于国外围绕豁免溶剂已有多年的研发工作,对于它的界定、测试方法、仪器等均有了长足的进步,我们重点开展涂料行业应用方面的工作时,可以吸收国外已经成熟的经验,以他山之石攻玉。

此外,国外一些国家将VOC定义为“参与光化学反应的有机化合物是VOC”已有多年的之久。美国执行1113法规(SCAQMD Rule 1113)^[9]于1977年9月2日制定,现执行的是其2016年2月5日的修订版,此距今也已达8年之久,且计算时应扣除豁免溶剂。

冀涂料行业人士对豁免溶剂的筛选、应用给予足够的重视,积极与院校、科研单位合作,携手推动权威机构修订新的环保涂料标准。良机莫失,诚是再议豁免溶剂之初衷。一孔之见,仅供参考。

参考文献

- [1] 段质美.对乳胶漆VOC的再认识[J].涂料工业,2004,34(9):24-26
- [2] 听兰州光化学烟雾的故事,看臭氧治理的未来[EB/OL].(2017-07-14).https://mbd.baidu.com/ug_share/mbox/4a83aa9e65/share?product=smartapp&tk=5af871eb7fafddf8c315b82ed79a1a37&share_url=https%3A%2F%2F2ly4hg.smartapps.cn%2Fpages%2Farticle%2Farticle%3FarticleId%3D157229685%26authorId%3D658300%26spm%3Dsmdbd.content.share.0.1724661053298LFtlK9v%26trans%3D010005_wxhy_shw%26swebfr%3D1%26swebFromHost%3Dbaiduboxapp&domain=mbd.baidu.com
- [3] ZHANG Y N, XUE L K, CARTER W P L, et al. Development of Ozone Reactivity Scales for Volatile Organic Compounds in A Chinese Megacity[J]. Atmospheric Chemistry and Physics,2021,21:11 053-11 068
- [4] Volatile Organic Compound Exemptions[EB/OL].<https://www.epa.gov/ground-level-ozone-pollution/volatile-organic-compound-exemptions>
- [5] 田忠诚(日).钢构筑物涂装之环境问题[J].防锈管理,2003,1
- [6] 段质美.老生常谈VOC[G].中国涂料行业资讯大全-涂料行业卷,2008
- [7] Complete List of VOC Exemption Rules[EB/OL].<https://www.epa.gov/ground-level-ozone-pollution/complete-list-voc-exemption-rules>
- [8] 瑞旭集团.韩国涂料行业新动向,4种VOC豁免稀释剂被取消[EB/OL].(2023-08-15).<https://www.cirs-group.com/cn/chemicals/han-guo-tu-liao-hang-ye-xin-dong-xiang-4-zhong-voc-huo-mian-xi-shi-ji-bei-qu-xiao>
- [9] South Coast Air Quality Management District (SCAQMD) Rule 1113 Architectural Coatings Rules[EB/OL].<https://www.usgbc.org/resources/south-coast-air-quality-management-district-scaqmd-rule-1113-architectural-coatings-rules>



□ Chirag Tripathi, Atul Yadav, Surabhi Patankar
(Markets and Markets 公司)

中图分类号: TQ637 文献标识码: C 文章编号: 1006-2556(2024)06-0075-02
DOI:10.13531/j.cnki.china.coatings.2024.06.013

Protective Coatings: A Highly Competitive Market

Chirag Tripathi, Atul Yadav, Surabhi Patankar
(Markets and Markets)

在预测期内,防护涂料市场预计将从2023年的134亿欧元增长至2028年的159亿欧元,复合年增长率为3.5%。

亚太地区包括了经济发展水平不同的各种经济体。按产值计算,2022年该地区防护涂料的份额占总收入的53%。该地区的增长主要归功于民用建筑和基础设施、海洋和发电行业的发展,以及消费品和家电、建筑业和家具等各行各业的进步。将生产设施转移至亚太地区的主要好处在于生产成本低、可获得熟练且廉价的劳动力,并能够更好地服务于当地的新兴市场。

环氧树脂涂料是防护涂料中最大的细分市场

环氧防护涂料是整个防护涂料市场中最大的细分市场(见表1)。环氧涂料的性能可通过添加助剂和改性剂进行增强,以达到所需的技术规格要求。环氧树脂涂料以其出色的硬度、机械性能和耐湿、耐磨、耐水、耐酸、耐碱和耐海水性而著称,挥发性低,可用水清洗。环氧树脂涂料因具有这些特性,非常适合用于铸铁和铝等金属表面,也是工业环境中部件理想的保护涂层材料。环氧涂料还可用于地坪,例如用于工业设施、仓库、物流中心和其他人流、车流密集场所的混凝土地坪,延长其使用寿命。该涂料还能抵御油、清洁剂和漂白剂等化学物质的侵蚀,因此被广泛应用于各行各业。

表1 环氧树脂涂料占全球防护涂料市场的43%
Table 1 The Epoxy Resins Segment Accounts for 43% of the Protective Coatings Market Globally

防护涂料类型	市场规模/亿欧元	
	2023年	2028年
环氧树脂涂料	56.6	69.1
其他树脂涂料	75.1	90

中国和印度引领全球防护涂料市场的增长

中国市场是亚太地区最大的防护涂料市场,而印度则是增长最快的市场。原材料易得和终端应用行业的高需求推动了亚太地区市场的发展。

中国不仅主导着亚太地区防护涂料的市场,也主导着全球防护涂料市场。由于工业化的快速发展以及在海洋、石油和天然气以及基础设施领域应用的增

加,中国已成为防腐防护涂料的主要生产国和消费国。推动中国防护涂料市场发展的因素还包括住房活动、新建和翻新活动、政府和私人对住宅和非住宅项目的投资、消费者消费能力的增长以及廉价劳动力和廉价原材料的供应充足。

印度市场是亚太地区增长最快的防护涂料市场,它还是一个极具价格竞争力的市场,对政府规范的遵守程度很低,这是推动该国防护涂料市场增长的一大关键因素。与美国、澳大利亚、中国、阿联酋和日本等国签订了贸易协定,预计这将促使这些国家的公司在未来5年内在印度进行大量投资。印度政府(GOI)采取的其他举措还包括帮助印度工业发展的“印度制造”计划。该计划重点关注25个行业,包括汽车、航空航天、铁路、化工、国防、制造和包装。印度经济的大幅扩张,以及建筑业和制造业的不断增长,双双推动了防护涂料市场的发展,因此预计防护涂料市场在预测期内将实现高速增长。

民用建筑和基础设施行业的需求不断增长

防护涂料用于民用建筑和基础设施行业的地坪、木饰面、内外墙、桥梁、游泳池、门和天花板等。这类涂料在被涂表面形成一层薄薄的涂层,用于提高结构的使用寿命和稳定性。桥梁、高速公路和基础设施项目往往都需要长期的稳定性和抵御恶劣天气条件(如酸雨)的能力。结构老化会导致金属表面生锈、褪色、混凝土开裂、渗漏以及藻类和真菌等微生物的生长,从而直接或间接对建筑物的寿命造成影响,增加更换和维护的成本。防水涂料通常用于浴室、厨房、酒店和游泳池的墙壁和地面,以防止渗漏并避免湿气导致的结构破坏。亚太地区的基础设施和建筑行业发展迅速,是民用建筑和基础设施行业规模最大、增长最快的市场。

影响市场增长的未来趋势和干扰因素

防护涂料市场在近年来经历了重大变革,竞争激烈而又充满活力。这一变革由各种因素引起,包括消费者嗜好的变化、技术进步和法规压力。能够适应这些变化,并对产品和工艺进行创新的企业,有望在这个竞争激烈又充满活力的市场中取得成功。图1中提到的趋势和干扰是预计未来几年将影响该行业的几大热点。只有能够及时了解情况并积极应对变化的公司,才有望在这个令人兴奋且不断发展的市场中脱颖而出。

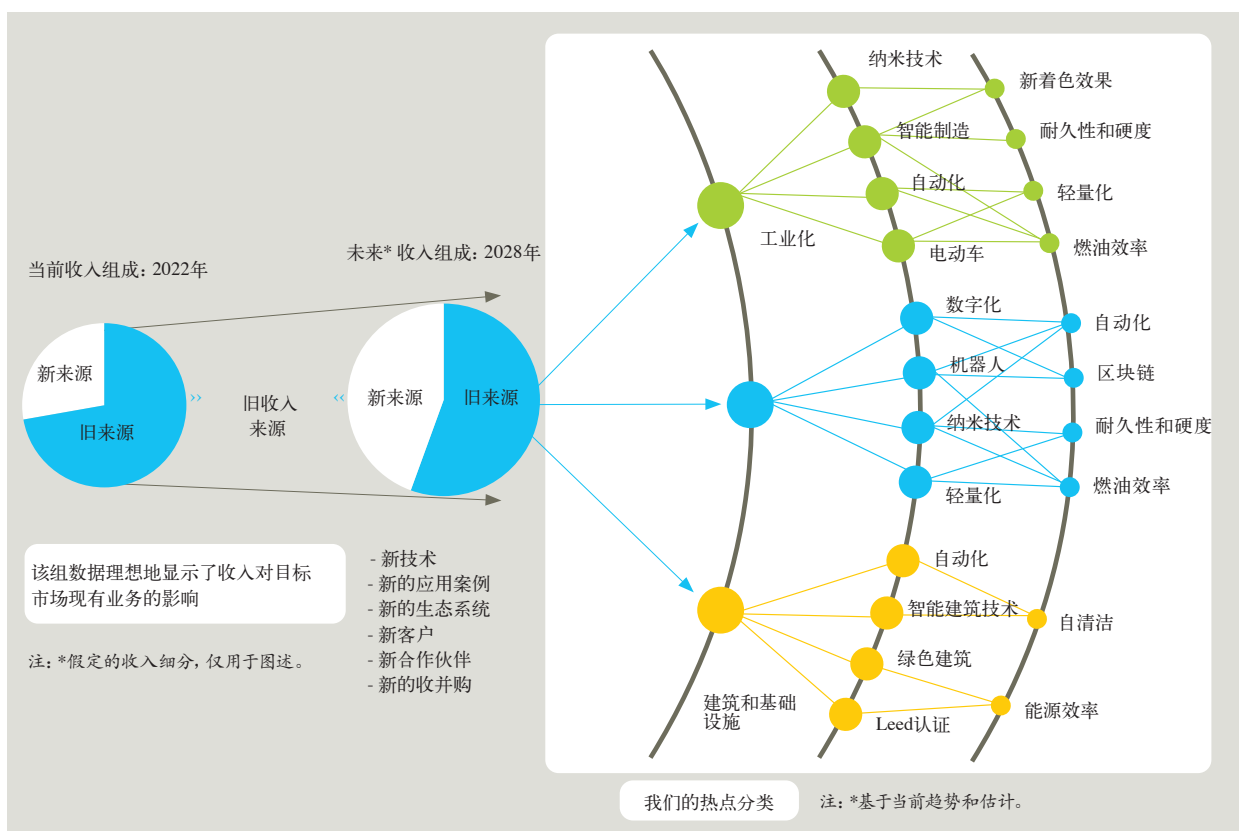


图1 预计未来的趋势和供应链中断将对防护涂料市场产生影响

Fig. 1 Future Trends and Disruptions are Expected to Impact the Protective Coatings Market

译自 EUROPEAN COATINGS JOURNAL 2024年第01/02期 www.chinacoatings.com.cn