

# 中国涂料

## CHINA COATINGS

ISSN 1006-2556

CN 11-3544/TQ

# 2025.01

第40卷

(总第343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



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

# 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
- **E702-1 E702-2 E702-3**  
醇溶型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
- **BA9150-1 BA9150-2**  
冷涂锌（铝）专用树脂
- **E8600**  
环保功能性新态防腐涂料专用树脂
- **BA1088-1**  
聚硅涂料专用树脂
- **BA9105-3**  
水性冷涂锌（铝）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 水性908复合防锈料 水性1808防锈颜料 水性808防锈颜料 钼酸锌改性防锈料	化学防锈与超微细粉体的致密性 耐盐雾性能优异 表面包膜处理，优异防锈性 耐候性 多重防腐机理与保护 强氧化性 增强表面钝化膜稳定性	取代红丹及磷酸锌 取代部分锌粉 水性防锈底漆 面漆 水性醇酸、环氧、丙烯酸 和磷酸锌搭配提升耐盐雾
油性漆防锈料	908防锈料 锌合金粉 1808防锈料 808防锈料	防腐性能好，耐焊接 防腐性能优异，附着力好 表面包膜处理 易分散 防腐性能好 多重防腐机理作用，性价比高	替代部分锌粉或单独使用 单独使用可达到富锌防腐效果 替代磷酸锌 三聚磷酸铝 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		

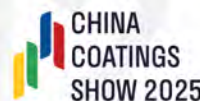


**销售热线:**

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**





# 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

展览面积

100 000 m<sup>2</sup>

参展商

800 家+

专业论坛

30 场+

专业观众

100 000 人次+

2025年9月3-5日

September 3-5, 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](http://www.coatshow.cn)



# 节能降碳 绿色发展

—— 美丽中国 涂料行业在行动 ——



中国涂料工业协会 宣  
《中国涂料》杂志社有限公司



# 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

## 功能性丙烯酸酯微粉蜡

### 产品功能



**爽滑肤质手感**



**抗刮耐磨**

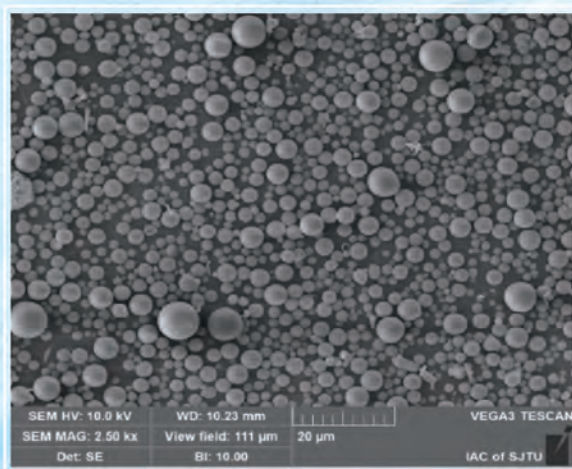
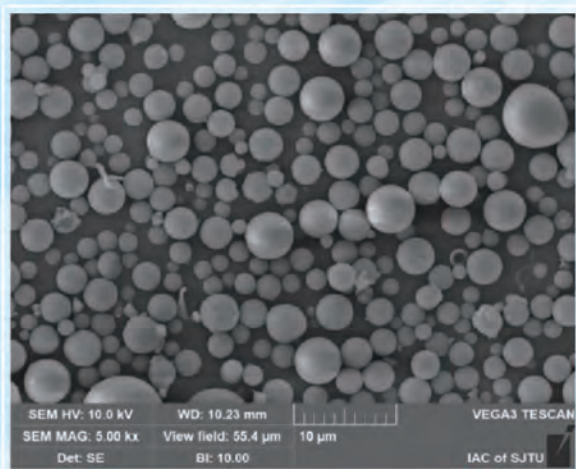


**防涂鸦抗指纹**



**止滑**

**XCHECOAT** 丙烯酸酯微粉蜡，根据使用场景的要求表面进行不同的功能化处理，可广泛应用于3C、消费电子、汽车内外饰、木器漆、皮革、塑胶产品等，具有提高制品的表面抗刮耐磨、防涂鸦抗指纹、止滑等不同性能，同时给表面带来爽滑及肤质手感。



### 应用场景



**悉骋新材料科技(上海)有限公司**

XICHENG NEW MATERIALS TECHNOLOGY (SHANGHAI) CO., LTD

电话: 021-3118 6163 / 158 2169 0503

地址: 上海市闵行区江凯路177号2号楼C座309室



公众号



联系人 (微信)

# 鱼童漆

船舶 · 重防腐



## 企业荣誉

国家高新技术企业  
 国家级专精特新“小巨人”企业  
 浙江省隐形冠军企业  
 浙江制造认证单位

## 船级社认证

CCS 中国船级社认证  
 LR 英国劳氏船级社认证  
 DNV 挪威船级社认证  
 BV 法国船级社认证

浙江鱼童新材料股份有限公司

地址：浙江省温岭市经济开发区上马工业园盛阳路11号

服务热线：400-004-7119

网址：www.yutongpaint.com



扫码关注鱼童行

# 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

### 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。

### 外立面修缮

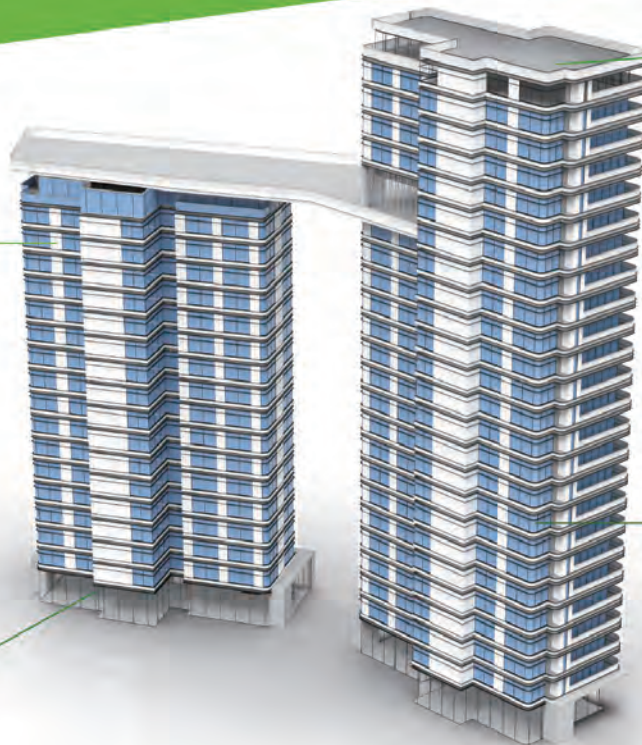
解决外立面渗漏、空鼓、开裂、脱落、粉化等质量缺陷，提供外立面加固、防水、节能、饰面翻新服务。

### 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。

### 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、防腐、饰面翻新服务。



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 硅微粉 滑石粉

## 25 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



## 江阴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



绿色创新 祝您成功  
GREEN INNOVATION HELPS YOU SUCCEED



防闪锈剂



水性环氧乳液



腐蚀抑制剂



可乳化环氧树脂



环氧乳化剂



水性胺固化剂

浙江润华新材料科技有限公司

联系人：张经理 15757583023

联系人：王经理 18888744094

电话：0575-83184088转

网址：WWW.RHMATER.COM.CN

地址：浙江省绍兴嵊州市明心岭路816号



买化塑网站



润华网站

# 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



ZHONGGUO TULIAO

### 2025年第 01 期

第40卷(总第343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



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

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

期刊基本参数: CN11-3544/TQ\*1986\*m\*16\*76\*  
 zh+P\*¥26.00\*8000\*11\*2025-01

- ◆《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](http://www.chinacoatingnet.com) 中国涂料工业协会官方网站  
[www.chinacoatings.com.cn](http://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: 2025年1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

# 卷首语

新元初启,华章焕新。

在这个充满希望、万象更新的美好时刻,

我们迎来欢乐祥和的乙巳蛇年。

过去的一年,对于中国涂料行业来讲,是极不平凡的一年,是极具挑战的一年,是逆势而上、御风前行的一年,是转型升级、实现突破的一年,也是筑底企稳、稳中有变的一年。我们在风雨中砥砺前行,在挑战中奋勇搏击,征途充满艰辛,却也闪耀着奋斗的光芒。面对纷繁复杂的国际国内形势,在以习近平同志为核心的党中央坚强领导下,我们克服了国内有效需求不足、“内卷”式竞争持续加剧、供应链运行链受阻、部分企业经济效益下滑等不利因素,我们坚定信心,砥砺前行,完整准确全面贯彻新发展理念,构建新发展格局,稳步培育新质生产力,扎实推进高质量发展,在复杂多变的环境中展现了强大的韧性与活力,实现了涂料行业总体平稳、稳中有进,顺利完成全年目标任务,取得的成绩令人鼓舞,用智慧和汗水书写着涂料行业的壮丽篇章。

未来的一年,是全面完成“十四五”规划的收官之年,是“十五五”规划谋篇布局之年,也是涂料行业爬坡过坎、闯关破局之年,将会迎来更多的机遇与挑战。我们将接续奋斗,久久为功,以习近平新时代中国特色社会主义思想为指导,深入贯彻落实党的二十大和二十届二中、三中全会及中央经济工作会议精神,面对世界格局变乱交织、地缘政治紧张局势不断加剧、全球经济复苏面临不确定性增加等多重挑战,坚持稳中求进总基调,要取得以进促稳新突破,以更加坚定的决心、更加饱满的热情、更加务实的行动,持续党建引领,推动科技创新,加快绿色转型,全面深化改革扩大开放,加快绿色化、高端化、智能化、国际化步伐,共绘高质量发展新蓝图。

扬帆起航正当时,砥砺前行铸辉煌。在新的一年里,中国涂料工业协会将一如既往做好“四个服务”,继续加强与政府、大专院校、科研院所等社会各界合作共赢,继续与涂料上下游全产业链一道,共同开创中国涂料行业更加美好的未来,让我们以坚定的信心为帆,以实干的担当为桨,以蛇行千里的劲头,为强国建设、民族复兴作出新的更大贡献。

## 《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

### 常委名单

桂泰江 朱延安 刘志刚  
刘宪文 李运德 马 金  
刘寿兵 林治华 王 星  
于清章 林宣益 陈 玲  
张海信 薛中群 申 亮  
田兆会 李效玉 刘 仁  
冯 俊 武利民  
刘会成 张卫中

### 委员名单 (按姓氏笔划为序)

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

2025 01

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40卷(总343期)

# CONTENTS

## 目次

### 关注

- 01 2024年涂料、涂装行业重点政策法规汇总  
齐祥昭, 王欢

### 行业走势

- 10 坚定信心,保持定力,融合发展  
——2024年中国氧化铁行业经济运行情况回顾  
及2025年展望  
林治华

### 技术进展

- 19 用于大气污染物降解的光催化涂料研究进展  
钱晶晶

### 技术研发

- 26 呋喃查尔酮丙烯酸锌主链防污树脂/涂层的制备及其性能研究  
张习汝, 张海春, 范会生, 孙保库, 陆阿定
- 32 水性ABS塑料涂料用丙烯酸酯乳胶的合成及性能研究  
赵利平, 闫福安, 周勇

- 39 水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂制备及其氨基烤漆涂层性能研究  
燕曾林, 王公豪, 丁永波, 申亮

- 47 丙烯酸锌酯基自抛光海洋防污涂料制备及性能  
张华庆, 王效军, 刘术辉, 丛巍巍, 张凯, 桂泰江

- 53 生物基水性亚光面漆的后增稠问题研究  
段晓俊, 李彩霞, 陈锦江, 梁兆生, 朱延安

- 60 卷尺用水性聚酯涂料耐腐蚀性能研究  
刘坤明, 张澳, 李丹锋, 郑明丽, 胡兴伟, 安宇澳,  
刘雅玄, 吴王平

### 专题论述

- 68 墙体饰面砂浆概述、应用现状及发展趋势  
陈勇, 吴指军, 甘华聪, 王能

### 全球瞭望

- 74 生物基涂料:不断增长的市场份额  
Kirsten Wrede

- 18 来稿须知

2025 Issue 01  
Vol. 40 (Total 343)  
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 4<sup>th</sup> Floor, No.158 Office  
Building, Chengshousi, 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: January 30<sup>th</sup>, 2025

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

## Attention

- 01 Summary of 2024 Key Policies and Regulations for the Coatings and Painting Industry

QI Xiang-zhao, WANG Huan

## Industrial Trends

- 10 Maintain Resolve for Integrated Development with Firm Confidence  
——Review of China Iron Oxide Industry's Economic Performance in 2024 and Outlook of 2025

LIN Zhi-hua

## Technical Progress

- 19 Research Progress of Photocatalytic Coatings for Air Pollutant Degradation

QIAN Jing-jing

## Technical Research and Development

- 26 Preparation of Antifouling Resins/Coatings with Zinc Furanchalcone Acrylate Backbone and Study of Their Properties

ZHANG Xi-ru, ZHANG Hai-chun, FAN Hui-sheng, SUN Bao-ku, LU A-ding

- 32 Synthesis and Properties of Acrylate Latex for Waterborne ABS Plastic Coatings

ZHAO Li-ping, YAN Fu-an, ZHOU Yong

- 39 Preparation and Properties of Waterborne Acrylic-Epoxy Ester Hybrid Resins and Their Amino Baking Coatings

YAN Zeng-lin, WANG Gong-hao, DING Yong-bo, SHEN Liang

- 47 Preparation and Properties of Zinc Acrylate-based Self-polishing Marine Antifouling Coatings

ZHANG Hua-qing, WANG Xiao-jun, LIU Shu-hui, CONG Wei-wei, ZHANG Kai,

GUI Tai-jiang

- 53 Research on Post-thickening of Bio-based Waterborne Matte Topcoat

DUAN Xiao-jun, LI Cai-xia, CHEN Jin-jiang, LIANG Zhao-sheng, ZHU Yan-an

- 60 Study on the Corrosion Resistance of Waterborne Polyester Coatings for Measuring Tapes

LIU Kun-ming, ZHANG Ao, LI Dan-feng, ZHENG Ming-li, HU Xing-wei, AN Yu-ao,

LIU Ya-xuan, WU Wang-ping

## Special Subject Summary

- 68 Overview, Application Status and Development Trend of Decorative Render and Plaster for Wall

CHEN Yong, WU Zhi-jun, GAN Hua-cong, WANG Neng

## Global Watch

- 74 Bio-based Coatings: Growing Market Share

Kirsten Wrede

- 18 Instructions to Authors

# 2024年涂料、涂装行业重点 政策法规汇总

齐祥昭, 王欢  
(中国涂料工业协会, 北京 100079)

中图分类号: TQ630

文献标识码: C

文章编号: 1006-2556(2025)01-0001-09

DOI:10.13531/j.cnki.china.coatings.2025.01.001

## Summary of 2024 Key Policies and Regulations for the Coatings and Painting Industry

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

### 0 前言

为了加强对行业活动的监督管理,维护涂料市场秩序,保证涂料施工的质量和安

全,促进涂料行业健康发展,2024年,国家及行业层面通过不断建立健全相关立法和规章制度来加强对涂料行业的监管,确保涂料市场的有序运行。2024年涂料行业对于政策法规工作的总体要求是:在以习近平同志为核心的党中央坚强领导下,坚持以习近平新时代中国特色社会主义思想为指导,全面贯彻落实党的二十大和二十届二中、三中全会精神,深入学习贯彻习近平法治思想,深刻领悟“两个确立”的决定性意义,增强“四个意识”、坚定“四个自信”、做到“两个维护”,坚持立改废释并举,进一步丰富行业政策法规形式,注重“小快灵”

“小切口”立法,加快填补行业政策法规薄弱点和空白区,为以中国式现代化全面推进强国建设、民族复兴伟业提供坚实法治保障。

2024年,中国涂料行业及上下游产业链受到众多不确定的各种因素影响,但持续转型升级的脚步未曾停歇。2024年国家有关部门出台了多项涉及涂料、涂装领域的政策法规,《原材料工业数字化转型工作方案(2024-2026年)》《2024-2025年节能降碳行动方案》《化工行业智能制造标准体系建设指南(2024年版)》《精细化工产业创新发展实施方案(2024-2027年)》《国家危险废物名录(2025年版)》等重点政策法规以及绿色建材下乡活动等将对行业未来高质量发展起到重要作用。

收稿日期: 2025-01-20

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

## 1 工信部《重点新材料首批次应用示范指导目录(2024年版)》开始实施

2023年12月22日,工业和信息化部印发《重点新材料首批次应用示范指导目录(2024年版)》(工信部原函(2023)367号),自2024年1月1日起实施。《重点新材料首批次应用示范指导目录(2021年版)》(工信部原函(2021)384号)同时废止。

## 2 国务院关税税则委员会《2024年关税调整方案》开始实施

为完整、准确、全面贯彻新发展理念,加快构建新发展格局,更好履行关税在统筹国内国际两个市场两种资源中的重要职能,根据《中华人民共和国进出口关税条例》及相关规定,国务院关税税则委员会于2023年12月20日发布公告,并从2024年1月1日起,对部分商品的进出口关税进行调整。其中,在现有钛白粉税则号列3206.1110下,新增子目“金红石型含量 $\geq 99.8\%$ 、明度(干粉 $L^*$ ) $\geq 99.0$ ”,税则号列为:3206.1111。

## 3 国家发改委《产业结构调整指导目录(2024年本)》开始实施

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

## 4 五部委联合印发《船舶制造业绿色发展行动纲要(2024-2030年)》

船舶制造业绿色发展是全球海事工业新一轮科技革命和产业变革的重要方向,是我国船舶工业实现高质量发展的必然途径。为深入贯彻党的二十大精神,认真落实我国实现碳达峰碳中和、推进新型工业化的战略部署,推动国际船舶温室气体减排战略实施,加快船舶制造业绿色转型,工业和信息化部、国家发展改革委、财政部、生态环境部、交通运输部联合制定并于2023年12月26日印发《船舶制造业绿色发展行动纲要(2024-2030年)》。以下3个方面涉及到涂料涂装行业。

(七)推动船用配套设备绿色升级。加强船用碳捕集装置、船舶生物污底清除装置、仿生防污减阻涂层材料等新型船用环保设备及材料研发应用。

(九)推进建设全球绿色修船中心。加快淘汰高耗能设备,全面推广超高压水除锈等绿色表面除锈技术,强化挥发性有机物(VOCs)综合治理,加强VOCs全过程、精细化管控,鼓励高固体分涂料、水性涂料等

低VOCs含量涂料的应用,确保粉尘、挥发性有机物等污染物达标排放。

(十一)拓展绿色低碳专项技术应用范围。推广绿色涂装、船舶岸电等技术应用。

## 5 九部门联合印发《原材料工业数字化转型工作方案(2024-2026年)》

原材料工业是国民经济的基础性产业,具有资源能源密集、过程机理复杂、生产连续性强等流程性工业突出特点。近年来,我国原材料工业数字化转型不断走向纵深,部分行业龙头企业达到国际领先水平,但仍面临对数字化转型认识不够、数字化转型基础差异大、建模仿真难度大、人工智能等数字技术融合应用不深入、复合型人才紧缺等问题。为推动原材料工业数字化转型,加快推进新型工业化、建设制造强国,工业和信息化部、国家发展和改革委员会、财政部、自然资源部、生态环境部、国务院国有资产监督管理委员会、国家市场监督管理总局、中国科学院、中国工程院九部门联合制定并于2024年1月16日印发《原材料工业数字化转型工作方案(2024-2026年)》。

在《石化化工行业数字化转型实施指南》中提及精细化工及新材料领域。针对产品种类多、订单小且密集、生产过程复杂、产线切换频繁,亟待提升劳动生产率和产品质量稳定性;部分原料、产品属于危险化学品,亟待加强安全管理;投料过程原料、中间体等以有机化学品为主,亟待降低人身危害风险、减排压力等需求,一是做好“基础填平补齐”,推广智能阀门等仪器仪表、立体仓库、导轨及人站式自动取料、红外识别无人叉车、色浆研磨自动控制、搅拌釜自动清洗、VOCs在线监测、噪声自动监测等,解决精细化工生产过程中取送料频繁导致的生产过程劳动力密集、危险化学品贮存及有机物排放管理难度大等问题;二是做好“先进技术推广”,鼓励MES系统、先进过程控制系统(APC)、工业互联网平台等技术在自动配方调整、柔性生产制造等生产过程和供应链协同等方面应用,推动企业提高产线利用率、劳动生产率,逐步构建多品类供应链线上网络。

## 6 市场监管总局印发《全国重点工业产品质量安全监管目录(2024年版)》

为落实《质量强国建设纲要》要求,加强对关系人民群众身体健康和生命财产安全、公共安全、生态环境安全的重点产品质量安全监管,市场监管总局制定并于2024年1月29日印发《全国重点工业产品质量安全监管目录(2024年版)》,其中涉及涂料部分内容如

表1所示。

表1 《全国重点工业产品质量安全监管目录(2024年版)》中涉及涂料部分  
Table 1 National List of Key Industrial Products under Quality and Safety Supervision (2024)  
(Parts for the Coatings Industry)

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

## 7 工业和信息化部组织开展2024年度工业节能监察工作

为深入贯彻落实《中华人民共和国节约能源法》，进一步严格能效约束，推动重点行业领域能效水平提升，按照《工业节能监察办法》(工业和信息化部令 第58号)，工业和信息化部办公厅于2024年2月20日发布《工业和信息化部办公厅关于组织开展2024年度工业节能监察工作的通知》(工信厅节函(2024)40号)。

在重点行业能效专项监察中提出：依据行业强制性能耗限额标准以及能效标杆水平、基准水平，聚焦石化化工(炼化、氯碱、纯碱、电石、化肥、无机盐、无机酸和有机酸、橡胶、醇醚、异氰酸酯、合成树脂、涂料、煤化工)、钢铁(焦化)、有色金属(电解铝、铜冶炼、工业硅)、造纸(纸浆、机制纸和纸板)、纺织(棉、化纤及混纺机织物、针织物、纱线，粘胶短纤维，聚酯涤纶)等行业企业，全面开展专项节能监察，力争实现行业企业全覆盖。

## 8 市场监管总局发布对商用燃气燃烧器具等产品实施强制性产品认证管理的公告

为进一步加强产品质量安全监管工作，根据《中华人民共和国认证认可条例》有关规定，市场监管总局于2024年4月7日发布公告，决定对商用燃气燃烧器具等产品实施强制性产品认证(以下称CCC认证)管理，对低压元器件恢复CCC认证第三方评价方式。

公告提出：对商用燃气燃烧器具、阻燃电线电缆、电子坐便器、电动自行车乘员头盔、可燃气体探测报警产品、水性内墙涂料、防爆灯具及控制装置实施CCC认证管理。2025年7月1日起，列入CCC认证目录的商用燃气燃烧器具、阻燃电线电缆、电子坐便器、可燃气体探测报警产品、水性内墙涂料，应当经过CCC认证并标注CCC认证标志后，方可出厂、销售、进口或者在其他经营活动中使用。2024年7月1日起，指定认证机构开始受理CCC认证委托，涉及的认证工作由现已具备相应产品种类指定业务范围的认证机构承担，实验室将另行指定。

其中CCC认证目录中新纳入的与涂料相关产品描述与界定如表2所示。

## 9 六部门联合开展绿色建材下乡活动

为深入贯彻党的二十大关于建设现代化产业体系

表2 CCC认证目录新纳入产品描述与界定(涂料部分)

Table 2 Descriptions and Definitions of Products Newly Included in the CCC Certification Catalogue  
(Parts for the Coatings Industry)

大类	产品种类及代码	对产品种类的描述	产品适用范围	对产品适用范围的描述或列举	说明
建材产品	水性内墙涂料 (2104)	适用于直接在现场涂装、工厂化涂装，对以水泥基及其他非金属材料(木质材料除外)为基材的建筑物内表面进行装饰和保护的各类建筑用水性内墙面涂料	水性内墙涂料	以合成树脂乳液、天然树脂乳液等为主要成膜物质，加入助剂、水或助溶剂等配制而成，涂覆在水泥基及其他非金属材料(木质材料除外)为基材的建筑物内表面的墙面涂料	1.适用标准： GB 18582 2.不包括水性外墙涂料、腻子、装饰板涂料、建筑无机粉体涂装材料

系、推进新型工业化和乡村振兴的决策部署,全面落实《绿色建材产业高质量发展实施方案》,加快绿色建材生产、认证和推广应用,促进绿色建材产业高质量发展,助力城乡建设绿色发展和美丽乡村建设,工业和信息化部、住房和城乡建设部、农业农村部、商务部、市场监管总局、广电总局决定在2022年及2023年试点工作基础上,在全国范围内深入开展绿色建材下乡活动。并于2024年4月17日发布《关于全面开展绿色建材下乡活动的通知》(工信厅联原(2024)21号)。活动内容包括以下几点。

(一)大力推进绿色建材产业高质量发展。深入实施《绿色建材产业高质量发展实施方案》,选择具有建材产业基础和区位优势县域、乡镇等,发挥“链主”企业带动作用,促进绿色建材产业链上下游、大中小企业协同发展,推动绿色建材生产、认证、流通、应用、服务全产业链高质量发展,培育特色产业集群。推进重点领域绿色化改造,加快《建材工业鼓励推广应用的技术和产品目录(2023年本)》中先进适用技术和产品在绿色建材产业中的应用。

(二)持续扩大参与下乡活动产品范围。参与活动的产品原则上应为获得绿色建材认证的产品,具体获证产品清单和企业名录由绿色建材产品认证技术委员会发布。各地可结合实际制定本地清单名录,对于未开展绿色建材产品认证的产品,应明确产品技术要求,确保产品符合要求,定期发布相关产品清单和企业名录,供活动各参与主体选用。

(三)鼓励推动绿色建材消费新业态新模式创新发展。建立多层次、多角度的绿色消费促进机制,研究将绿色建材产品纳入消费品以旧换新等政策实施范围。支持生产、建筑设计、装饰装修等企业联合为消费者提供绿色建材产品菜单式、定制化应用方案,探索装饰装修一体化服务新模式。支持依托家居专业店专卖店、家居建材市场、家装企业、设计公司、线上平台等组织巡展、促销、推介等活动,推动家居体验馆、生活馆等创新场景向社区和农村下沉,满足消费者多样化、个性化需求。支持电商平台设立绿色建材产品专区,联合参与绿色建材下乡活动的企业开展优惠促销。

(四)探索由“绿色建材产品”下乡向“绿色建材系统解决方案供应商+特色乡村建设服务商”下乡转变。因地制宜、就地取材,围绕农村建设迫切需要解决的建筑节能、抗震加固等重点问题,遴选一批经济实用的“小系统”解决方案,建设绿色建材应用示范工程。推动县级乡村建设项目库在库项目使用绿色建材产品,针对不同区域农村建筑特点,推出经济型绿色建材产品和整体房屋解决方案,打造一批适合本地农村消费者的特色乡村建设服务商,助力现代宜居农房建

设、农房节能改造、现代农业设施建设。

## 10 国务院印发《2024—2025年节能降碳行动方案》

节能降碳是积极稳妥推进碳达峰碳中和、全面推进美丽中国建设、促进经济社会发展全面绿色转型的重要举措。为加大节能降碳工作推进力度,采取务实管用措施,尽最大努力完成“十四五”节能降碳约束性指标,国务院于2024年5月23日印发《2024—2025年节能降碳行动方案》。

方案提出:新建和改扩建石化化工项目须达到能效标杆水平和环保绩效A级水平,用于置换的产能须按要求及时关停并拆除主要生产设施。严格执行建筑节能降碳强制性标准,强化绿色设计和施工管理,研发推广新型建材及先进技术。加快建筑节能改造。

## 11 市场监管总局发布《2023年定量包装商品净含量计量专项监督检查情况通报》

按照《市场监管总局关于加强民生计量工作的指导意见》《市场监管总局关于全面推进“双随机、一公开”监管工作的通知》和《市场监管总局办公厅关于开展2023年定量包装商品净含量计量专项监督检查的通知》要求,市场监管总局组织开展了2023年定量包装商品净含量计量专项监督检查,并于2024年5月24日发布了《2023年定量包装商品净含量计量专项监督检查情况通报》。

文件指出:从具体商品来看,涂料、合成洗涤剂、抽纸的净含量标注合格率分别为85.17%、90.62%、87.97%,相对偏低,具体如表3所示。

表3 涂料定量包装商品净含量计量专项监督检查情况  
Table 3 Special Metrological Supervision and Inspection of Quantitatively Packed Coatings Commodities' Net Content

商品名称	抽查批次	标注合格批次	检验合格批次	标注合格率/%	检验合格率/%
涂料	445	379	425	85.17	95.51

## 12 生态环境部公开征求《关于加强重点行业涉新污染物建设项目环境影响评价和排污许可工作的通知(征求意见稿)》意见

为贯彻落实《新污染物治理行动方案》相关要求,加强重点行业涉新污染物建设项目环境影响评价和排污许可管理,生态环境部组织编制完成《关于加强

重点行业涉新污染物建设项目环境影响评价和排污许可工作的通知(征求意见稿)》，于2024年6月7日公开征求意见，征求意见截止时间为2024年6月26日。以下两个方面涉及到涂料行业。

**突出管理重点。**重点关注重点管控新污染物清单、有毒有害污染物名录和优先控制化学品名录中已发布环境质量标准、污染物排放标准、环境监测标准，或具有标准化监测方法、污染治理技术的污染物，以及《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》(简称《斯德哥尔摩公约》)附件的化学物质。重点关注石化、涂料、纺织印染、橡胶、农药、医药、电镀、制革等重点行业建设项目。

**地方应积极探索完善涉新污染物建设项目环评管理。**地方生态环境部门应将不予审批的涉新污染物行业建设项目清单及时纳入生态环境分区管控生态环境准入清单，并根据国家和地方最新发布重点管控新污染物清单、有毒有害污染物名录、优先控制化学品名录以及相关环境质量标准、污染物排放标准、监测方法标准和污染治理技术规范等文件，及时更新、不断完善建设项目环评管理要求。可试点选取重点行业典型项目，根据新污染物最新管理要求和研究进展，探索建设项目中新污染物的源强核算方法、生态环境和人群健康影响评价方法、新污染物管控措施等。对石化、涂料、纺织印染、橡胶、农药、医药、电镀、制革等行业建设项目环评文件开展质量复核，重点复核评价因子筛选、工程分析和排放达标判定等内容，推动新污染物相关环评管理要求落实。

### 13 市场监管总局发布《2024年度实施企业标准“领跑者”重点领域》

为贯彻落实《国家标准化发展纲要》《推动大规模设备更新和消费品以旧换新行动方案》等要求，依据《市场监管总局等八部门关于实施企业标准“领跑者”制度的意见》，市场监管总局会同国务院有关部门，深入贯彻新发展理念，以促进消费、扩大内需，引领绿色消费，促进新质生产力发展等为目标，围绕产业高质量发展、绿色低碳转型，统筹考虑国际标准化组织(ISO)、国际电工委员会(IEC)标准战略中的重点领域、企业标准自我声明公开情况、消费者关注度以及标准对产品和服务质量提升效果，提出《2024年度实施企业标准“领跑者”重点领域》，并于2024年6月18日予以发布。涉及涂料及相关领域项目如表4所示。

### 14 工业和信息化部印发《化工行业智能制造标准体系建设指南(2024年版)》

为切实发挥标准对化工行业智能制造的引领和

表4 2024年度实施企业标准“领跑者”重点领域涉及涂料部分

Table 4 Key Areas for Implementation of Enterprise Standard “Front Runner” in 2024 (Parts for the Coatings Industry)

序号	产业类别	领域
46	化学原料和化学制品制造业	涂料、油墨、颜料及类似产品制造

支撑作用，持续完善标准体系，工业和信息化部组织编制并于2024年7月2日印发《化工行业智能制造标准体系建设指南》(2024年版)。

涂料行业所属智能制造标准体系结构如图1所示。

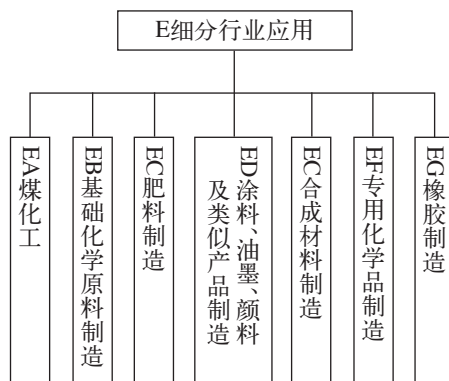


图1 涂料行业所属智能制造细分行业应用标准子体系  
Fig. 1 Subsystem of Application Standards for the Coatings Industry's Intelligent Manufacturing Segment

文件指出：涂料、油墨、颜料及类似产品制造标准包括专用装备与仪表数据采集、数据接口、系统集成标准，以及生产管控、配方配色管理、操作导航、HSE管理、仓储管理、条码管理等标准。

### 15 九部门联合印发《精细化工产业创新发展实施方案(2024-2027年)》

精细化学品和化工新材料是推动石化化工行业高质量发展的关键引擎，关乎重要产业链供应链安全稳定、绿色低碳发展、民生福祉改善。为贯彻国家有关规划重点任务，引导精细化工产业高端化、绿色化、智能化发展，工业和信息化部、国家发展和改革委员会、财政部、生态环境部、农业农村部、应急管理部、中国科学院、中国工程院、国家能源局联合制定并于2024年7月2日印发《精细化工产业创新发展实施方案(2024-2027年)》。以下3个方面涉及到涂料行业。

**加快关键产品攻关。**围绕新能源、新材料、生物技术、工业母机、医疗装备需求，采用“揭榜挂帅”“赛马机制”等方式开展协同创新，提升高端聚烯烃、合成树脂与工程塑料、聚氨酯、氟硅材料及制品、特种橡胶、

高性能纤维、高性能膜材料、电子化学品、高效低毒低残留农药、高端染料、特种涂料、特种胶黏剂、专用助剂和油剂、新型催化剂、高端试剂等领域关键产品供给能力。引导精细化工企业与专用设备制造企业、软件开发企业实施供需结对攻关,开发微通道反应器、特种分离设备、专用机泵、阀门、控制系统等重要装备及零部件,高效液相色谱仪等分析检测、结构表征用高端仪器和试剂,工艺参数在线检测、物性结构在线快速识别判定、全流程智能控制系统、故障诊断与预测性维护等过程控制软件,强化生产配套保障。

**促进优势产品提质。**推动涂料、染料、氟硅有机材料等具有比较优势行业实施“三品”行动,大力发展服务型制造,与下游协同聚焦新场景,研制新产品、制定新标准、开发新应用,提供定制化、功能化、专用化、系列化的产品和服务,由销售产品向提供一体化解决方案转型,开展品牌宣传周、行业质量管理小组等活动,提升品牌美誉度。

**在产品品质提升工程方面,**涂料行业要逐步削减高VOCs溶剂型涂料生产和使用,大力发展水性、粉末、辐射固化、高固体分、无溶剂等无(低)VOCs的环境友好、资源节约型涂料,用于大飞机、高铁、大型船舶、新能源、电子信息、家居家电、通用机械等领域的高性能涂料,满足消费升级需求。推动企业通过使用新技术(一体化涂装集成/复合技术、多种辐射固化技术、分子结构设计、无机有机复合改性、纳米技术等)、新材料(新型光固化材料、环保溶剂、新型颜填料、高性能特种树脂等)等,提升产品质量档次,增加绿色产品供给。推动企业根据客户需求开发定制产品,打造专业的涂装队伍,进一步提高产品加工性能、使用性能和质量稳定性。

**在产业集群集约发展工程方面,**涂料行业要区域间协调发展。引导地方统筹资源环境要素禀赋、产业发展基础、市场容量及“双碳”目标,加大自主创新与招商引资力度,加强区域间产业转移对接合作,积极延伸布局精细化工产业。其中,华东地区重点发展农药、染料(颜)料、高端橡塑助剂、工程塑料、高端热塑性弹性体、氟硅有机材料、电子化学品等;华南地区重点发展涂

料、胶黏剂、表面活性剂、塑料助剂、高端天然橡胶和合成橡胶、高端功能性树脂、热塑性弹性体、膜材料、电子化学品等;华北地区重点发展农药、涂料、表面活性剂、水处理剂、电子化学品等;华中地区重点发展磷系新材料、氟硅材料、电子化学品、高端橡塑助剂等;东北地区重点发展非粮生物基食品添加剂、饲料添加剂和表面活性剂,油田化学品、农药、涂料、分离介质及催化剂等;西南地区重点发展氟硅材料、磷系新材料、食品添加剂、饲料添加剂及胶黏剂、分离介质等;西北地区重点发展油田化学品、氟硅材料、高端功能性树脂和合成橡胶、高性能纤维和炼化催化剂等。

## 16 生态环境部征集先进大气污染防治、噪声与振动控制技术

为深入贯彻党的二十大精神,认真落实全国生态环境保护大会要求,根据《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国大气污染防治法》《中华人民共和国噪声污染防治法》相关规定,充分发挥先进技术在大气污染防治、噪声与振动控制和减污降碳协同增效中的重要作用,生态环境部于2024年7月11日发布《关于推荐先进大气污染防治、噪声与振动控制技术的通知》,向社会公开征集大气污染防治、噪声与振动控制及其减污降碳协同技术,编制《国家污染防治技术指导目录(2024年)》。

重点领域包括:石化、化工、工业涂装、包装印刷等行业挥发性有机物(VOCs)治理技术等。

## 17 生态环境部公开征求《危险废物排除管理清单(2024年版)》(征求意见稿)意见

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》等法律法规,完善危险废物鉴别制度,推动分级分类管理,生态环境部组织编制了《危险废物排除管理清单(2024年版)》(征求意见稿),于2024年9月23日公开征求意见,征求意见截止时间为2024年10月13日。表5所示以下两个方面涉及到涂料行业。

表5 《危险废物排除管理清单(2024年版)》中涉及涂料及相关领域部分

Table 5 Management List for the Exclusion of Hazardous Wastes (2024) (Parts for the Coatings and Related Industries)

序号	固体废物名称	行业来源	固体废物描述
7	水性建筑墙面涂料生产过程产生的废水处理污泥	涂料制造	水性建筑墙面涂料生产废水经处理产生的废水处理污泥
8	丙烯酸乳液生产过程产生的滤渣和废水处理污泥	涂料制造	以丙烯酸及其酯类、苯乙烯、醋酸乙烯等为主要原料,经有机单体聚合反应生产丙烯酸乳液过程产生的过滤残渣(乳液表层的结皮物),以及废水处理污泥

## 18 五部门联合印发《国家危险废物名录（2025年版）》

《国家危险废物名录（2025年版）》于2024年11月8日由生态环境部2024年第5次部务会议审议通过，并经国家发展改革委、公安部、交通运输部、国家卫生健

康委同意，于2024年11月26日公布，自2025年1月1日起施行。国家危险废物名录中涉及涂料部分如表6所示，《危险废物豁免管理清单》中涉及涂料部分如表7所示。

表6 《国家危险废物名录》中涉及涂料部分

Table 6 National List of Hazardous Wastes (Parts for the Coatings Industry)

废物类别	行业来源	废物代码	危险废物	危险特性
HW12 染料、涂 料废物	涂料、油墨、颜 料及类似产品 制造	264-002-12	铬黄和铬橙颜料生产过程中产生的废水处理污泥	T
		264-003-12	钼酸橙颜料生产过程中产生的废水处理污泥	T
		264-004-12	锌黄颜料生产过程中产生的废水处理污泥	T
		264-005-12	铬绿颜料生产过程中产生的废水处理污泥	T
		264-006-12	氧化铬绿颜料生产过程中产生的废水处理污泥	T
		264-007-12	氧化铬绿颜料生产过程中烘干产生的残渣	T
		264-008-12	铁蓝颜料生产过程中产生的废水处理污泥	T
		264-009-12	使用含铬、铅的稳定剂配制油墨过程中，设备清洗产生的洗涤液和废水处理污泥	T
		264-010-12	油墨生产、配制过程中产生的废蚀刻液	T
		264-011-12	染料、颜料及中间体生产过程中产生的废母液、残渣、废吸附剂和中间体	T
		264-012-12	其他油墨、染料、颜料、油漆（不包括水性漆）生产过程中产生的废水处理污泥和蒸发处理残渣（液）	T
	264-013-12	油漆、油墨生产、配制和使用过程中产生的含颜料、油墨的废有机溶剂	T	
	非特定行业	900-250-12	使用有机溶剂、光漆进行光漆涂布、喷漆工艺过程中产生的废物	T,I
		900-251-12	使用油漆（不包括水性漆）、有机溶剂进行阻挡层涂敷过程中产生的废物	T,I
		900-252-12	使用油漆（不包括水性漆）、有机溶剂进行喷漆、上漆过程中过喷漆雾湿法捕集产生的漆渣、以及喷涂工位和管道清理过程产生的落地漆渣	T,I
		900-253-12	使用油墨和有机溶剂进行印刷、涂布过程中产生的废物	T,I
		900-254-12	使用遮盖油、有机溶剂进行遮盖油的涂敷过程中产生的废物	T,I
		900-255-12	使用各种颜料进行着色过程中产生的废颜料	T
		900-256-12	使用酸、碱或者有机溶剂清洗容器设备过程中剥离下的废油漆、废染料、废涂料	T,I,C
900-299-12	生产、销售及使用过程中产生的失效、变质、不合格、淘汰、伪劣的油墨、染料、颜料、油漆（不包括水性漆）	T		
HW13 有机树脂 类废物	合成材料制造	265-101-13	树脂、合成乳胶、增塑剂、胶水/胶合剂合成过程产生的不合格产品（不包括热塑型树脂生产过程中聚合物经脱除单体、低聚物、溶剂及其他助剂后产生的废料，以及热固型树脂固化后的固化体）	T
		265-102-13	树脂、合成乳胶、增塑剂、胶水/胶合剂生产过程中合成、酯化、缩合等工序产生的废母液	T
		265-103-13	树脂（不包括水性聚氨酯乳液、水性丙烯酸乳液、水性聚氨酯丙烯酸复合乳液）、合成乳胶、增塑剂、胶水/胶合剂生产过程中精馏分离、精制等工序产生的釜底残液、废过滤介质和残渣	T
		265-104-13	树脂（不包括水性聚氨酯乳液、水性丙烯酸乳液、水性聚氨酯丙烯酸复合乳液）、合成乳胶、增塑剂、胶水/胶合剂合成过程中产生的废水处理污泥（不包括废水生化处理污泥）	T

续表

废物类别	行业来源	废物代码	危险废物	危险特性
HW34 废酸	涂料、油墨、颜料及类似产品制造	264-013-34	硫酸法生产钛白粉(二氧化钛)过程中产生的废酸	C,T

表7 《危险废物豁免管理清单》中涉及涂料部分

Table 7 List of Exemptions from Hazardous Waste Management (Parts for the Coatings Industry)

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

## 19 四部委印发《标准提升引领原材料工业优化升级行动方案(2025-2027年)》

为贯彻落实《国家标准化发展纲要》《“十四五”原材料工业发展规划》《新产业标准化领航工程实施方案(2023-2035年)》等要求,以标准提升引领原材料工业供给高端化、结构合理化、发展绿色化、产业数字化、体系安全化发展,工业和信息化部、生态环境部、应急管理部、国家标准化委员会组织编制并于2024年12月13日印发《标准提升引领原材料工业优化升级行动方案(2025-2027年)》。

在**新材料标准创新工程**中提出:**关键战略材料**。重点开展超高纯金属及合金靶材/蒸发料、形状记忆合金、高端聚烯烃、电子气体分离膜材料、电池膜材料、光学膜材料、光伏用膜材料、生物基新材料、特种涂料、特种胶黏剂、新型催化剂、高端试剂、稀土储氢材料、稀土磁性材料、稀土光功能材料、反光釉料、新能源复合金属材料、新能源电池材料等关键战略材料标准制修订。

在**原材料标准筑基工程**中提出:**质量提升**。推动原材料工业产品和装备相关标准的升级换代,提升产品供给质量,促进用材结构升级。开展轮胎、涂料、装饰装修材料等产品使用说明书标准研制。推进水泥、安全玻璃、防水卷材、轮胎、化肥等重点产品质量追溯标准,合成橡胶、轴承钢等基础产品质量分级标准,建材企业质量控制能力分级标准制修订。研究制定涂层剂、聚氨酯树脂等挥发性有机物含量限值强制性国家标准,建立低(无)挥发性有机物含量产品标识制度。

## 20 八部门印发《绿色技术推广目录(2024年版)》

为深入贯彻党的二十大和二十届二中、三中全会精神,落实《国务院关于加强建立健全绿色低碳循环发展经济体系的指导意见》(国发〔2021〕4号)有关要求,按照《关于进一步完善市场导向的绿色技术创新体系实施方案(2023-2025年)》(发改环资〔2022〕1885号)工作安排,国家发展改革委、科技部、工业和信息化部、自然资源部、生态环境部、住房城乡建设部、国务院国资委、国家能源局遴选编制并于2024年12月24日印发《绿色技术推广目录(2024年版)》。其中涉及涂料部分如表8所示。

## 21 工业和信息化部公示《2024年度绿色制造名单》

为推动制造业高端化、智能化、绿色化发展,加快构建绿色制造和服务体系,经申报单位自愿申报、第三方机构评价、省级工业和信息化主管部门评估确认及专家论证等程序,工业和信息化部于2024年12月公示《2024年度绿色制造名单》,涂料及相关企业入选名单如表9、表10所示。

## 22 结语

2024年,国家有关部门出台了多项有关涂料、涂装领域的政策法规,从环境保护、污染防治、节能降碳、绿色消费、固废处理、安全监管、产品认证、高质量发展、绿色制造、减费降税等方面对行业进行了规范,这些政策法规对于推动行业的发展起到了很大的

表8 《绿色技术推广目录(2024年版)》中涉及涂料部分

Table 8 Green Technology Promotion Catalogue (2024) (Parts for the Coatings Industry)

序号	技术名称	产业类别	工艺技术内容	主要技术参数	应用案例
9	气凝胶保温隔热涂料	高效节能装备制造	系统的核心技术涵盖气凝胶材料的运用、配方的改良、分散工艺、黏结剂的选择、涂层结构的规划、耐候性与耐久性技术以及施工流程等。气凝胶材料依靠极低的热导率以及独特的构造实现高效隔热。借助对配方的优化、分散技术的实施来确保涂料的性能，规划科学合理的涂层结构和施工工艺来增强性能	1 mm材料热阻 $\geq 0.2 \text{ m}^2 \cdot \text{K}/\text{W}$ ；等效导热系数 $\leq 0.005 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ ，防火等级A2	案例1：湖南吉利汽车职业技术学院外墙及屋顶保温隔热工程。建设规模：建筑面积约24万 $\text{m}^2$ ，建筑设计能耗400万 $\text{kW} \cdot \text{h}/\text{a}$ 。生态效益：防水保温及装饰系统层厚度不到传统材料的1/10，空调使用能耗不到设计的30%，年减碳量约3 126 t。 案例2：大唐湘潭发电有限责任公司烟道防腐保温工程改造项目。建设规模：施工面积约1万 $\text{m}^2$ 。生态效益：烟道热损失减少30%，年节碳量约4 011 t
14	涂装前处理低温脱脂除油节能减碳技术	高效节能装备制造	核心技术是水力空化技术。其工艺是，把脱脂液从脱脂槽中抽取，通过泵输送进入水力空化发生器进行空化处理，利用水力空化技术进行高效破乳，释放出来的油通过溢流方式进行全自动油水分离。通过水力空化发生器对脱脂液的不断循环处理，降低脱脂温度，减少能耗，延长脱脂液使用周期、减少废液排放	水力空化系统处理量达到30 $\text{m}^3/\text{h}$ 以上；在不更换脱脂剂的前提下，降低脱脂温度7~10 $^{\circ}\text{C}$ ，使脱脂温度降至45 $^{\circ}\text{C}$ 以下；破乳除油效率为，油水分离率 $\geq 99\%$ (或控制槽液油含量 $\leq 1 \text{ g}/\text{L}$ )	案例1：一汽-大众汽车有限公司成都基地涂装车间新增低温物理除油项目。建设规模：10条涂装处理线，每条线3个脱脂区。生态效益：项目可降低脱脂温度10 $^{\circ}\text{C}$ ，每条产线减少二氧化碳排放1 540 t/a。 案例2：吉利汽车集团有限公司杭州湾基地涂装车间低碳改造项目。建设规模：1套低温脱脂除油节能减碳装置，实现对脱脂液实时在线处理、循环利用。生态效益：项目可降低脱脂温度10 $^{\circ}\text{C}$ ，减少脱脂废液排放1 600 t/a，每条产线减少二氧化碳排放3 287.39 t/a

表9 2024年度绿色工厂公示名单涉及涂料相关企业

Table 9 2024 List of Green Factories (Related Coatings Enterprises)

地区	工厂名称
天津	天津市新丽华色材有限责任公司
河北	廊坊立邦涂料有限公司
上海	阿克苏诺贝尔漆油(上海)有限公司
上海	立邦新型材料(上海)有限公司
上海	中南水性涂料(上海)有限公司
江苏	中海油常州环保涂料有限公司
安徽	安徽虹泰新材料股份有限公司
安徽	安徽三棵树涂料有限公司
安徽	安徽桑瑞斯环保新材料有限公司
河南	河南颂源涂料有限公司
河南	龙佰集团股份有限公司
湖南	邦弗特新材料股份有限公司
广东	阿克苏诺贝尔漆油(广州)有限公司
广东	佛山市科顺建筑材料有限公司
广东	广东巴德士新材料有限公司
重庆	重庆三峡油漆股份有限公司
四川	龙佰四川钛业有限公司

表10 2024年度绿色供应链管理企业公示名单涉及涂料企业

Table 10 2024 List of Green Supply Chain Management Enterprises (Related Coatings Enterprises)

地区	工厂名称
福建	三棵树涂料股份有限公司
广东	珠海展辰新材料股份有限公司

促进作用，而且将持续促进涂料、涂装行业的高质量发展。目前，我国涂料行业的整体发展水平与国外发达国家相比还有一定的差距，我国涂料企业也都有较大的发展空间。这些政策法规的出台，将引领涂料行业健康发展，指导涂料、涂装企业技术提升。展望2025年，不确定性因素仍然很多，部分下游产业发展不容乐观，随着市场竞争加剧和优胜劣汰，以及通过企业兼并重组和产业链的延伸，涂料、涂装行业将进一步规范。2025年是全面贯彻落实党的二十届三中全会精神的关键之年，也是全面完成“十四五”规划目标的收官之年，涂料行业也要提升自身能力，在协同合作、智能化、数字化等方面获得创新能力，在不确定性中寻求确定，在变局中开创新局。

# 坚定信心,保持定力,融合发展 ——2024年中国氧化铁行业经济运行情况 回顾及2025年展望

林治华

(中国涂料工业协会氧化铁系颜料分会,北京 100079)

**摘要:** 综述了2024年中国氧化铁行业所处的经济环境,梳理了各项技术经济指标完成情况、生产营销情况,并对行业进出口数据进行了分析,回顾了氧化铁行业2024年整体运行情况,并对2025年发展方向进行了展望。

**关键词:** 氧化铁;经济运行;进出口;展望;2024年

中图分类号: TQ630.4<sup>+</sup>9; TQ622.1<sup>+</sup>5

文献标识码: C

文章编号: 1006-2556(2025)01-0010-09

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2025.01.002

## Maintain Resolve for Integrated Development with Firm Confidence ——Review of China Iron Oxide Industry's Economic Performance in 2024 and Outlook of 2025

LIN Zhi-hua

(Iron Oxide Pigments Branch of CNCIA, Beijing 100079, China)

**Abstract:** This paper summarizes the economic environment of China iron oxide industry in 2024, sorts out the completion of the technical and economic indicators, production and marketing, analyzes the import and export data of the industry, reviews the iron oxide industry's overall performance in 2024, and envisions the direction of industry's development in 2025.

**Key words:** iron oxide, economic performance, import and export, envision, 2024

### 1 2024年的中国经济形势

当前,中国氧化铁产业和中国经济一样,面临着非常特殊的需求结构调整期和转型升级深化期;国际上百年变局加速演进,全球经济增长乏力,结构调整带来阵痛。

从外部看,外部环境复杂性、严峻性、不确定性上升。逆全球化、贸易保护主义愈演愈烈,全球通胀水平

较高,一些国家筑起“小院高墙”,地缘政治冲突加剧。从内部看,国内有效需求不足,社会预期偏弱,经济发展仍需要采取各种措施予以提高和补充,形势严峻复杂,任务艰巨繁重。这些都对中国经济、石化产业及氧化铁行业发展形成扰动。

在这种困难形势下氧化铁行业以“坚定信心、保持定力、融合发展”为宗旨,加强产业链供应链上下游

收稿日期: 2025-01-30

作者简介: 林治华(1941-),男(汉族),安徽六安人。主要从事氧化铁行业经营情况和市场发展分析。

之间的协同合作,加强紧密和稳定的供需关系,保持韧劲,逆向而行,迎难而上,行业内产业链供应链协同致胜,保持战略定力,坚持稳中求进,共同推动产业的绿色低碳高质量发展。

2024年,氧化铁行业经济运行总体平稳、稳中有进。同时主动作为,在国家的一揽子增量政策推动下,因地制宜稳步发展新质生产力,推动新动能积厚成势,传统动能焕新升级。在外部压力增大、内部困难增多的条件下,氧化铁行业2024年取得这份成绩,实属不易,显现出中国氧化铁行业有实力、有定力、有动力。2025年,外部环境会继续变化,但中国经济基础稳、优势多、韧性强、潜能大的优势不会变,经济长期向好的支撑条件和基本趋势没有变。“以不变应万变”,2025年氧化铁行业稳定运行、向好发展值得期待。

## 2 氧化铁行业完成的各项技术经济指标 (见表1)

表1 2023–2024年中国氧化铁系颜料生产经营数据  
Table 1 Data of China Iron Oxide Pigment Production and Operation from 2023 to 2024

项目	2024年	2023年	同比/(±)%
生产能力/( $\text{万t} \cdot \text{a}^{-1}$ )	70	70	—
产能/( $\text{万t} \cdot \text{a}^{-1}$ )	68	65	4.61
产量/万t	62.59	58.93	6.21
销售收入/亿元	44.61	41.64	7.13
销售量/万t	63.96	55.25	15.76
产销率/%	102.19	93.76	—
内销量/万t	28.80	26.364	109.24
出口量/万t	33.934	27.968	21.33
出口创汇/亿美元	3.244	3.11	4.32
库存量/万t	5.0	3.5	42.86

## 3 氧化铁生产营销情况(见表2~表4)

表2 2024年氧化铁行业提供的各类品种数量

Table 2 Amounts of Various Types Provided by the Iron Oxide Industry in 2024

品种		氧化铁红系列	氧化铁黄系列	氧化铁黑系列	其他	合计
产量/万t	2024年	34.26	18.99	12.42	3.38	69.05
	2023年	33.85	18.00	11.36	3.72	66.93
同比/%		1.21	5.50	9.33	-9.14	3.17

表3 2024年氧化铁行业供应市场的产品消费数量

Table 3 Consumption of Products Supplied by the Iron Oxide Industry to the Market in 2024

市场		建材	涂料	橡胶、塑料	陶瓷、造纸	其他	合计
消费量/万t	2024年	8.10	12.26	2.88	1.38	4.18	28.80
	2023年	7.426	11.568	2.635	1.26	3.476	26.364
同比/%		9.07	5.98	9.29	9.52	20.25	9.59

表4 2024年我国氧化铁的表现消费量

Table 4 Apparent Iron Oxide Consumption of China in 2024

市场		建材	涂料	橡胶、塑料	陶瓷、造纸	其他	合计
表观消费量/万t	2024年	8.51	12.94	3.06	1.62	4.09	30.22
	2023年	8.28	12.74	2.80	1.34	3.83	28.99
同比/%		2.78	1.57	9.28	20.89	6.78	4.24

## 4 2024年氧化铁进出口情况

2024年中国氧化铁进出口情况详见表5、图1~图4、表6、图5~图10所示。

2024年,外贸发展面临的困难挑战较多,但氧化铁行业经济韧性强、潜力大、活力足,氧化铁产业长期向好的基本面依然不变。年经济指标有望总体回升,要更加坚定推动外贸稳规模、优结构的信心。

表5 2023–2024年中国氧化铁进出口数据

Table 5 Data of China Iron Oxide Import and Export from 2023 to 2024

年份	出口		进口	
	数量/万t	金额/亿美元	数量/万t	金额/亿美元
2024	33.934	3.244	19.838	0.807 6
2023	27.968	3.11	15.73	0.80
增长率/%	21.33	4.32	6.13	0.96

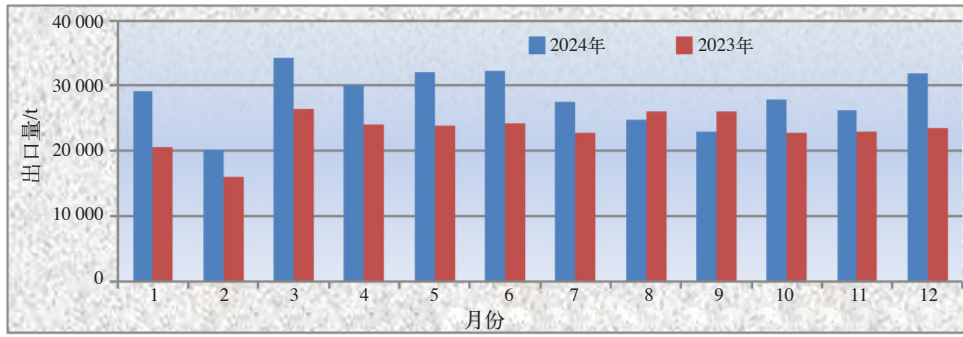


图1 2023-2024年1-12月中国氧化铁出口量对比

Fig. 1 Comparison of China Iron Oxide Export Volume from January to December between 2023 and 2024

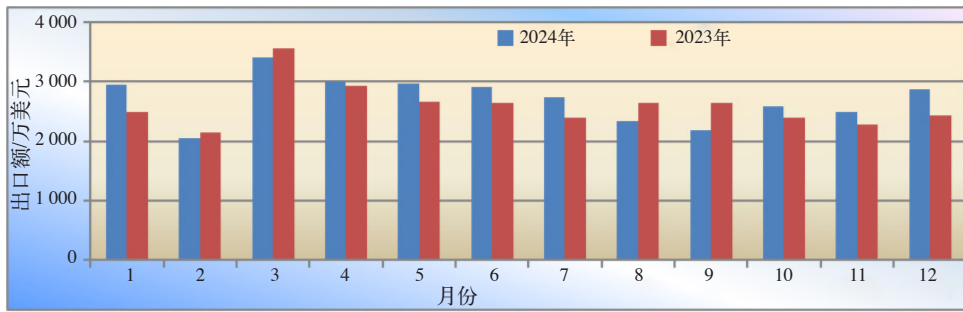


图2 2023-2024年1-12月中国氧化铁出口额对比

Fig. 2 Comparison of China Iron Oxide Export Value from January to December between 2023 and 2024

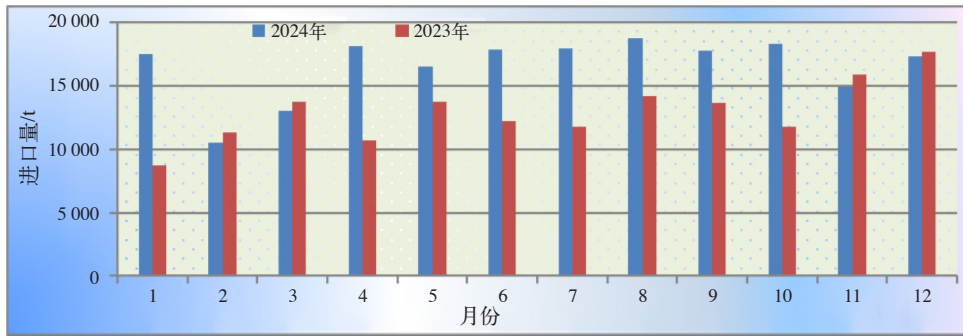


图3 2023-2024年1-12月中国氧化铁进口量对比

Fig. 3 Comparison of China Iron Oxide Import Volume from January to December between 2023 and 2024

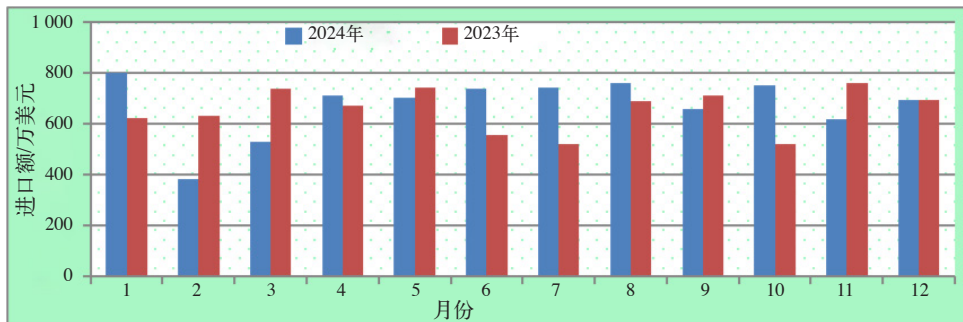


图4 2023-2024年1-12月中国氧化铁进口额对比

Fig. 4 Comparison of China Iron Oxide Import Value Data from January to December between 2023 and 2024

表6 2023–2024年中国氧化铁出口美国、欧洲、东南亚相关情况

Table 6 China Iron Oxide Exports to the United States, Europe and Southeast Asia from 2023 to 2024

年份	美国		欧洲		东南亚	
	出口量/万t	出口额/亿美元	出口量/万t	出口额/亿美元	出口量/万t	出口额/亿美元
2024	7.630 8	0.719 96	8.143	0.825 6	8.054	0.830 9
2023	5.244 4	0.572 5	6.13	0.718 2	7.58	0.837 6
同比/%	45.50	25.76	32.84	14.95	6.25	-0.8

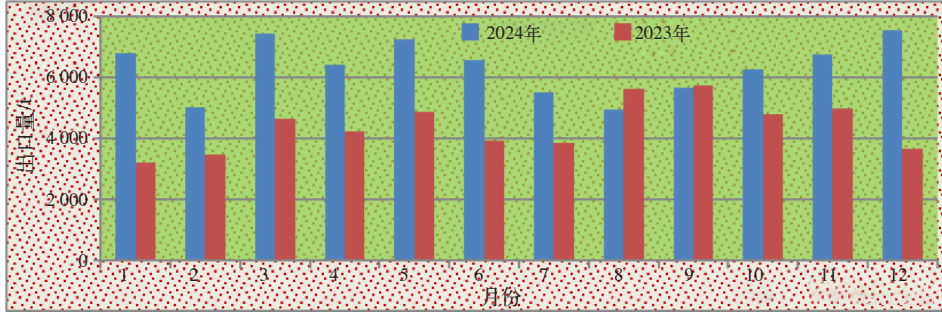


图5 2023–2024年1–12月中国氧化铁对美国出口量对比

Fig. 5 Comparison of Volume of China Iron Oxide Export to the United States from January to December between 2023 and 2024

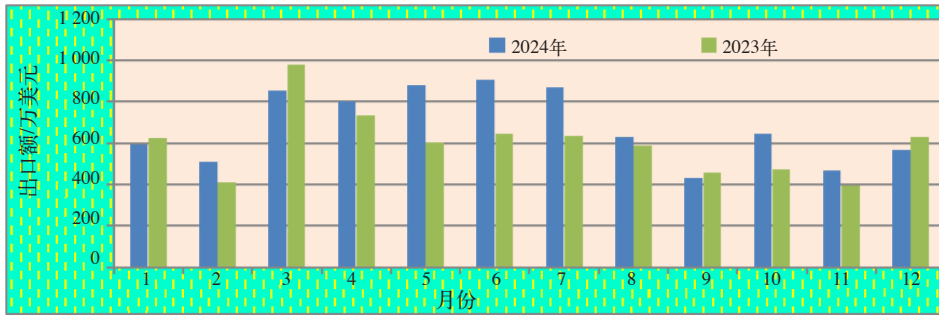


图6 2023–2024年1–12月中国氧化铁对美国出口额对比

Fig. 6 Comparison of Value of China Iron Oxide Export to the United States from January to December between 2023 and 2024

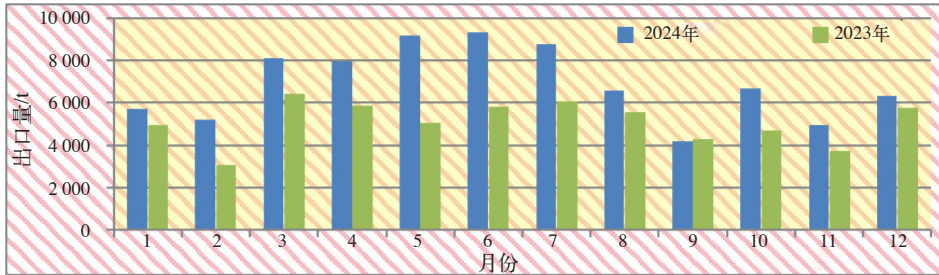


图7 2023–2024年1–12月中国氧化铁对欧洲出口量对比

Fig. 7 Comparison of Volume of China Iron Oxide Export to Europe from January to December between 2023 and 2024

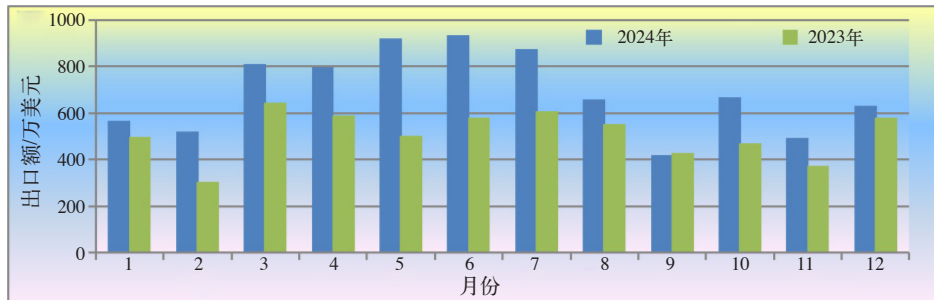


图8 2023–2024年1–12月中国氧化铁对欧洲出口额对比

Fig. 8 Comparison of Value of China Iron Oxide Export to Europe from January to December between 2023 and 2024

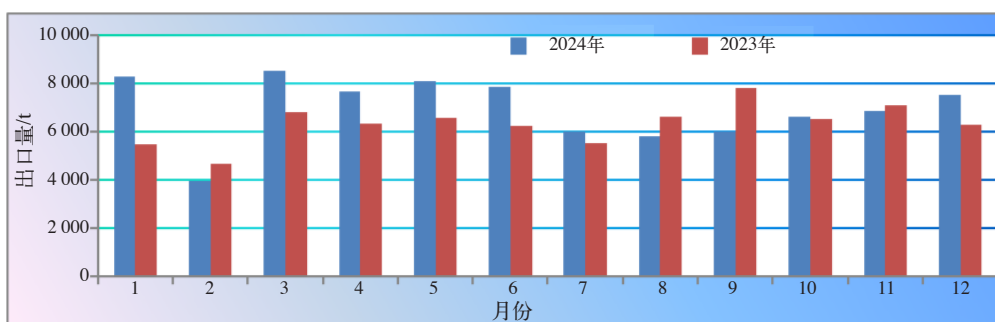


图9 2023-2024年1-12月中国氧化铁对东南亚出口量对比

Fig. 9 Comparison of Volume of China Iron Oxide Export to Southeast Asia from January to December between 2023 and 2024

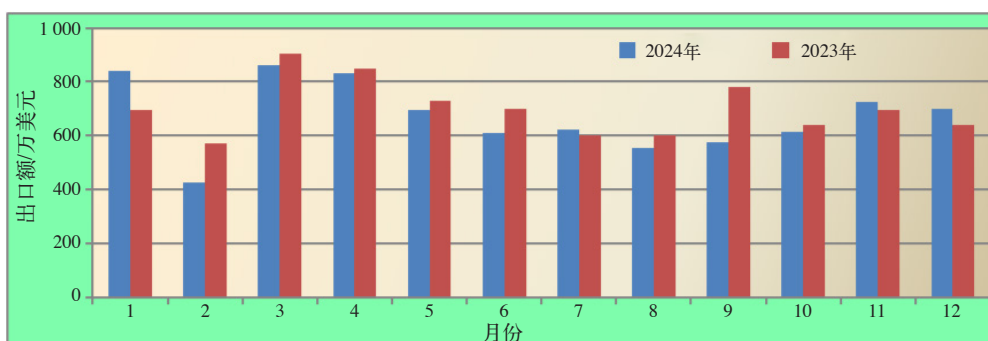


图10 2023-2024年1-12月中国氧化铁对东南亚出口额对比

Fig. 10 Comparison of Value of China Iron Oxide Export to Southeast Asia from January to December between 2023 and 2024

## 5 氧化铁行业2024年市场整体运行情况

### 5.1 化工原料呈现“涨价潮”

进入2024年以来,涂料颜料上游原材料的价格持续波动,而下游市场持续冷淡,中小企业在上下游加压之下难以生存。2025年内氧化铁、钛白粉、颜料、树脂等行业供给侧的调价情况或将持续蔓延,整个行业在成本高企和冷淡下游的夹击中竞争加速,产品遭遇不可抗力,原料涨价给涂料颜料产业带来了较大的压力。随着下游复苏预期迟迟未提升,工程项目开开停停,后续的停限产也让大家陷入高库存压力之中,化工品价格持续下跌。

受地缘因素影响,很多国际航运公司纷纷选择在红海航线停运或绕道,直接导致国际大宗商品供应链配送效率下降,货物成本和运费上涨。

面对多方面的压力,不涨价就意味着利润压缩、难以生产,甚至威胁长远发展规划,涨价则可能造成客户流失、失去市场份额,从而影响品牌形象。不少涂料颜料企业选择明处不涨价、暗中降价的方式来应对这种两难局面。其他产业的价格战,都将逆势传导到中游涂料颜料行业中,成本上涨带来了物价上涨,物价上涨抑制了消费需求,进而使经营者入不敷出,最终又导致大家收入跟不上预期,又进一步抑制了消费

的欲望。

### 5.2 下游市场萎缩愈发竞争加剧

建涂企业下游市场萎缩,严重影响了建筑涂料用颜料市场的正常运作,生意订单减少,竞争愈发加剧,无法解决资金链危机,也无法支撑企业继续采购、生产和稳定销售。整体经济环境不好,下游市场寒冬,面对减量市场,最直接就是降价,带来了更加凶猛的价格战。价格战虽占领了市场,却难以保证盈利,集中度低以及同质化严重,拉开了涂料行业“微利”时代的序幕。企业为了保证盈利和抢夺订单也难以坚持本心,加剧了劣币驱逐良币的局面。

由于细分领域市场需求大多下滑,激烈竞争之下涂料企业的盈利能力也被削弱,业绩下滑和亏损成为常态,时代的车轮更替向前,单一的发展模式无法应对复杂的形势,无法在短期内迅速改善,企业转型升级的时间已经进入倒计时。多渠道发力和及时调整,才能够在风雨飘摇中等到希望和机会,才有可能顺利“过冬”。

### 5.3 经销商生存面临挑战,生存空间被压缩

颜料经销商作为产业链中的“最后一公里”,和颜料生产企业是合作共赢的关系,承载着将产品送达消费者的重任,更是推动行业持续发展和创新的关键力量。

时代在变，消费环境也在变，传统的经营模式和消费理念已跟不上时代，颜料经销商群体正经历着各种各样的经营困局。随着市场竞争的加剧，经销商面临着前所未有的挑战。颜料下游房地产等需求不足，工业领域开工率较低等给经销商带来了压力。在“信息差、物流差、价格差”之下赚钱谋生，近些年利润直线下滑，只有5%~10%。

消费者消费降级，下游领域订单下滑，使得颜料企业陆续加入内卷之中，价格战不足为奇。传统行业也开始在电商渠道全面铺开，比如颜料等化工产品，利用社交媒体平台进行营销，比传统方式更为吸引客户，因此能够给出更低的价格折扣和优惠。服务处于产业链利润的高端，创造的利润占2/3，而生产加工环节却处于低端，创造的利润仅有1/3。

颜料企业为了能够获取订单，降价并采用“互利”给客户返利，或者是一单一议等，价格战之下难有赢家，自身利润微薄的同时，就更难以估计中间商的利润。

从价格到质量，从产品到服务，颜料企业开始转型升级，提供服务等增值服务，这种转变使得经销商的传统角色受到冲击，工厂下单、工厂配送，绕过了建材市场和当地经销商环节，直接触达消费者，买卖双方都能获取更多的利益。企业既做生产商又做销售商，只为拉近与消费者的距离。

#### 5.4 供大于求，呈现增长态势

2024年氧化铁供应端保持增长态势，传统下游需求增量有限，新下游发力不足，供需失衡仍使行业面临窘境，价格或保持持平走势。

供应保持增长，氧化铁国内预计2025年有近80万t/a产能释放，国内产量65万t，与2024年持平，产能过剩趋势或更加严重。在产能扩张稳步推进的驱使下，产量会逐步增加，供应压力将进一步增大。

需求跟进不足，2024年氧化铁需求增长点依然集中在涂料、建材领域，在国内市场供大于求的态势下，出口很难在短时间有大的增长。

价格低位向下，基于市场供需失衡态势加剧，叠加原料价格整体偏弱，成本面支撑乏力，2024年国内价格或保持小幅下跌走势，根据终端淡旺季等因素整体呈“M”走势。一季度处于春节前后，成交价或有一定商谈空间；二季度市场逐步进入盘整阶段，企业产销计划较为集中，价格走势将以震荡下行为主；三季度叠加秋季市场启动，供需关系向好，推动市场上行；四季度需求相对弱势，产品价格或有下行预期，出口情况存在不确定性因素，价格尚存波动空间。

2024年产品均价在6 200~6 500元/t，但“金九银十”的氧化铁需求旺季并不旺，没有出现全年价格预期的高点6 800~7 000元/t。

高质量的原材料产品对于驱动市场应用的无机颜料迈向高质量发展起到了至关重要的推动作用。然而，在当前市场深陷严重“内卷”的情境下，生产企业所面临的单纯的价格竞争挑战是难以为继的，不利于企业的可持续发展，唯有价值竞争才是企业应当致力追求的目标，这是不断前行的核心原则。

#### 5.5 低碳发展降本增效，2023年度“能效领跑者”名单

中国石油和化学工业联合会公布的2023年度重点耗能产品能效“领跑者”和“企业节能优秀管理者”名单中，氧化铁行业入围企业如表7~表9所示。

表7 能效“领跑者”生产企业(氧化铁红产品生产企业)  
Table 7 Energy Efficiency “Front Runner”  
Production Enterprises  
(Iron Oxide Red Product Production Enterprises)

序号	企业名称	吨氧化铁系颜料综合能耗/千克标准煤
1	江苏宇星科技有限公司	386
2	浙江华源颜料股份有限公司	439
3	铜陵瑞莱科技有限公司	468

表8 能效“领跑者”生产企业(氧化铁黄产品生产企业)  
Table 8 Energy Efficiency “Front Runner”  
Production Enterprises  
(Iron Oxide Yellow Product Production Enterprises)

序号	企业名称	吨氧化铁系颜料综合能耗/千克标准煤
1	浙江华源颜料股份有限公司	492
2	铜陵瑞莱科技有限公司	508
3	宜兴华谊一品着色科技有限公司	513

表9 能效“领跑者”生产企业(氧化铁黑产品生产企业)  
Table 9 Energy Efficiency “Front Runner”  
Production Enterprises  
(Iron Oxide Black Product Production Enterprises)

序号	企业名称	吨氧化铁系颜料综合能耗/千克标准煤
1	德清县一帆颜料有限公司	230
2	江苏宇星科技有限公司	281
3	焦作佰利联合颜料有限公司	436

对于以上数据，吨氧化铁系颜料综合能耗统计范围和计算方法参照GB 32051—2024《钛白粉和氧化铁颜料单位产品能源消耗限额》。

#### 5.6 继续实施外贸提质增效

氧化铁的外贸企业年内顶住压力，同世界各地的经贸伙伴，继续保持良好的发展态势，对三大贸易伙伴美国、欧盟、东盟出口量合计占氧化铁出口总量的75%，出口总额的73%，表明氧化铁持续出口的贸易规

模继续向好,区域紧密合作、贸易多元共进的国际市场布局继续发展良好,实属不易。

作为拉动经济增长的“三驾马车”之一,外贸在带动消费、扩大就业、促进经济增长方面发挥着重要作用。当前,外部环境动荡不安,经济因素和非经济因素相互交织,中国氧化铁外贸发展面临着困难挑战较多。在此背景下,深耕国内市场、开拓国际市场对氧化铁的外贸进一步提质增效至关重要。

## 6 2025年氧化铁行业发展建议和展望

中央经济工作会议以及中央各项经济政策的颁布实施,为氧化铁生产企业在复杂多变的经济环境中锚定了方向,提供了行动指南。积极打造“安全、绿色、提质、高效”的高质量转型发展,以市场为龙头,在维持国内市场的基本盘后,持续加大氧化铁国际市场的拓展,力争在中亚、东南亚、中东、非洲等市场实现新突破,保持外贸出口产品有所增长。正确处理好速度与质量、发展与环保、安全的关系,推动行业高质量发展和经济繁荣做出应有贡献。

2025年,氧化铁产业将推动行业稳中求进、以进促稳,保持行业经济稳定增长,保持就业、物价总体稳定,促进业内员工收入有所增长和经济增长同步,提高氧化铁行业调控的前瞻性、针对性、有效性。

### 6.1 在市场竞争中及时调整企业战略,提高核心竞争力

近年来生产企业、经销商都面临着未有的困境与挑战。地产低迷、消费需求乏力、市场疲软、库存上升、利润降低、信心不足、价格下行等,如何积极应对新变化、如何破局是大家最为关心的话题。

当前的竞争环境日趋激烈,在全球经济一体化的背景下,企业都在积极拓展市场,寻求增长。企业的竞争对手不仅包括同行业的其他企业,还包括跨界竞争者和技术驱动的新兴企业。这使得我们需要不断地对本企业的战略目标进行及时调整,提高核心竞争力,才能在激烈的市场竞争中脱颖而出。

### 6.2 提升市场竞争力

一个企业的成功不仅在于产品的品质,更在于所提供的服务标准,通过新技术、新产品、新业务等创新,建立多元化的销售渠道。除了传统的线下销售渠道外,积极开拓线上销售渠道,包括社交媒体、电商平台等,以覆盖更广泛的客户群体。随着建材涂料行业的快速发展与市场竞争者的涌现,客户对颜料的需求在不断变化,个性化需求层出不穷,经销商需要紧跟市场趋势,不断更新产品和服务。

颜料发展至今,产品之间的差异化较小,只有找到独特的卖点,才能满足消费者的个性化需求,而随

着消费者对生活品质要求的提高,他们也越来越注重产品的品质、安全性与健康因素。同时品牌力强的产品往往具有较高的知名度和信誉度,当消费者面临众多选择时,他们更倾向于选择熟悉和信任的品牌,比如一品、华源、宇星、三环、瑞莱、优灿、鹏翔、灿日、光大(盛彩)、一帆、新乐仕、海康、美史乐、富申、彩客、粤桥、创阳等众多新老品牌。给客户全程贴心的服务是我们努力的方向,协同致胜。服务无小事,细节见真情,我们要从每一个细节入手,为客户提供更加贴心、周到的服务,让客户感受到我们的用心和专业。

### 6.3 把氧化铁传统产业打造成为发展新质生产力的重要阵地

传统制造业是现代化产业体系的基底,传统产业是形成新质生产力的基础。发展新质生产力不是忽视、放弃氧化铁传统产业,要防止一哄而上、泡沫化,也不要搞一种模式。深入实施氧化铁制造业重大技术改造升级和大规模设备更新工程,就是加快对氧化铁传统产业转型升级措施。

氧化铁行业在国民经济中占有一定的比例,但氧化铁产业面临着总需求疲软和供给过剩的困境,日益增长的需要与不平衡不充分的发展之间仍存在矛盾。

社会发展至今,竞争愈发激烈,不仅颜料行业如此,各行各业皆已步入充分竞争的境地,随着人口红利的逐渐消退,正面临着需求受阻的矛盾。把氧化铁传统产业打造成为发展新质生产力的阵地,新质生产力旨在以创新为引擎,推动中国从氧化铁制造大国向制造强国迈进。深化产品布局,大力发展新质生产力,向新提质,以进促稳破局前行。“稳”字当先,注重氧化铁技术创新和产品研发,不断推出符合市场需求的高品质产品,以技术引领市场,实现高效能、高质量,为国家的氧化铁工业发展注入新的活力。

### 6.4 行业环境充满挑战,走创新之路,锐意进取

当前的行业环境充满了挑战,需求下降、行业“内卷”等问题使得氧化铁下游产业链的建材涂料行业承受着前所未有的压力。风险尚未出清,工程客户的现金流、坏账率等问题依然严峻。在这样的背景下,涂料颜料行业的发展,是摆在涂料颜料企业面前的一道难题。

面对困境,氧化铁行业不能选择逃避或抱怨,只能直面挑战,锐意进取,保稳提质,只有坚定信心,走高质量发展的创新之路,才能在激烈的市场竞争中立于不败之地。

### 6.5 强化安全环保工作

氧化铁生产全流程均被列为化工安全环保生产管理范畴中,每年的安全生产风险和汛期灾害交织叠加,要认识到行业中安全环保形势严峻复杂,抓好重大危险源管理、危险工艺管理、危化品管理、检维修管

理等各项工作。坚决落实安全环保的工作职责，管好企业内的相关工作。

(1)要树牢底线思维，强化责任担当。抓好安全生产责任链条上的每一环，层层压实责任。

(2)要补短板强弱项，切实提高隐患排查整改质量。狠抓一线安全、过程安全，举一反三、做实做细，问题整改一贯到底、形成闭环。

(3)要主动作为，确保安全生产治本行动取得实效。结合企业实际，做好检查整治力度。

(4)要提高站位，深化认识，扎实开展生态环境问题自查整改专项行动，做好生态环境保护工作。

## 6.6 要做老品牌，不做老企业

做好市场服务。氧化铁行业中有众多的老企业，企业服务好依靠的是无形的产品——稳定的品控、长久的口碑化优质服务，服务好是企业的历史积淀，是企业取得市场优势的生存发展基点。要保持基业长青，企业更需要积极寻求转型发展之道。客户在购买产品时看重的是企业的产品质量，但也关注销售人员的态度和服务质量。而此时的诚信销售、贴心服务是不可替代的，是每个企业服务创新的重点，这样才能慢慢积累许多的忠实客户，大家都会像朋友一样往来。

老字号企业需要主动适应新的市场需求，实现更多层面的更新迭代，在持续升级服务水平的同时，更要突出品牌的重要性，加深客户对本企业的消费记忆。通过打造企业自营品牌，提升老字号的创新能力和时尚程度，“要做老品牌、不做老企业”。立足自身服务优势，持续更新经营理论和品牌布局，积极适应时代发展，让老牌企业永葆青春。

## 6.7 关注多种化工原料被“制裁”

近些年国内的化工品被反倾销的案例不在少数，欧盟、美国、韩国、印度等30多个国家地区，对原产于或进口自中国的二氧化钛、偶氮颜料及其他化工产品发起反倾销措施，涉案产品主要用于涂料、塑料、油墨、橡胶等行业。

如此大规模的制裁和限制，对于以化工产品为主的出口企业，短期内面临出口收入下降的风险，也会影响产业链的资金链安全和生存发展，导致化工中游的涂料、塑化和下游的工程、汽车行业同步面临危机。

中国对美国的出口总额中约48%的产品已受到额外加征关税的影响，美国对中国频频加征超高关税且覆盖面不断扩大，出口关税税率将大幅提升至60%以上，将直接影响中国对美国出口商品的价格竞争力。如今几十个国家反倾销，严控我国化工等产品的出口销售，我国出口商贸形势日益严峻。当成本压力蔓延，企业将陆续调整产品售价来转嫁资金压力，现金流的风险也会让企业无暇顾及创新，陷入难以发展的恶性

循环，更加速了优胜劣汰的过程，氧化铁产业要密切关注重视“制裁”和限制事项的动态走向。

## 6.8 2025年外贸出口注重保稳提质

2025年，平稳增长尤为重要。新一年“外贸巩固提升”和“保稳提质”是作为外贸企业质量提升的基础。2025年外贸企业的接单和生产、运输的压力都在加大，外贸发展要立足“稳”字，符合企业的实际需要。企业面对市场需求收缩、产销供给冲击、经济预期转弱的三重压力和不确定性因素增加的挑战，须花费精力提升企业的外销市场的竞争力，氧化铁企业在持续增强竞争中，提升发展质量，才能实现行稳致远的效果。

要发挥好跨境电商作用，扩大优质产品和服务，创新发展服务贸易对企业纾困有重要帮助，为企业稳订单稳生产，助力实现“保稳”发挥重要作用，为企业“提质”增添新动能。

在外贸高质量发展方面，应着眼于“保稳提质”，进一步为外贸发展夯实根基，让中国氧化铁外贸不断积厚成势。

## 6.9 综合整治“内卷式”竞争，淘汰低端企业

2025年1月3日，国家发改委新闻发布会上释放出重要信号，对于靠低价抢占出口、利润微薄，甚至靠出口退税活下去的企业行为并不认同，宁愿让这部分产能死掉，行业洗牌，淘汰低端企业，也不要硬撑更庞大的外循环。

中央经济工作会议明确指出，综合整治“内卷式”竞争，规范从企业扩大到地方政府，力度明显加强，态度也更加严厉。企业之所以内卷的核心，是企业过度把竞争目光放在对手身上，而没有放在真正的客户和产品身上。一些企业因缺乏创新投入和意识，主要靠价格战抢市场，追求短期利益。避免经济陷入低需-降价-通缩的恶性循环中。

国家开始着手管控“内卷式”竞争，整治“内卷”将是2025年氧化铁行业一个重要的市场变化与挑战。倡导良性竞争，氧化铁制造业的“内卷”更多是市场压力下的无奈选择，其背后是供给过剩、重复建设、同质化竞争的老问题，希望通过行业自律来避免自身的恶性竞争。停止恶性价格战，将覆盖到改善产业链上下游利益、保障劳动者权益等多个维度。企业竞争将回归到正常的轨道上来，打破“内卷”困局、激活市场良性竞争。

## 6.10 加快绿色转型，助力碳达峰碳中和，推动行业新发展

加快绿色转型，助力碳达峰碳中和，推动行业新发展，这是氧化铁行业绿色、高质量发展的需要，推动涂料与氧化铁系颜料协同创新发展，为建设人与自然和谐共生的美丽中国做出积极贡献。

(1)加强技术研发。加大对新型颜料制备技术、表面改性技术等研发投入,提升产品性能和质量稳定性。探索绿色合成工艺,减少对环境的影响。

(2)数字化建设提升产品品质。以数字化手段来严格把控生产过程中的各个环节,确保颜料的纯度、色泽、粒度分布等关键指标达到高标准,建立完善的质量检测体系。

(3)推进绿色生产发展。不断优化生产工艺,降低能耗和污染物排放,系统思维,全流程考虑降本增效,持之以恒、常抓不懈。加强废弃物处理和资源回收利用。

(4)优化产业结构。走出地域界限,兼并重组,提高产业集中度,增强行业竞争力,引导企业向高端产品和高附加值领域拓展。

(5)加强人才培养。培养一批具备专业技术知识和创新能力的研发人才、管理人才,开展职业技能培训,提升员工整体素质。

(6)拓展应用领域。与下游产业紧密合作,共同开发新的应用场景和产品;关注新兴产业需求,找准切入点。

(7)加强品牌建设。通过优质产品和服务树立良好品牌形象,提升企业品牌知名度和美誉度,打造具有国际影响力的品牌。

(8)强化行业自律。建立健全行业规范和标准,引导企业依法依规经营,加强行业内部交流与合作,避免恶性竞争。

(9)加强国际合作与交流。学习国外先进技术和管理经验,引进优质资源,推动国产氧化铁颜料走向国际市场。

全年的保供稳价是行业稳中求进的重要任务,实现“双碳”目标是颜料企业发展的重点工作,节能是第一能源、降耗是第一资源,必须走绿色、环保和安全的发展道路,氧化铁传统产业须向绿色低碳转型。

## 7 结 语

我国氧化铁行业目前正处于“十四五”收官和“十五五”布局之年,2025年恰逢中国涂料工业协会成立40周年,也是行业产业结构调整的重要机遇期。推动行业高质量发展的关键是要靠技术创新,而下游产业链的建材涂料所用的氧化铁着色产品在创新发展中起到重要的引领作用。

在即将到来的“十五五”期间,中国氧化铁行业将继续坚定高质量发展方向,以创新破“内卷”,以质量树品牌。在新的“十五五”规划推动下,氧化铁行业通过科技创新,不断推出有利于行业发展的新技术、新产品、新工艺,共同努力打造中国氧化铁行业以及上下游产业链的美好明天,推动中国氧化铁行业高质量发展可持续发展,用我们的责任、担当、智慧和汗水谱写中国氧化铁系颜料人的新篇章,在中华民族伟大复兴和强国建设中,做出中国氧化铁系颜料人的贡献。

中国涂料  
CHINA COATINGS

## 来 稿 须 知

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

### 1、投稿须知

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

### 2、稿件格式

文章须包含以下内容,参照格式如下:

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



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

# 用于大气污染物降解的光催化涂料 研究进展

钱晶晶

(上海建科检验有限公司, 上海 201108)

**摘要:** 综述了光催化涂料的研究进展,探讨了涂料的光催化基本原理、关键光催化材料的性能,以及通过元素掺杂和半导体复合等手段提高光催化效率的策略。探讨了光催化涂料中的非本征和本征因素影响光催化涂料的性能,包括涂料配方、测试环境、涂层物理状态和外部环境因素等。研究表明,尽管光催化涂料在控制条件下显示出较高的污染物降解效率,但在实际环境中应用时,其性能受到多种因素的影响,包括复杂的环境条件和长期稳定性的挑战。未来的研究应专注于解决光催化涂料在实际应用中遇到的挑战,包括提高材料对可见光的响应能力,优化涂料配方以减少助剂的负面影响,以及增强涂料的环境适应性和耐用性。此外,更深入地研究光催化涂料在实际环境中的性能,特别是在多污染物共存和不同气候条件下的表现,将对其商业化应用至关重要。

**关键词:** 光催化; 涂料; 污染物降解

中图分类号: TQ630

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2025)01-0019-08

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2025.01.003

## Research Progress of Photocatalytic Coatings for Air Pollutant Degradation

QIAN Jing-jing

(Shanghai Jianke Inspection Co., Ltd., Shanghai 201108, China)

**Abstract:** This paper reviews the research progress of photocatalytic coatings, discussing the fundamental principles of photocatalysis, the performance of key photocatalytic materials, and strategies to enhance photocatalytic efficiency through methods like elemental doping and semiconductor compounding. It also explores both intrinsic and extrinsic factors affecting the performance of photocatalytic coatings, including coatings formulations, testing environments, physical states of the coatings, and external environmental factors. Studies have shown that although photocatalytic coatings exhibit high pollutant degradation efficiency under controlled conditions, their performance in practical applications is influenced by various factors, including complex environmental conditions and challenges related to long-term stability. Future research should focus on addressing these challenges to photocatalytic coatings in real-world applications, such as improving the material's response to visible light, optimizing coatings formulations to reduce the negative impact of additives, and enhancing the environmental adaptability and durability of the coatings. Additionally, more in-depth studies on the performance of photocatalytic coatings in actual environments, especially under conditions of multiple coexisting pollutants and varying climatic conditions, will be crucial for their commercial application.

**Key words:** photocatalysis, coatings, pollutant degradation

### 0 前言

涂料与塑料、合成橡胶、合成纤维、胶黏剂并称为五大合成材料,是支撑国民经济发展的基础材料。涂料的作用可以通过各种功能材料进一步扩展,

以赋予涂料诸如VOC去除<sup>[1]</sup>、辐射制冷<sup>[2]</sup>、水处理<sup>[3]</sup>、抗菌活性<sup>[4]</sup>、防火<sup>[5]</sup>和耐腐蚀<sup>[6]</sup>等特性。随着国家对节能减排和环境保护要求的不断提高,尤其是在“双碳”战略目标的推动下,大气中挥发性有机化合物(VOCs)

收稿日期: 2025-01-08

作者简介: 钱晶晶(1988-),女,江苏南通人。工程师,本科,长期致力于涂料等建筑材料专业领域,主要研究方向为涂料有害物质分析检测与标准制定工作。

污染问题的重要性日益凸显,成为影响生态环境和公众健康的关键因素之一。

光催化技术是一种基于半导体材料吸收光能并引发氧化还原反应的高效环境治理手段。近年来,该技术因其在污染物降解、能源转换和材料改性等领域的广泛应用而备受关注<sup>[7]</sup>。将光催化技术与涂料相结合,不仅能显著提升涂料的功能性,还能赋予其主动降解污染物的能力<sup>[8]</sup>,使涂料由潜在的污染源转变为污染治理的积极参与者。目前,已有大量研究致力于将光催化剂与涂料结合,开发出能够降解甲醛、氮氧化物( $\text{NO}_x$ )等污染物的光催化涂料,为大气污染治理提供了一种绿色、可持续的技术路径。

本文系统综述了光催化涂料在大气污染治理中的基本作用原理、材料体系及其应用进展,详细比较了影响光催化涂料实际性能的因素,并比较了复合组分光催化涂料的性能,对未来光催化涂料的发展方向提出了深入评述。目前光催化涂料领域的研究较少,其中多数研究集中在有限条件下(如高浓度的单一污染物、受限的反应空间等),理论性高于实用性;

对于光催化材料与涂料产品的结合、应用较浅,多数停留在简单的混合。目前文章报道并没有对上述几个问题提供系统的概述。因此,有必要对光催化涂料消除各种环境污染物的应用进行广泛的研究。本文阐释了当前光催化技术在环境治理领域的重要作用,而且探讨了影响光催化涂料性能的因素、新材料和工艺在提升涂料绿色性能方面的应用前景,为后续开发绿色、环境友好、高效光催化涂料提供了借鉴。

## 1 光催化降解大气污染物的基本原理

光催化剂通过光激发,在光催化剂的体相中产生电子-空穴对,电子和空穴分别迁移到光催化剂表面成为活性物质,而部分光生载流子则重新组合失去活性。水分子和氧气分子分别被价带上的空穴、导带上的游离电子氧化还原为羟基自由基和超氧自由基,进一步与污染物反应,并将其分解为小分子,实现对污染物的无害化降解。环境污染物在单一光催化剂上的特征光催化过程示意图如图1所示。

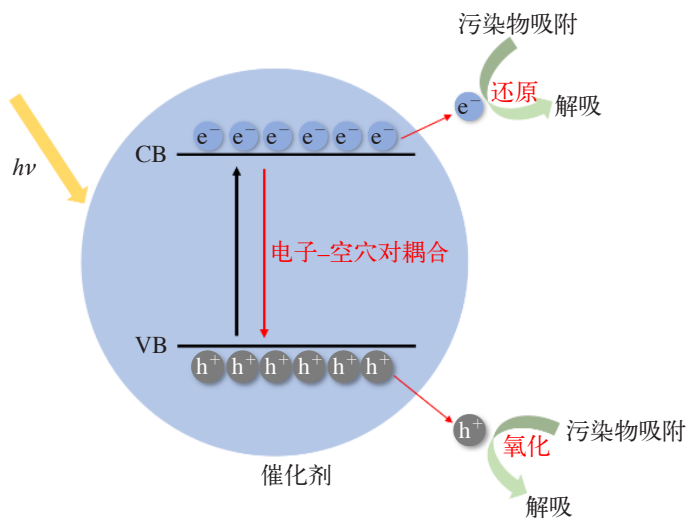


图1 环境污染物在单一光催化剂上的特征光催化过程示意图

Fig. 1 Schematic Diagram of Characteristic Photocatalysis of Environmental Pollutants on a Single Photocatalyst

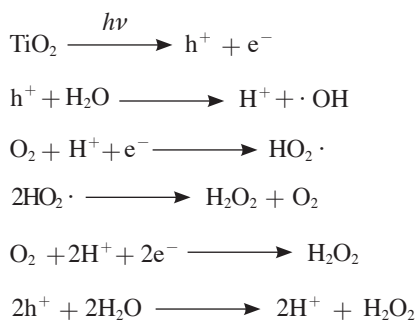
光催化反应通常在热力学上都是有利的,即吉布斯自由能 $\Delta G < 0$ ,限制光催化反应性能的主要原因基本在于其动力学因素:(1)生成电子-空穴对的效率;(2)电子-空穴对的分离;(3)对反应物的吸附以及对反应产物的解吸附。目前光催化反应的主要问题有:半导体材料对光的吸收范围通常较窄,限制了光能的利用效率。光生电子和空穴易于复合,导致量子效率降低<sup>[9]</sup>。反应过程中生成的中间产物可能在催化剂表面累积,抑制进一步反应。目前研究中对于光催化反应的大规模应用仍有许多困难需要克服。

最近几年,涌现了许多结合光催化剂复合而成的新型环境友好型涂料。其中,二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )是最具代表性的光催化材料<sup>[10]</sup>, $\text{TiO}_2$ 具有优异的光稳定性、化学惰性以及较高的光催化效率。除 $\text{TiO}_2$ 外<sup>[11]</sup>,目前研究热点的光催化材料还有钨酸盐<sup>[12]</sup>、铋盐<sup>[13]</sup>、贵金属<sup>[14]</sup>、金属有机骨架(MOF)<sup>[15]</sup>、金属硫化物<sup>[16]</sup>等。

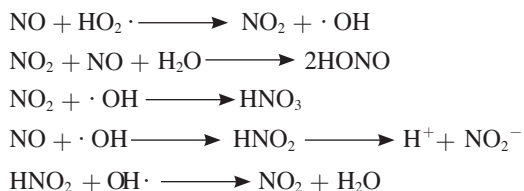
可通过光催化实现降解的大气污染物主要有氮氧化物( $\text{NO}_x$ )<sup>[17]</sup>、甲醛( $\text{CH}_2\text{O}$ )<sup>[18]</sup>、硫化物( $\text{SO}_x$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ )<sup>[19]</sup>、苯系物<sup>[20]</sup>等。甲醛是目前严重危害人体健康的有毒气体,不可避免地出现在各类木制品及其他建材、家

具、涂料中。作为大气污染物的NO<sub>x</sub>主要包括一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO<sub>2</sub>),这些污染物主要来源于汽车尾气、工业废气等。其中NO不仅对人体健康有巨大危害,还是温室气体之一,并会引起酸雨等问题<sup>[21]</sup>。光催化被认为是降解大气污染物的一大有效途径,将光催化剂结合到涂料中能更好地普及光催化降解技术及推进涂料行业绿色健康发展。

TiO<sub>2</sub>基光催化材料收到光激发生成活性物种时会经历以下3个步骤:(1)光生电子-空穴对的生成;(2)光生空穴的氧化反应;(3)光生电子的还原反应[见图2(a)]。光激发时,TiO<sub>2</sub>受到能量大于其带隙的紫外光( $h\nu$ )照射,其价带(VB)中的电子(e<sup>-</sup>)被激发至导带(CB),同时在价带中留下相应的空穴(h<sup>+</sup>),形成光生载流子,其中,光生电子具有较强的还原能力,而光生空穴具有较强的氧化能力。



(a)TiO<sub>2</sub>基光催化剂光激发反应历程



(b)光降解NO反应历程

图2 反应历程

Fig. 2 Course of Reaction

光生空穴(h<sup>+</sup>)作为强氧化剂,能够直接氧化吸附在催化剂表面的水(H<sub>2</sub>O)或羟基(OH<sup>-</sup>),生成羟基自由基(·OH),后者是极具氧化性的活性物种,羟基自由基(·OH)可进一步氧化有机污染物或气相污染物(如VOCs)。

光生电子(e<sup>-</sup>)可被氧气(O<sub>2</sub>)俘获,形成超氧自由基(HO<sub>2</sub>·),随后发生一系列氧化还原反应,其中,过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)本身具有一定的氧化性,能够进一步分解生成羟基自由基,从而增强整个体系的氧化能力。

如图2(b)所示,在上述过程中生成的·OH、HO<sub>2</sub>·、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>等活性物种具有极强的氧化能力,能够攻击有机污染物或大气污染物(如VOCs、NO<sub>x</sub>等),最终

将其氧化降解为无害的小分子产物(如CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O)。

## 2 非本征光催化性能影响降解能力的基本因素

本节中将讨论排除光催化剂本身光催化降解污染能力外的其他因素对涂料最终表现出的光催化性能的影响,根据已有的研究主要考察了测试环境、涂料配方组成、工程应用中的涂层状态、环境影响等因素。

### 2.1 测试环境

目前许多研究针对光催化涂料的性能研究仅局限于小型反应器中,在小型反应器中通常表现出超过95%以上的污染物降解能力,而在实际环境下,通过光催化降解大气污染物所需考虑的因素远超固定反应器内的光催化反应,固定反应器内的小试并不能反映光催化剂的真正降解能力。这种环境复杂性也对光催化剂的性能提出了更高要求和严峻挑战,也是将光催化涂料从实验室推广至实际应用过程中必须应对的重要差异。

已有研究表明,测试环境尺寸的不同会显著影响光催化涂料的降解效果。Kotzias<sup>[22]</sup>等针对TiO<sub>2</sub>基涂料光催化降解挥发性有机化合物(VOCs)进行了系统性的阐述。其工作中将TiO<sub>2</sub>负载在矿物硅酸盐上,并总结了各类VOCs在TiO<sub>2</sub>上的吸附能力,进一步试验了其在催化涂料上的降解能力,在体积为30 m<sup>3</sup>的房间与0.45 m<sup>3</sup>的玻璃容器中,NO降解率分别可达到82.4%和100%,说明测试环境对其性能的影响巨大。若进一步放大到开放式环境中,可以预见光催化涂料的性能还会进一步地下降。研究还建设性地指出,当前大多数测试仅针对单一污染物(如甲醛或NO)进行独立评估,而实际应用中常面对的是多种VOCs混合物,其间存在竞争吸附现象,以及与大气中水分等物种在催化剂活性位点上发生竞争吸附的问题,这些因素均将进一步限制光催化涂料在实际环境中的降解效果。

将光催化涂料由理论转化为实用技术,还需要深入研究并克服上述环境和反应机理中的挑战。一方面应进一步研究测试环境对光催化性能的影响机制,通过产品设计等方面降低环境对降解能力的影响。

Guo<sup>[23]</sup>综述了大量金属及金属氧化物在光照条件下降解VOC的研究,其工作为了便于比较,对计算参数进行归一化统一,并计算了不同文献中光催化剂的降解能力,其中VOCs降解的反应温度均设为190 °C,通过温度转化率图可以得到相应的VOCs转化率。结果表明,贵金属负载催化剂上VOCs的大部分反应速率都高于金属氧化物催化剂,铂基和钯基催化剂因其优异的催化活性和稳定性在芳烃氧化中应用最为广泛,这可归因于贵金属的性质、弱的贵金属-氧键以及

贵金属与载体之间的强相互作用。虽然贵金属负载催化剂具有优异的催化活性,但贵金属催化剂成本昂贵。与贵金属相比,过渡金属氧化物催化剂价格低廉,储量丰富,近年来受到广泛关注。Carabineiro<sup>[24]</sup>等评价了Ce或La在钴氧化物上掺杂作为甲苯氧化催化剂的效果。结果表明,Ce-Co和La-Co催化剂的催化活性优于单一的 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CeO}_2$ 或 $\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂。开发金属氧化物催化剂并对其进行改性、优化,增强光催化剂的催化活性,提高其对光能的利用率,加强其对大气污染物的降解能力,并可以进一步改变其对各物种的吸附特性,减少其他物种对目标污染物的竞争吸附,充分发挥光催化剂的催化活性,保证其性能稳定。

## 2.2 光催化涂料的组成

目前市面上的涂料产品组成较为复杂,通常由树脂基体、溶剂、颜料等基本组构成,同时还含有流平剂、消泡剂、固化剂、防腐剂、抗紫外线剂等多种助剂,用以提升涂料的施工性能、耐久性及其他功能性。在多数研究中,光催化剂通常通过简单混合的方式加入到涂料体系中,对于仅由树脂基体和溶剂组成的涂料而言,其对光催化剂降解污染物的作用影响较小,但这种简单的混合方式忽略了助剂在实际配方中对光催化剂性能的潜在干扰,显然不符合实际应用要求。因此,在开发光催化涂料时,必须充分考虑涂料中各类助剂对光催化活性的影响。目前的研究中表明<sup>[25]</sup>,涂料中基体及其他助剂的存在对于涂料的整体光催化性能也有巨大的影响,薄膜本身的成分会影响光穿过薄膜的较大或较短的穿透深度。在掺杂P25的光催化涂料中,用作颜料的成分[如钛白粉( $\text{TiO}_2$ )],会竞争性吸收紫外线,从而大大降低光催化剂对于紫外线的吸收,降低催化活性;填充剂(如 $\text{CaCO}_3$ )会直接削弱光催化剂的光活性,尤其是在含水的水性涂料中;其他易挥发的有机成分则主要在约100~250 h的短时间内影响光催化性能,降低光催化剂的活性。

在实际涂料产品中,各类复杂高分子成分混合存在,长链有机物可能会包覆光催化剂破坏其活性位点,颜料可能与光催化剂进行光吸收的竞争,这些因素都会严重影响光催化涂料的性能与寿命。如选择适当的分散剂可以提升光催化剂的活性,Dong<sup>[26]</sup>的综述研究发现,OP-10具有良好的空间阻隔性,可以阻止纳米分子的团聚,从而增加反应体系中反应物与光催化剂相遇的机会,提高其催化效率。通过比较不同分散剂对陶瓷浆料的影响,离子分散剂在聚丙烯酸钠基团中的增稠率相对较小,分散效果较差。然而,当多种分散剂按一定比例混合使用时,效果要比单独使用分散剂好得多。

综上所述,涂料配方中各组元间的相互作用对光催化降解大气污染物的效果具有关键影响,开发高性能光催化涂料需综合优化涂料配方,充分考虑各助剂对光催化过程的干扰和协同效应,以实现从实验室到实际应用的高效转化。

## 2.3 实际工程应用中光催化涂料性能受环境因素影响的讨论

将光催化涂料从实验室推广至工程应用时,必须充分考虑外部环境对其性能的影响。De Melo<sup>[27]</sup>等的研究中,他们将含有 $\text{TiO}_2$ 光催化剂的砂浆涂层制成路面砖块,并在实际路面施工后对其光催化降解 $\text{NO}_x$ 性能进行了为期1 a的二次评估。结果表明,砖块表面越粗糙,其光催化降解 $\text{NO}_x$ 的效果越显著,且涂料的最终形态对催化能力具有重要影响。然而,在实际应用中,经过1 a的使用后,这些砖块的催化性能普遍下降了79%~87%,尽管经清洗后性能部分恢复,但仍反映出光催化材料在长期工程环境中的耐久性问题。研究进一步表明,除了光催化剂本身的催化活性外,所涂覆的基材及其形成的涂层状态也对最终的光催化性能产生关键影响。

进一步考虑,涂层的厚度、完整度、粗糙度以及基材形状引起的涂层几何特性等因素,都可能影响光在涂层中的穿透深度和活性位点的利用效率,从而决定光催化反应的实际效果。因此,未来的应用研究不仅要关注催化剂的设计与性能,还需系统研究涂层制备工艺及干膜状态下的物理属性对光催化降解效果的影响。此外,在长期实际应用中,大气环境中的颗粒物以及雨水冲刷带来的污染物也会逐渐沉积于涂层表面,进一步降低光催化涂料的性能。为应对这一问题,开发具有双疏性(既疏水又疏油)的涂料成为一种可能的解决方案,该特性有望减少污染物在涂层表面的累积,延缓催化性能的衰退。Zhu<sup>[28]</sup>及其同事提出了一种分层涂层,由聚二甲基硅氧烷(PDMS)纳米粒子(NPs)和PDMS微粒(MPs)功能纳米粒子组成,构建表面粗糙度增强的保护层。由此产生的涂层是高度稳定的,并在各种基材上具有可逆的润湿性。由于PDMS颗粒与玻璃基板之间的高附着力以及固有的化学稳定性,可通过包括液体撞击、胶带剥离和极端pH值环境测试,所制备的坚固超疏水玻璃具有出色的抗各种机械和化学攻击的耐久性。其工作表明了改性涂料具有长期稳定使用的潜力。

综上所述,要实现光催化涂料从实验室到工程应用的有效转化,不仅需要优化催化剂和涂层体系,更需综合考虑外部环境对涂层状态及光催化效果的多重影响,从而为实际应用提供更加稳健、持久的技术

保障。

### 3 本征光催化性能影响降解能力的研究

涂料中掺入的光催化剂本身的性能对涂料降解大气污染物的能力的影响,是目前研究中提升光催化剂光活性的一些常用思路。提高光催化涂料性能的一种重要方式是对光催化涂料进行复合改性,常见的方式有元素掺杂、半导体复合等。在建筑涂料中,纳米TiO<sub>2</sub>因无污染、催化性能好、性价比高、耐酸碱,而被广泛应用和重视。在建筑领域光催化涂层具有高度的科学意义,作为宽带隙半导体,主要吸收紫外光激发其光催化性能,对可见光几乎不吸收。因此在多数研究中为了增加TiO<sub>2</sub>对太阳能的利用率,元素掺杂和半导体复合是提升TiO<sub>2</sub>材料光催化活性的重要方法。

#### 3.1 元素掺杂

元素掺杂是加速光电子-空穴分离的重要途径<sup>[29]</sup>,能够在极大程度上提升材料的光催化性能。Vijayarohini Parasuraman<sup>[30]</sup>等制备了一种超小多孔氮掺杂的TiO<sub>2</sub>,根据光谱吸收结果,商用P25和4种不同配比的USPNT(N/Ti=0.5、1、1.5、2)的带隙分别为3.2 eV、2.84 eV、2.76 eV、2.80 eV和2.87 eV,表现出了明显的肖特基效应,在N/Ti=1时具有最低的带隙,向可见光区域偏移最多。光致发光(PL)结果表明二氧化钛晶格中氮的掺入显著降低了PL强度,证实了氮态在USPNT中起到空穴储层的作用,促进了电子空穴的分离,瞬态光电流响应是未掺杂材料的8.3倍,大幅提高了光电子空穴对的分离效率和光电子的转移效率,对比未掺杂材料的光催化活性显著提升,并通过表面涂覆和混合涂覆技术将其制备成水性环境友好型涂料。表面涂覆的涂料比直接混合的涂料表现出高2.6倍的光催化活性,这个结果归因于表面涂覆方法制备的涂料中USPNT不均匀地分散在涂层中,主要集中在涂层的外层,能够接收到更多的入射光线,从而提高了降解性能。证明了合理的掺杂对光催化性能的显著影响以及涂层性质对性能表现的直接干扰。

2024年,Zhang<sup>[31]</sup>及其同事开发了N掺杂碳量子点的Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>(BW),使用PFDTES使催化剂具有高疏水性,在可见光下的NO降解率可达到73%。引入N-CQDs有利于BW吸收200~800 nm波长的光,与吸收边红移现象一致。N-CQDs作为光中心吸收可见光,界面电荷转移效应、N-CQDs的小尺寸效应和量子约束效应共同促进了电子-空穴对的形成,从而增强了光催化活性。此外,与NBW相比,Bi金属的引入有利于增强500 nm后的光吸收,这归因于Bi和BW材料的电荷转移特性,有效抑制了电子-空穴通过吸附电子而重组。在多种效应的耦合作用下,(N-CQDs)-Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>

(NBW)的带隙值明显减小,与PL结果一致。由于N-CQDs的p-共轭结构以及羰基和羧基引起的能带弯曲,使得BW中电子和空穴的复合速率显著降低,表明N-CQDs有效抑制了电子-空穴的复合。N掺杂能有效诱导电荷离域,降低CQDs的功函数。进一步通过喷涂法制备了PFDTES改性的光催化涂料(CPFB),CPFB表面的有机污染物在自洁和光催化的协同作用下被有效降解为小分子产物。在少量水的冲洗下,附着在CPFB表面的污染物也很容易被完全去除,易于清洗,并能长期保持CPFB的光催化活性。这种涂料具有高疏水性、优异的自清洁能力、耐久性,并且其高疏水性进一步提高了其光催化降解NO的效率及涂料的长期性能。

在光催化技术中,元素掺杂是调控半导体材料性能的核心策略之一。通过向主催化剂晶格中引入特定金属或非金属元素,可显著优化其光物理化学特性,进而提升污染物降解效率,元素掺杂通过多尺度调控(电子结构-载流子输运-界面反应),实现光催化性能全面提升。未来发展方向可聚焦于精准可控掺杂技术、多元素协同效应开发,以及面向实际应用场景的稳定性优化,推动光催化技术从实验室走向工程化应用。

#### 3.2 半导体复合

与杂原子掺杂类似,将半导体光催化剂与助催化剂相结合,可以有效调整能带结构,增强界面电荷转移,提供更多的反应位点,这是改善半导体材料光催化性能的另一种方法。贵金属通常被用作助催化剂,为光催化产氢、二氧化碳还原和有机污染物降解铺平道路<sup>[29]</sup>。当贵金属与半导体结合时,由于其高功函数,肖特基势垒会在它们之间的界面处形成,从而促进电荷的界面迁移<sup>[32]</sup>。

Li<sup>[12]</sup>等使用g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>包覆钨酸铯(g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Cs<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>)分散在火棉胶和乙醇溶剂中制备了一种光催化玻璃涂层,并将这种涂料涂覆在石英玻璃基材表面。这种光催化涂料具有良好的紫外线(UV)隔离、可见光(Vis)穿透和近红外(NIR)隔热特性,相比常规的环境友好型玻璃涂料,能够吸收可见光降解甲醛、甲苯等VOCs物质,在全光谱下,甲醛的去除率超过90%,即使仅在近红外或可见光下也具有40%以上的甲醛去除率。性能最高的涂料在全光谱下照射下可在160 min内去除90%以上的甲苯,并且甲苯被完全降解为无害的小分子。光化学测量和光致发光光谱都证实了紫外光诱导的Z型异质结构能有效地促进载流子的分离,提高PCO能力。此外,电阻抗曲线验证了材料中存在丰富的自由电子。炭黑中聚集的自由电子产生局域表面等离子体共振(LSPR),屏蔽了相同的近红外光振荡频

率(1 100~2 500 nm)。具有较大离子半径的Cs离子占据HC的中心,并将外d价电子转移给 $W^{5+}5d$ 轨道的空位。同时, $Cs_xWO_3$ 晶体中的氧空位也提供了额外的自由电子。上述两个自由电子都可以被定域,其恰好低于 $WO_3$ 的CB。因此,短波长的近红外光谱(730~1 100 nm)可以触发小极化子跃迁到CB,产生相应的近红外光电流,被激发的自由电子迅速转移到材料表面,实现对污染物的还原。

2021年,Liu<sup>[33]</sup>等通过喷涂法制备了含氟化 $WO_3$ - $TiO_2$ 纳米棒/ $SiO_2$ 的环氧超双疏涂层。这种涂层加入了PFDTES作为疏水剂,具有极高的疏水、疏油性,并因此获得了极高的自清洁能力及稳定性,其光催化降解NO的能力相对于亲水性涂层高出了约30%。由于超双疏FTSE涂层的超低表面能材料造成的拒液性,水分子很难进入表面微结构,避免了水分子竞争吸附的发生,提高了NO与催化位点之间的接触概率和接触面积。在高相对湿度下,甚至可以形成固体(FSNS)-液体(水分子)-气体(NO和 $O_2$ )三相界面,与光催化活性位点的接触面积增加,大大提高了PCD效率。这种涂层具有优异的耐酸、碱、盐性能,并且不易在长期紫外光照条件下降解,即使在户外长期试验30 d后,NO降解率下降约13%,通过冲洗可恢复其催化性能。其工作研究了不同润湿性涂层在室外风化试验前后对NO的PCD效率,室外风化30 d后,超双疏FTS涂层的PCD效率从84.81%下降到71.74%,这是由于涂层表面附着少量污染物所致。而两亲性TSE涂层的PCD效率下降了21.36%。降解效率的差异主要是由于FTSE涂层突出的自清洁性能和抗污垢性,避免了大量污染物的附着。水洗后超双疏FTSE涂层对NO的PCD效率为86.84%,与新鲜涂层基本相同。然而,两亲性TSE涂层的PCD效率仅恢复到63.07%,明显低于新鲜TSE涂层的78.19%。即使是在可见光下,这种双疏涂层对于NO的降解率仍有64%左右,在可见光条件下的良好性能表明了这种涂料潜在的应用可能性。

目前此类提升光催化剂本征光催化性能的研究中都表现出了极高的活性,但往往都局限在小型反应器中的实验室研究,亟需将该类研究与实际应用结合,探讨这类新型光催化涂料的应用潜能。

## 4 结语与展望

光催化涂料作为一种新兴的环境功能材料,在降解大气污染物方面展现出巨大的应用潜力。光催化涂料通过光生电子-空穴对的产生与分离,能够有效降解甲醛、氮氧化物( $NO_x$ )等大气污染物,为大气污染治理提供了一种绿色、可持续的技术路径。然而,尽管光催化涂料在理论和小规模研究中表现出色,但其实际

应用仍面临挑战。当前的研究集中在如何提高光催化效率、拓宽光催化剂的吸收光谱范围、增强光催化涂料的降解效果等方面。但普遍缺少长期在真实环境中的应用测试,难以模拟涂料产品在各类工况、气候环境下的实际降解能力及长期稳定性。当前光催化涂料研究面临几大核心挑战:(1)实验室条件与实际环境差异导致的性能落差;(2)复杂工况下的长期稳定性不足;(3)多污染物的协同降解效果;(4)可见光利用效率与经济性瓶颈;(5)影响实际涂料产品性能的因素研究不足。这就要求我们在涂料的分子与应用中进一步优化和调整。

未来研究应重点关注以下几个方面:首先,通过元素掺杂、半导体复合等策略,进一步提升光催化剂的可见光响应能力和光生载流子的分离效率,以增强其光催化活性。其次,优化涂料配方,减少助剂对光催化性能的干扰,开发具有高光催化活性和稳定性的涂料体系。此外,深入研究光催化涂料在实际环境中的性能表现,特别是多污染物共存条件下的竞争吸附效应,以及涂层状态、环境因素对光催化性能的影响,为光催化涂料的大规模应用提供理论支持和技术保障。光催化涂料的研究应更加注重从实验室到实际应用的转化,推动其在建筑、交通等领域的广泛应用。通过多学科交叉合作,结合材料科学、环境工程和化学工程等领域的最新进展,开发出高效、稳定、耐用的光催化涂料,为实现“双碳”目标和改善大气环境质量提供强有力的技术支撑。

## 参考文献

- [1] MORIN J, BROCHARD G, BERGÉ V, et al. Uptake of M-xylene and VOC Emissions by Mineral Photocatalytic Paints of Indoor Air Building Interest[J]. *Environmental Science: Nano*,2023,10(6):1 704-1 714
- [2] XIE F, JIN W L, NOLEN J R, et al. Subambient Daytime Radiative Cooling of Vertical Surfaces[J]. *Science*, 2024,386(6 723):788-794
- [3] ISLAM M T, DOMINGUEZ A, TURLEY R S, et al. Development of Photocatalytic Paint Based on  $TiO_2$  and Photopolymer Resin for the Degradation of Organic Pollutants in Water[J]. *Science of The Total Environment*,2020,704:135406
- [4] TANG Y N, SUN H, QIN Z, et al. Bioinspired Photocatalytic  $ZnO/Au$  Nanopillar-modified Surface for Enhanced Antibacterial and Antiadhesive Property[J]. *Chemical Engineering Journal*,2020,398:125575
- [5] AHMED H B, RAMADAN A M, NOUR M A, et al. Innovative Precursor for Manufacturing of Superior

- Enhancer of Intumescence for Paint: Thermal Insulative Coating for Steel Structures[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2018,118:129-140
- [6] GÜNEŞ İ, OKTAY B. Fabrication of Eco-friendly Sustainable Superhydrophobic and Anticorrosive Coatings from Acrylated Soybean Oil and Biobased Amine by the Aza-Michael Reaction[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023,11(42):15 253-15 261
- [7] ALI H, MASAR M, YASIR M, et al. Current Trends in Environmental and Energy Photocatalysis and ISO Standardization[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023,11(6):111541
- [8] 胡玥玥,李玺,袁乙平.改性TiO<sub>2</sub>光催化环保涂料的研究进展[J].*四川建筑*,2023,43(3):261-262,265
- [9] 黄子玲.TiO<sub>2</sub>光催化材料的研究进展[J].*生物化工*,2021,7(2):169-172
- [10] XU C P, RAVI ANUSUYADEVI P R, AYMONTIER C, et al. Nanostructured Materials for Photocatalysis[J]. *Chemical Society Reviews*, 2019,48(14):3 868-3 902
- [11] ZHANG Z Q, XU J Y, ZHANG Y, et al. Porous Metal Oxides in the Role of Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction Reaction[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2024,88:373-398
- [12] LI Y, WU X Y, LI J, et al. Z-scheme g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@Cs<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> Heterostructure as Smart Window Coating for UV Isolating, Vis Penetrating, NIR Shielding and Full Spectrum Photocatalytic Decomposing VOCs[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018,229:218-226
- [13] HE R A, CAO S W, ZHOU P, et al. Recent Advances in Visible Light Bi-based Photocatalysts[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2014,35(7):989-1 007
- [14] ZHU H G, YUAN X, YAO Q F, et al. Shining Photocatalysis by Gold-based Nanomaterials[J]. *Nano Energy*, 2021,88:106306
- [15] ZHANG Y F, LIU H X, GAO F X, et al. Application of MOFs and COFs for Photocatalysis in CO<sub>2</sub> Reduction, H<sub>2</sub> Generation, and Environmental Treatment[J]. *Energy Chem*, 2022,4(4):100078
- [16] LIU C, ZHANG G W, ZHANG H, et al. Construction of Ag/MoS<sub>2</sub>@Fe-CS Aerogel as Excellent PMS Activator via Synergistic Photocatalysis and Photothermal Effects[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023,455:140814
- [17] LI K L, WANG H, LI J J, et al. Design and Mechanism of Photocatalytic Oxidation for the Removal of Air Pollutants: A Review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2022,20(4):2 687-2 708
- [18] ZHANG T H, LI X P, RAO Y D, et al. Removal of Formaldehyde in Urban Office Building by the Integration of Ventilation and Photocatalyst-coated Window[J]. *Sustainable Cities and Society*, 2020,55:102050
- [19] FONSECA-BERMÚDEZ Ó J, GIRALDO L, SIERRA-RAMÍREZ R, et al. Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas by Adsorption and Photocatalysis: A Review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2023,21(2):1 059-1 073
- [20] QI L, LIU Y Z, TANG Y Q, et al. Highly Coupled MnO<sub>2</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Z-scheme Heterojunction Modified by Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Cocatalyst: An Efficient and Stable Photocatalyst to Decompose Gaseous Benzene[J]. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*, 2024,353:124099
- [21] CUI Y P, WANG T, LIU J Y, et al. Enhanced Solar Photocatalytic Degradation of Nitric Oxide Using Graphene Quantum Dots/Bismuth Tungstate Composite Catalysts[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021,420(Part 1):129595
- [22] KOTZIAS D. Photo-Induced Degradation of Priority Air Pollutants on TiO<sub>2</sub>-Based Coatings in Indoor and Outdoor Environments—A Mechanistic View of the Processes at the Air/Catalyst Interface[J]. *Crystals*, 2024,14(7):661
- [23] GUO Y L, WEN M C, LI G Y, et al. Recent Advances in VOC Elimination by Catalytic Oxidation Technology onto Various Nanoparticles Catalysts: A Critical Review[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021,281:119447
- [24] CARABINEIRO S A C, CHEN X, KONSOLAKIS M, et al. Catalytic Oxidation of Toluene on Ce-Co and La-Co Mixed Oxides Synthesized by Exotemplating and Evaporation Methods[J]. *Catalysis Today*, 2015,244:161-171
- [25] ÁGUIA C, ÂNGELO J, MADEIRA L M, et al. Influence of Photocatalytic Paint Components on the Photoactivity of P25 Towards NO Abatement[J]. *Catalysis Today*, 2010,151(1-2):77-83
- [26] DONG T, HUANG Y F, SONG X P, et al. Research Status of Photocatalysis and Thermal Insulation Building Coatings[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021,1 732(1):032048
- [27] DE MELO J V S, TRICHÊS G, GLEIZE P J P, et al. Development and Evaluation of the Efficiency of Photocatalytic Pavement Blocks in the Laboratory and after One Year in the Field[J]. *Construction and Building Materials*, 2012,37:310-319
- [28] ZHU T X, CHENG Y, HUANG J Y, et al. A Transparent Superhydrophobic Coating with Mechanochemical Robustness for Anti-icing, Photocatalysis and Self-cleaning[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020,399:

(下转第38页)

# 呋喃查尔酮丙烯酸锌主链 防污树脂/涂层的制备及其性能研究

张习汝, 张海春, 范会生, 孙保库, 陆阿定  
(浙江省海洋开发研究院海洋环境与化工研究室, 浙江舟山 316000)

**摘要:** 设计了一种可以提升树脂材料本身防污性能分子策略。在均质条件下利用克莱森-施密特缩合法合成环境友好且具有防污活性的呋喃查尔酮(FC)。FC与丙烯酸酯通过聚合反应制备出具有防污活性的水解防污树脂。再将经FC改性的防污树脂配成涂料进行海洋挂板实验。结果表明, 含有此种防污因子的丙烯酸酯树脂的涂料表现出优异的防污性能。

**关键词:** 抗菌; 自抛光; 树脂; 涂层; 自由基聚合

中图分类号: TQ630.4

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2025)01-0026-06

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2025.01.004

## Preparation of Antifouling Resins/Coatings with Zinc Furan-chalcone Acrylate Backbone and Study of Their Properties

ZHANG Xi-ru, ZHANG Hai-chun, FAN Hui-sheng, SUN Bao-ku, LU A-ding  
(Department of Marine Environment and Chemical Engineering, Zhejiang Institute of Ocean Development, Zhoushan 316000, Zhejiang, China)

**Abstract:** This study devised a molecular strategy aimed at augmenting the antifouling capabilities of resin materials intrinsically. Environmentally friendly and antifouling-active furan-based chalcone (FC) was synthesized under homogeneous conditions via the Claisen-Schmidt condensation method. Hydrolyzed resins with antifouling activity were fabricated through the polymerization of FC with acrylates. The FC-modified antifouling resin was then formulated into coatings for marine wallboard experiments. The findings demonstrated that the coatings incorporating this antifouling factor within the acrylic resin displayed outstanding antifouling performance.

**Key words:** antibacterial, self-polishing, resin, coatings, radical polymerization

### 0 前言

地球上70%左右的面积都是由海洋组成, 海洋之中蕴藏的丰富资源以及海上航运都在人类的生存和发展中起到了至关重要的作用。我们在利用海运和海洋捕捞给人类生活发展带来便利的同时, 也遭受到了

海洋污损生物给人类带来的损害和影响<sup>[1]</sup>。污损生物一方面大幅度增加船舶航行的燃油消耗, 另一方面间接增加了大气环境污染<sup>[2]</sup>; 同时, 污损生物的代谢产物还会加速船舶和海上设备平台的腐蚀速度而降低设备的使用年限<sup>[3]</sup>。据统计, 全球每年因为海洋污损所带

收稿日期: 2024-11-24

作者简介: 张习汝(1992-), 男, 安徽合肥人。工程师, 硕士研究生, 主要从事有机材料合成和船舶涂料的研究与开发应用。

基金项目: 呋喃查尔酮丙烯酸锌主链防污树脂的制备及其性能研究(2022C61005); 丙烯酸锌防污涂料中试关键技术与应用研究(2022C61006)

来的经济损失就有近千亿美元。因此,开发一种新型高效的海洋防污涂层来降低海洋生物污损所造成的经济损失将变得愈加紧迫。

就当前现状而言,应对海洋船舶生物污损方法主要有以下几种:手动定期清除法、电解海水法和涂层防污法<sup>[4]</sup>。手动定期清除法和电解海水法存在明显弊端:手动定期清除法劳动强度高、工作效率低。电解海水防污方法是通过电解海水产生氯气,氯气溶解在海水中形成强氧化性次氯酸杀灭污损生物。此方法需要次氯酸的浓度达到一定值才有效,但船舶表面所处的开放水域环境将导致次氯酸无法维持在有效浓度范围。涂层防污法作用原理是在涂层中添加具有杀生作用的防污剂,防污剂渗出到海水中起到防止海生物附着的作用。目前市场上的防污剂主要以氧化亚铜( $\text{Cu}_2\text{O}$ )为主。经过多年的发展,在这些防污技术中涂层防污法已成为应用最为广泛便捷和最经济有效的方法<sup>[5]</sup>。20世纪70年代,科学家们开发出含有三丁基锡(TBT)这种具有优异的防污性能的防污树脂。可是TBT的致畸、不可降解和生物累积性在对海洋生态环境造成巨大的破坏作用的同时甚至危及人类健康安全<sup>[6]</sup>。从2008年1月1日起,全球海域所有船舶禁止使用含有机锡类杀生性材料的防污涂料<sup>[7]</sup>。全面禁止使用含TBT的防污涂料后,催生了以丙烯酸铜/硅自抛光防污涂料为主的一系列替代涂层防污技术<sup>[8]</sup>。丙烯酸树脂因其优异的黏性、成膜能力而被广泛用于船舶防污。这类防污涂层基体树脂结构与丙烯酸有机锡酯树脂的结构类似,延续利用丙烯酸酯类共聚物作为树脂主链,充分发挥其良好力学性能特点。

市场现有的丙烯酸铜/硅自抛光防污涂料与丙烯酸有机锡酯涂料相比存在一个明显的缺点:丙烯酸铜/硅自抛光防污涂料需要高浓度的 $\text{Cu}_2\text{O}$ 作为防污剂,然而铜离子的释放和积累也是影响海洋环境的主要因素之一。过多的 $\text{Cu}_2\text{O}$ 释放到海洋环境中也会给海洋环境造成潜在的难以估量的破坏<sup>[9]</sup>。在这种背景下,低毒/无毒的防污涂层越来越受到人们的重视。

对于含杀菌官能团的防污树脂被认为是理想的下一代新型防污树脂<sup>[10]</sup>。它是在丙烯酸自抛光防污树脂的基础上发展而来,在树脂侧链上引入如酚、喹啉等具有杀菌活性功能结构的化合物,通过控制杀菌活性基团的种类、质量或者杀菌官能团的水解,来实现良好的防污性能<sup>[11]</sup>。Dong<sup>[12]</sup>将杂环化合物和苯并异噻唑啉酮引入丙烯酸树脂中制备了一种新型防污树脂。在这项研究中,通过烯丙基单体与甲基丙烯酸甲酯(MMA)和丙烯酸丁酯(BA)的共聚制备了一系列同时含有苯并异噻唑啉酮和杂环单体的接枝丙烯酸树脂;Wang<sup>[13]</sup>采用接枝包含受辣椒素(PDIC-AC)启发的邻苯二甲酰亚胺衍生物。静态模拟测试证实,PDIC-AC的丙烯酸树脂具有优异的自抛光性能。防污实验表明PDIC-AC具有有效的抗菌和抗藻类作用;Deng<sup>[14]</sup>制备了一系列由苯并噁嗪单体通过姜黄素、3-氨基丙基三乙氧基硅烷和多聚甲醛的曼尼希反应合成的可持续高性能涂料。赵镜锟<sup>[15]</sup>等合成了侧链含有芦竹碱防污剂的聚丙烯酸酯树脂,制备出具有良好的自抛光防污涂料。这些富含杀菌官能团的树脂皆可用于海洋防污涂料的成膜物,部分涂层还取得了良好的防污效果。但这类树脂制备工艺复杂,成本高昂,推广使用受到了限制。因此,开发出同时兼具经济、环境友好和防污活性的自抛光防污树脂变得非常具有研究意义和 market 价值。

综合以上问题,设计出一种提升树脂材料本身防污性能的分子策略——在均质条件下于碱性或酸性介质中以糠醛和对氨基苯乙酮作为反应单体,利用克莱森-施密特缩合法<sup>[16]</sup>合成制备出环境友好且具有防污活性的呋喃基查尔酮(FC),见图1。以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂通过自由基聚合的方式将甲基丙烯酸乙酯(EMA)、丙烯酸异辛酯(2-EHA)、丙烯酸(AA)、环烷酸(NA)、氧化锌( $\text{ZnO}$ ),同时利用迈克尔加成法将FC接入主链树脂中,调整AIBN用量,合成一系列不同分子量的FC-丙烯酸锌抗菌水解树脂。

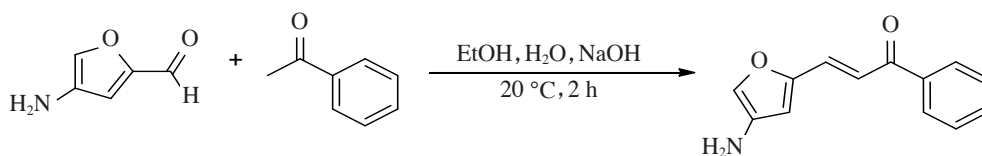


图1 呋喃基查尔酮的合成

Fig. 1 Synthesis of Furanyl Chalcone

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及仪器

糠醛(FF, 99%)、苯乙酮(ACP, 99%)、甲基丙烯酸乙酯(EMA, 99%)、丙烯酸异辛酯(2-EHA, 90%)、

丙烯酸丁酯(BA, 99%)、丙烯酸(AA, 99%)、环烷酸(NA, 99%)、氧化锌( $\text{ZnO}$ , 99%)、氢氧化钠( $\text{NaOH}$ , 99%)、乙醇(99%)、三乙胺(TEA, 99%)、盐酸(99%)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF, 99.8%)、乙酸乙酯(99%)、

石油醚(99%),阿拉丁。

## 1.2 FC和含FC丙烯酸水解树脂制备

### 1.2.1 FC的制备

首先,向100 mL的烧瓶中加入4.80 g糠醛和30 mL 95%乙醇,向混合物中边搅拌边加入6.01 g苯乙酮,再缓慢滴加1.25 mL氢氧化钠溶液,混合物在室温下充分搅拌反应2 h。反应结束后向深棕色混合物中滴加入盐酸进行中和至溶液pH值=2,此时溶液呈淡棕色。该混合物用 $V_{\text{乙酸乙酯}}:V_{\text{水}}=1:1$ 的混合液萃取3次,浓缩合并有机相,通过柱层析法(硅胶)纯化粗产物,洗脱剂为 $V_{\text{石油醚}}:V_{\text{乙酸乙酯}}=40:1$ ,得到最终产物即为需要的查尔酮,单体产物纯度约为90%。

### 1.2.2 含防污因子丙烯酸多元树脂共聚物的制备

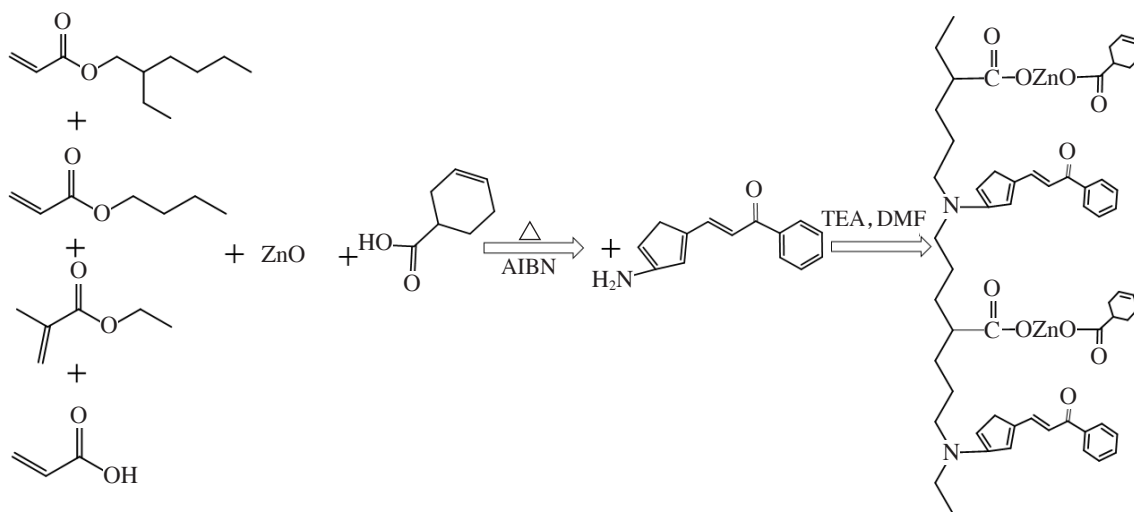


图2 FC-丙烯酸锌抗菌水解树脂合成路线

Fig. 2 Synthesis Route of FC-Zinc Acrylate Antibacterial Hydrolyzed Resin

### 1.3 菌株的培养

将大肠杆菌(E.coli)、金黄色葡萄球菌(MRSA)接种于含有营养琼脂培养基(NA)的培养皿中,置于37 °C恒温培养箱培养24 h。用接种针挑取单一菌落接种于含有营养肉汤培养基(NB)的三角瓶中,置于37 °C摇床中180 r/min振荡培养10 h左右,以空白NB培养基作为参比,在550 nm波长下检测菌液的OD值,并用空白NB培养基稀释调节OD值使其控制在0.08~0.1范围内,此时细菌的浓度达到10 CFU/mL。将该菌液倒入含有米勒琼脂(MHA)培养基的培养皿中,使菌液完全淹没培养基的表面,轻轻晃动30 s后将菌液完全倒出。

### 1.4 纸片法检测树脂的抗菌活性

在培养基的表面贴上直径为6 mm的无菌滤纸片,吸取3  $\mu\text{L}$ 粗提物溶液滴加到MHA培养基表面的滤纸片上,分别以500  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的万古霉素、庆大霉素、

将57 g EMA、92 g 2-EHA、64 g BA、18 g AA、2.3 g AIBN、189 g二甲苯倒入恒压滴定漏斗A中,20.5 g ZnO、42.5 g NA为反应单体共混倒入恒压滴定漏斗B中,将48 g二甲苯置于三口烧饼底部。调节引发剂用量,制备出不同分子量的多元水解树脂。使用凝胶渗透色谱仪(GPC)对所制备出的共聚物进行分子量分析测定。

### 1.2.3 基于FC协同防污的丙烯酸防污树脂制备

将FC添加进1.2.2步骤的恒压滴定漏斗A中,调节FC的引入量制备不同含量梯度的FC-IBOMA丙烯酸树脂,探究树脂防污性能的规律。共聚物的合成路线显示如图2所示。

两性霉素B作为阳性对照,以DMSO(3  $\mu\text{L}/\text{圆盘}$ )作为阴性对照。加药后培养皿静置5 min,放置于37 °C恒温培养箱内培养12 h,观察抑菌圈的大小。

### 1.5 水解失重测定

水解树脂的自抛光性能由室温下海水中的失重所决定。将水解树脂涂在载玻片(7.5 cm $\times$ 2.5 cm)表面并在烘箱中烘干,将载玻片安装在实验室动态磨抛设备上,调节转速为2.5 m/s。在无杂质海水中进行冲刷实验,每4 d称重记录1次磨抛水解后玻璃片质量。计算质量损失率公式如式(1)所示。

$$\text{水解速率} = \frac{w_1 - w_2}{S \times t} \times 100\% \quad (1)$$

其中: $w_1$ ——初始样品片质量;

$w_2$ ——冲刷时间间隔 $t$ 后样品片的质量;

$S$ ——涂层表面积。

## 1.6 结构表征

利用傅里叶变换红外光谱仪(TENSOR-27)分析了单体和聚合物的结构。分子量由凝胶渗透色谱仪(Malvern, VISCOTEK TDA, UK)测定。将0.02 g的聚合物溶解在10 mL四氢呋喃中,使浓度约为2 mg/mL。采用四氢呋喃作为流动相,柱温度为35 °C,流动相流速为1 mL/min。使用聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为标准样进行校准。涂层接触角使用接触角测量仪(SDC-200S, 晟鼎精密仪器有限公司)进行测量。

## 1.7 海洋实海挂板试验

从3月到9月在浙江省舟山市东海海域(30°03'N, 122°18'E)评价涂层的海洋防污性能。测试地点是许

多海洋污垢生物的家,主要有细菌、藻类、藤壶等。水温在20~25 °C,盐度在20.56%左右。根据国家标准GB 5370—2007,防污涂料涂层钢板(350 mm×250 mm×3 mm)固定在不锈钢框架中,放置在水面以下1~1.5 m。在浸泡时间间隔后,从海水中定期取出板,轻轻用海水冲洗狭缝表面,拍照,并根据标准ASTMD 6990-05(2011)评估防污活性。

## 2 结果与讨论

### 2.1 分子量表征

高分子聚合物分子量表征如表1所示。

表1 高分子聚合物分子量表征

Table 1 Molecular Weight Characterization of Polymers

编号	w(单体)/%							w(引发剂)/%	重均分子量 $M_w$ / ( $g \cdot mol^{-1}$ )	数均分子量 $M_n$ / ( $g \cdot mol^{-1}$ )	PDI
	EMA	2EHA	BA	AA	NA	ZnO	FC				
Zn-FC-0	19	31	22	7	14	7	0	0.5	18 563	17 679	1.05
Zn-FC-1	19	31	22	7	14	7	1	1.0	16 945	16 138	1.05
Zn-FC-2	19	31	22	7	14	7	3	1.5	15 262	13 875	1.10
Zn-FC-3	19	31	22	7	14	7	5	2.0	14 575	12 565	1.16
Zn-FC-4	19	31	22	7	14	7	7	2.5	13 928	10 881	1.28

合成FC丙烯酸锌树脂过程时,分别引入不同含量FC单体、丙烯酸酯单体制备出具有梯度差的FC丙烯酸锌树脂(见表1)。利用GPC测出树脂的平均分子量( $M_n$ )范围为10 881~14 850 g/mol,质量平均分子量( $M_w$ )为13 928~18 563 g/mol。聚合物的色散指数(PDI)在1.05~1.28,表明分子量分布相对均匀,树脂基本都是无规共聚。分子量会影响树脂的水解磨抛速率。

### 2.2 红外表征

FTIR光谱仪展示了FC和Zn-FC-0、Zn-FC-1、Zn-FC-2丙烯酸酯共聚物的红外光谱图特征(见图3)。在聚合过程中丙烯酸酯类单体自由基具有较高的活性,其未成对电子所在的碳原子会吸引呋喃查尔酮分子中氨基的孤对电子,使氨基的氮原子与该碳原子形成共价键,从而发生加成反应,得到一个新的自由基中间体<sup>[17]</sup>。该中间体能够继续与各个丙烯酸酯单体中的碳碳双键发生加成反应接入丙烯酸酯聚合物主链上。FC在3 390  $cm^{-1}$ 处的氨基吸收峰在聚合物中消失,同时FC和丙烯酸酯共聚物在1 730  $cm^{-1}$ 处出现C=O新峰,对比Zn-FC-0、Zn-FC-1和Zn-FC-2的红外光谱图,随FC相对含量的增加,其在1 730  $cm^{-1}$ 波段的吸收峰强度连续增加。表明FC单体与EMA、2-EHA、BA共同参与聚合。

### 2.3 亲水性水解速率测试

所合成的聚丙烯酸树脂的水解机理是基于主链

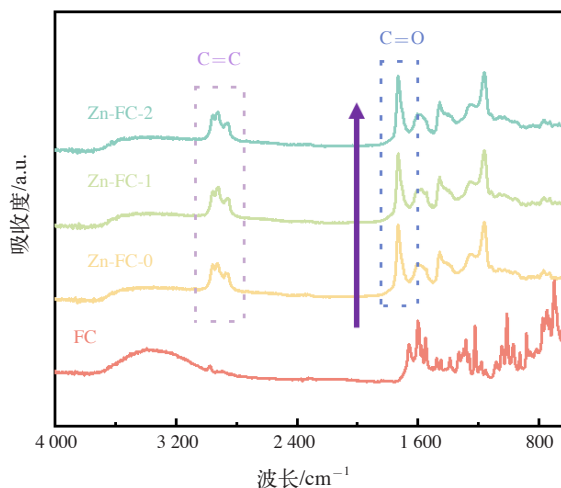


图3 丙烯酸锌树脂接入不同含量FC的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR Spectra of Zinc Acrylate Resin with Different FC Content

中O—Zn—O键的水解。在海水中,树脂中的锌离子被钠和钾离子取代,形成亲水性羧酸盐的结构而逐渐溶解于海水中<sup>[18]</sup>。随着水解过程的推进,涂层中共混的防污剂不断释放,在涂层表面形成具有一定浓度防污剂因子的缓释抗污层,阻止细菌、藻类、藤壶等海生物附着,达到抗生物污损的效果。

FC丙烯酸酯聚合物的水解性能如图4(a)所示。树脂的质量损失归因于丙烯酸锌的自抛光和水解。

在海水浸泡7 d后,聚合物的质量有不同程度的降低。随着聚合物分子量从17 679 g/mol到10 081 g/mol,树脂的失重率逐渐增加,说明随着分子量降低,聚合物Zn-FC树脂的水解速率增加。这是因为分子量大分子物质结构更复杂,水分子难以同时与多个化学键发生有效碰撞,所以水解需要克服更大能垒,导致水解速

率降低。图4(b)通过接触角测试仪来分析树脂亲水性的变化。通过测量树脂Zn-FC-1~Zn-FC-4的初始接触角值与Zn-FC-0对比可知,随着FC引入量的增加,树脂接触角逐渐降低,说明单体FC的加入增加了亲水性,有助于树脂水解,提高防污剂释放效率。

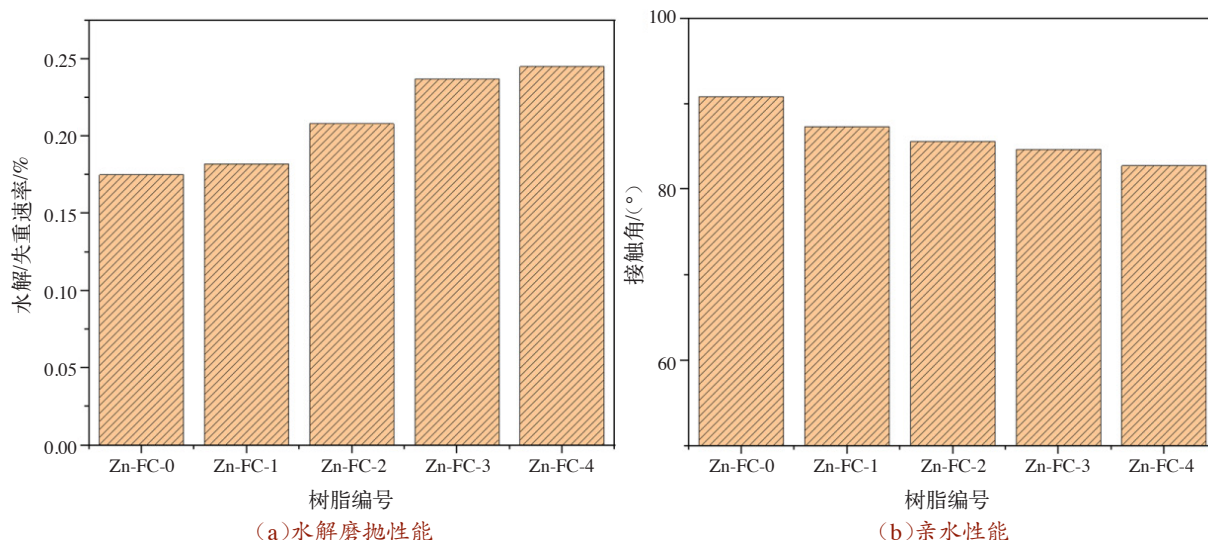
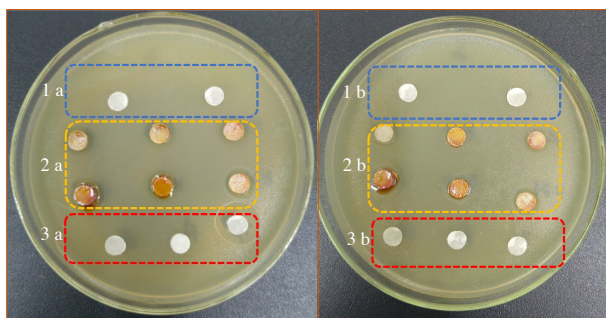


图4 Zn-FC系列丙烯酸锌树脂水解磨抛性能和亲水性能

Fig. 4 Hydrolytic Polishing Performance and Hydrophilic Properties of Zn-FC Series Zinc Acrylate Resin

## 2.4 抗菌测试

实验中,在2个培养皿中分别接种E.coli[图5(a)]和MRSA[图5(b)]菌种(见图5),在1a和1b无菌纸上滴加纯水,在2a和2b无菌纸上从左到右分别滴加Zn-FC-0、Zn-FC-2、Zn-FC-4这3种树脂,上下两排做平行对照。实验中,选取二性霉素、庆大霉素、万古霉素3种实验室使用最为广泛的抗菌阳性药作为抗菌标准对比(3a, 3b)。



(a)E.coli

(b)MRSA

注:其中广谱阳性菌(3a,3b)从左到右分别是二性霉素(500 µg/mL)、庆大霉素(200 µg/mL)、万古霉素(200 µg/mL)。

图5 FC对E.coli和MRSA的抑菌效果图片

Fig. 5 Images of the Antibacterial Effects of FC against E. coli and MRSA

如图5所示,通过分析抑菌实验我们发现,所制备出的呋喃查尔酮类物质对E.coli和MRSA两种菌都展现出了抗菌效果。对于E.coli菌:FC表现出有效抑菌性,而3种阳性药只有万古霉素表现出抑制效果,二性霉素和庆大霉素无抗性。对于MRSA菌:3种的阳性药均无法达到抑制作用,而呋喃查尔酮却展现出了抑制效果。图5中展现了共聚物Zn-FC-0、Zn-FC-2、Zn-FC-4的抑菌性,抑制率与FC单体含量密切相关。随着FC含量增加,树脂抑菌作用逐渐增加。在没有单体FC的情况下Zn-FC-0对于细菌抑制远弱于接枝有FC的树脂。

## 2.5 实海挂板测试

为了进一步研究含有FC丙烯酸锌水解树脂的防污效果;将含FC的丙烯酸锌水解树脂作为基料树脂,控制颜填料种类和含量保持一致,调整FC丙烯酸锌水解树脂用量制备出不同含量的FC防污涂料。将制备好的防污涂料刷涂在规格为350 mm×250 mm×3 mm的钢板上,固定在铝合金框架上,置于海上挂板平台测试防污涂料的防污性能。测试时间地点为:3月到9月在浙江省舟山市东海海域(30°03'N, 122°18'E)。在此期间定期记录附着在钢板上的海洋生物,并选择环氧中间涂料(Blank)作为对照组进行对比。在海水浸泡后裁剪测试面板的图像,如图6所示。

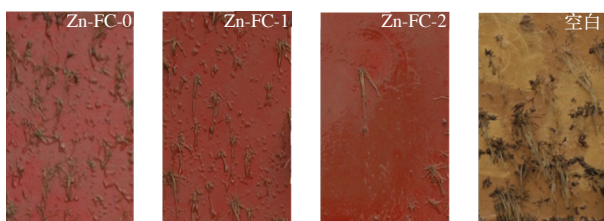


图6 含Zn-FC丙烯酸锌树脂的涂层防污性能测试  
Fig. 6 Antifouling Performance Test of Coatings  
Containing Zn-FC Zinc Acrylate Resin

### 3 结 语

综上实验分析,项目申请者认为将呋喃查尔酮引入丙烯酸树脂中,所制备出的防污树脂具有潜在的研究意义和 market 价值。将FC与丙烯酸酯通过聚合反应,制备出具有防污活性的丙烯酸防污树脂。将经FC改性的防污树脂配成涂料进行海洋挂板实验。结果表明,含有此种防污因子的丙烯酸酯树脂的涂料表现出优异的防污性能。

#### 参考文献

- [1] 张凯,丛巍巍,桂泰江,等.海洋水产养殖业中的生物污损与控制[J].材料导报,2020,34(Z1):78-81
- [2] HAKIM M L, NUGROHO B, NURROHMAN M N, et al. Investigation of Fuel Consumption on An Operating Ship due to Biofouling Growth and Quality of Antifouling Coating[C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP. 2019,339(1):012037
- [3] SCHULTZ M P, SWAIN G W. The Effect of Biofilms on Turbulent Boundary Layers[J]. Journal of Fluids Engineering,1999,121(1):44-51
- [4] NUGROHO B, BAIDYA R, NURROHMAN M N, et al. In-situ Turbulent Boundary Layer Measurements over Freshly Cleaned Ship-hull under Steady Cruising[C]// Proceedings of 5<sup>th</sup> International Conference on Ship and Offshore Technology. Jakarta:2017:26-35
- [5] 安兴杰.海洋船舶防污涂料的研究现状及发展趋势[J].山东工业技术,2014,33(15):156-159
- [6] SJOLLEMA S B, GARCÍA G M, VAN DER GEEST H G, et al. Hazard and Risk of Herbicides for Marine Microalgae[J]. Environmental Pollution,2014,187(8):106-111
- [7] SIEDENBIEDEL F, TILLER J C. Antimicrobial Polymers in Solution and on Surfaces: Overview and Functional Principles [J]. Polymers,2012,4(4):46-71
- [8] 叶章基,陈珊珊,马春风,等.新型环保海洋防污材料研究进展[J].表面技术,2017,46(12):62-70
- [9] YANG L, WANG W X. Comparative Contributions of Copper Nanoparticles and Ions to Copper Bioaccumulation and Toxicity in Barnacle Larvae[J]. Environmental Pollution,2019,249:116-124
- [10] YANG W J, NEOH K G, KANG E T, et al. Polymer Brush Coatings for Combating Marine Biofouling[J]. Progress in Polymer Science,2014,39(5):1 017-1 042
- [11] 郝松松,孙晓峰,李占明,等.海洋舰船防污涂料综述[J].表面工程与再制造,2017,17(2):29-33
- [12] DONG M, LIU Z, GAO Y X, et al. Synergistic Effect of Copolymeric Resin Grafted 1,2-Benzisothiazol-3(2H)-one and Heterocyclic Groups as A Marine Antifouling Coating[J]. RSC Advances,2021,11(31):18 787-18 796
- [13] WANG X, YANG J, JIANG X H, et al. Preparation and Properties of Environmentally Friendly Marine Antifouling Coatings Based on a Collaborative Strategy [J]. Langmuir,2022,38(21):6 676-6 689
- [14] DENG Y J, XIA L X, SONG G L, et al. Development of A Curcumin-based Antifouling and Anticorrosion Sustainable Polybenzoxazine Resin Composite Coating[J]. Composites Part B: Engineering,2021,225:109263
- [15] 赵镜琨,傅璞,张晓东.新型自抛光海洋防污树脂的制备与性能测试[J].武汉工程职业技术学院学报,2015,27(1):17-21
- [16] WU J H, WANG C H, XIAO Y H, et al. Fabrication of Water-resistance and Durable Antimicrobial Adhesion Polyurethane Coating Containing Weakly Amphiphilic Poly(isobornyl acrylate) Side Chains[J]. Progress in Organic Coatings,2020,147:105812
- [17] NAIR D P, PODGORSKI M, CHATANI S, et al. The Thiol-Michael Addition Click Reaction: A Powerful and Widely Used Tool in Materials Chemistry[J]. Chemistry of Materials,2014,26(1):724-744
- [18] LEJARS M, MARGAILLAN A, BRESSY C. Fouling Release Coatings: A Nontoxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings[J]. Chemical Reviews Chemical Reviews,2012,112(8):4 347-4 390

# 水性ABS塑料涂料用丙烯酸酯乳胶的合成及性能研究

赵利平, 闫福安, 周 勇  
(武汉工程大学化工与制药学院, 武汉 430073)

**摘要:** 以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯、苯乙烯为共聚单体, 甲基丙烯酸异冰片酯(IBOMA)、*N*-丁氧基甲基丙烯酸酰胺(NBMA)、烯丙基聚硅氧烷(UAX806)为功能单体; 联用过硫酸盐和氧化-还原为引发体系, 通过种子乳液聚合制得乳胶, 再与色浆配制成塑料基材用漆。考察了阴/非乳化剂配比、玻璃化转变温度( $T_g$ )、甲基丙烯酸异冰片酯、*N*-丁氧基甲基丙烯酸酰胺以及烯丙基聚硅氧烷等因素对塑料涂料综合性能的影响。当乳化剂 $m(\text{PCA078}) : m(\text{LPS30307})$ 为2 : 1、IBOMA用量为12%(质量分数, 后同)、NBMA用量为2%、UAX806为1%时得到的乳胶综合性能最优。

**关键词:** 乳液聚合; 合成; 塑料涂料; ABS塑料; 丙烯酸乳胶

中图分类号: TQ630.4

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2025)01-0032-07

DOI:10.13531/j.cnki.china.coatings.2025.01.005

## Synthesis and Properties of Acrylate Latex for Waterborne ABS Plastic Coatings

ZHAO Li-ping, YAN Fu-an, ZHOU Yong  
(School of Chemical Engineering and Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, Hubei, China)

**Abstract:** Methyl methacrylate, *n*-butyl acrylate and styrene were used as comonomers; isobornyl methacrylate, *N*-butoxymethylacrylamide and allyl polysiloxane were used as functional monomers. In combination with persulfate and oxidation-reduction as the initiation system, the emulsion was prepared by seed emulsion polymerization, and then formulated with the color paste to form a plastic substrate paint. The effects of anion/non-emulsifier ratio,  $T_g$  value, isobornyl methacrylate (IBOMA), *N*-butoxymethylacrylamide (NBMA) and allyl polysiloxane (UAX806) on the comprehensive properties of plastic coatings were investigated. When the ratio of emulsifier  $m(\text{PCA078})$  and  $m(\text{LPS30307})$  was 2 : 1, the amount of IBOMA was 12% (wt.%, the same below), the amount of NBMA was 2%, and UAX806 was 1%, the comprehensive performance of the emulsion was the best.

**Key words:** emulsion polymerization, synthesis, plastic coatings, ABS plastic, acrylate latex

### 0 前 言

在日常生活中, 塑料制品随处可见。为了充分发挥塑料制品的用途, 提高其商品价值, 常常需要对其进行装饰<sup>[1]</sup>。其中ABS塑料属于重要的一类, 因其具有

表面能较低、不易润湿的特点, 通常使用溶剂型塑料涂料进行涂装, 涂膜硬度、附着力以及耐醇性均有较好性能<sup>[2]</sup>。随着国家对环境的日益重视以及相关法律法规的出台, 溶剂型塑料涂料因含有大量的有机溶剂

收稿日期: 2025-01-11

作者简介: 赵利平(1999-), 女, 河南周口人。硕士研究生在读, 主要从事水性丙烯酸树脂的研究。

而被各大厂家慢慢抛弃;与此同时,水性塑料涂料因具备对环境友好的特点迎来了广阔的发展机遇<sup>[3]</sup>。

当前,主流的水性涂料包括水性聚氨酯涂料、水性丙烯酸树脂涂料、水性环氧树脂涂料以及水性醇酸树脂涂料<sup>[4]</sup>。丙烯酸树脂涂料因在耐腐蚀、耐污染、保色、保光、耐候性<sup>[5]</sup>等方面的优异表现,得到了迅速的发展。但水性丙烯酸树脂用在ABS塑料基材时,其涂膜的硬度、附着力以及耐醇性远不及溶剂型塑料涂料。目前常用的思路是对树脂进行改性,如选用有机硅类单体,通过缩合反应形成立体网络交联结构,进而提高丙烯酸树脂成膜后的交联密度,提高耐醇性;另外,还可以在聚合段引进带有羟基和羧基的极性单体,提高乳胶极性,增加与ABS基材中极性基团的接

触点,形成更多的化学键或氢键,提高附着力<sup>[2]</sup>。

本文通过先确定乳化体系,然后在乳液聚合阶段引入功能单体甲基丙烯酸异冰片酯(IBOMA)、聚合后段引入交联单体*N*-丁氧基甲基丙烯酰胺(NBMA)以及改性单体烯丙基聚硅氧烷(UAX806),通过探究单体引入量的影响,选出耐水、硬度、耐醇等性能较优的水性丙烯酸乳胶,再将此乳胶与色浆按照一定颜比并加入其他功能助剂复配制得水性塑料涂料。本实验流程简便、工艺易操作、实用性强,可在一定程度上拓宽水性涂料的应用场景。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料(见表1)

表1 实验原料

Table 1 Experimental Materials

原料	规格型号	厂家
甲基丙烯酸甲酯	工业级	东哥一哥新材料有限公司
丙烯酸丁酯	工业级	东哥一哥新材料有限公司
苯乙烯	工业级	东哥一哥新材料有限公司
丙烯腈	工业级	东哥一哥新材料有限公司
甲基丙烯酸	工业级	东哥一哥新材料有限公司
甲基丙烯酸异冰片酯	工业级	东哥一哥新材料有限公司
<i>N</i> -丁氧基甲基丙烯酰胺	工业级	北京佰源化工有限公司
烯丙基聚硅氧烷	工业级	北京佰源化工有限公司
阴离子乳化剂(PCA078)	工业级	广州芯联化工有限公司
非离子乳化剂(LPS30307)	工业级	广州芯联化工有限公司
过硫酸钾	AR	国药集团化学试剂有限公司
叔丁基过氧化氢	CR	国药集团化学试剂有限公司
亚硫酸钠	AR	国药集团化学试剂有限公司
<i>N,N</i> -二甲基乙醇胺	AR	福晨化学试剂厂

### 1.2 实验主要仪器和设备(见表2)

表2 实验仪器设备

Table 2 Experimental Instruments and Equipment

仪器设备	规格型号	厂家
数显黏度计	SNB-2	上海尼润智能科技有限公司
透射电子显微镜	JEM-F200	日本电子株式会社
傅里叶红外光谱仪	600-IR	美国Varian
激光粒度分析仪	3000E	英国马尔文
同步综合热分析仪	STA449F3	德国NETZSCH
铅笔硬度计	PPH-1型	广州标格达
镜向光泽仪	QZX-60型	广州标格达
涂膜附着仪	SP1680型	荷兰TQC
落锤式抗冲击测试仪	XM-680型	天津市材料试验机

### 1.3 丙烯酸乳胶的合成反应机理

丙烯酸乳胶的合成主要通过自由基乳液聚合实现,其反应机理涉及单体在水相中的乳化、引发、链增长及终止等形成乳胶粒的过程。单体扩散进入乳化剂形成的胶束中形成增溶胶束。引发剂(KPS)在加热条件下,分解生成硫酸根自由基。自由基攻击增容胶束中的单体形成单体自由基,单体自由基与更多单体分子结合,形成增长链,经终止形成乳胶粒,该过程不断重复,最终形成稳定的乳胶。

### 1.4 丙烯酸酯乳胶的合成

搭建实验装置,在四颈直口烧瓶中加入一定量的乳化剂和去离子水打底形成釜液。选择恰当的搅拌速度,进行升温。

将所有共聚单体进行混合,然后缓慢加入一定量的乳化剂和水的混合液中,进行预乳化。

当温度升至80 °C时,取一定量的预乳液加入反应烧瓶中。继续升温至83 °C,加入一定量的引发剂,引发反应,保温0.5 h,形成有明显蓝光的种子乳液。

取第二部分引发剂用水溶解后加入剩余预乳液中,形成混和液。保温结束后,匀速滴加混合液,滴加时间控制在3.5~4 h,滴加完毕后保温1 h。

降温至70 °C,滴加氧化剂溶液和还原剂溶液,对未反应单体进行后消除,滴完保温0.5 h。降温至50 °C加入DMEA中和至溶液pH值为7~8,出料过滤,即得到乳白色带蓝光的丙烯酸乳胶。水性丙烯酸乳胶基础配方具体见表3,其中乳化剂、引发剂用量以单体总量的质量分数计算。

表3 水性丙烯酸乳胶基础配方

Table 3 Basic Formula of Waterborne Acrylic Latex

原材料	w/%
甲基丙烯酸甲酯(MMA)	40.0~50.0
丙烯酸正丁酯(BA)	10.0~20.0
苯乙烯(St)	13.0~20.0
丙烯腈(AN)	2.0~5.0
甲基丙烯酸(MAA)	2.0~5.0
甲基丙烯酸异冰片酯(F-1)	10.0~15.0
N-丁氧基甲基丙烯酸酰胺(NBMA)	1.0~3.0
烯丙基聚硅氧烷(UAX806)	1.0~3.0
乳化剂	2.0~3.0
引发剂(KPS)	0.4~0.6
氧化剂(TBH)	适量
还原剂(Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> )	适量
中和剂(DMEA)	适量
合计	100

## 1.5 塑料涂料的制备

取一定量自制的丙烯酸乳胶,用去离子水1:1稀释成膜助剂后,逐滴加入乳胶中进行混合,后续按照一定颜基比加入色浆以及其他助剂(消泡剂、润湿剂、增稠剂),搅拌使其混合均匀。然后用100 μm线棒涂布在ABS塑料基材上,静置消泡后,放入温度设定80 °C的烘箱中烘烤0.5 h,即可得到水性ABS塑料涂料。该塑料涂料制备的参考配方见表4。

## 1.6 实验结果表征分析

### 1.6.1 红外光谱表征<sup>[6]</sup>

取2 g丙烯酸乳胶,用100 μm线棒均匀地涂布在20 cm×10 cm的玻璃板上,放置温度为80 °C的烘箱中至干燥后取出。截取一部分薄膜,采用傅里叶红外光谱仪进行扫描,根据谱图的吸收峰位置确定官能团位置以及相关发生反应。

表4 塑料涂料参考配方

Table 4 Reference Formula of Plastic Coatings

原材料	m/g
丙烯酸乳胶	62.0
成膜助剂(DB)	5.0
钛白色浆(70%)	25.5
去离子水	5.0
流平剂(TEGO270)	适量
增稠剂(BASF PU1190)	适量
合计	100

### 1.6.2 透射电镜表征

取0.3 g自制丙烯酸乳胶用去离子水稀释至200倍,后封装离心管中。放入超声仪中超声30~40 min,用2%磷钨酸进行染色,最后用透射电子显微镜观察染色后粒子形态特征。

### 1.6.3 乳胶平均粒径测定

取0.3 g自制丙烯酸乳胶,用去离子水稀释至200倍。转移至离心管,放入超声波震荡仪超声处理30 min,使用激光粒径分散仪测量乳胶的粒径尺寸。

### 1.6.4 热差分析

取2 g丙烯酸乳胶,用100 μm线棒均匀地涂布在20 cm×10 cm的玻璃板上,放置温度为80 °C的烘箱至干燥后取出。截取一部分薄膜,进行DSC测试分析,测试过程始终通入N<sub>2</sub>,测试温度区间为0~600 °C,升温速率控制在10 °C/min。

### 1.6.5 乳胶黏度测定

取自制乳胶加入测量容器中,选用尺寸适宜的转子,将转子放入测量容器时,待测乳胶需浸没转子,调整转子处于测量容器的中心,即可开始测量,待测量计的示数稳定下来,记录数据,相同条件下重复测量,取平均黏度。

### 1.6.6 乳胶及涂膜的性能测试

根据GB/T 9754—2007测试涂膜光泽,根据GB/T 9286—2021测试涂膜的附着力,根据GB/T 6739—2022测试涂膜的铅笔硬度,参照行业标准测试耐乙醇擦拭性:500 g砝码下,使用98%乙醇来回擦拭算为一次。

转化率:乳胶实测固含量与理论固含量的百分比即为乳胶的转化率,见式(1)。

$$\text{转化率} = W_1/W_0 \times 100\% \quad (1)$$

式中:W<sub>1</sub>——乳胶的实际固含量,%;

W<sub>0</sub>——乳胶的理论固含量,%。

残渣率:将反应结束收集的残渣物,放置烘箱中烘至残渣物恒重,具体计算见式(2)。

$$\text{残渣率} = m_1/m_2 \times 100\% \quad (2)$$

式中: $m_1$ ——残渣物烘干后的质量, g;

$m_2$ ——乳胶中固体分的质量, g。

吸水率:按照GB/T 1727—2021制备涂膜,测试涂膜在水中24 h的吸水率,见式(3)。

$$\text{吸水率}(24\text{ h})=(m_2-m_1)/(m_1-m_0) \quad (3)$$

式中: $m_0$ ——底板的质量, g;

$m_1$ ——未浸水时底板的质量, g;

$m_2$ ——浸水后底板的质量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 乳化剂用量的影响<sup>[7]</sup>

乳化剂作为表面活性剂来说,它可以极大地降低

表面张力,使互不相溶的油水两相借助搅拌的作用转变为能够稳定存在、久置亦难分层的白色乳液<sup>[5]</sup>。乳液聚合中常以阴离子型作为主乳化剂,非离子型作为副乳化剂,阴离子乳化剂以双电子层结构分散、乳化能力强,非离子乳化剂利用水化作用在乳胶粒子表面形成水化层,起到稳定乳胶粒子的作用<sup>[8]</sup>。故复合使用阴、非离子乳化剂既有较强的乳化能力、又能提高乳液的稳定性。本实验选取PCA078为主乳化剂,LPS30307为副乳化剂,用量为单体量的2.5%(质量分数,后同),考察阴/非离子乳化剂不同配比对乳胶及涂膜性能的影响,结果见表5。

表5 两种乳化剂不同配比对乳胶及涂膜的影响

Table 5 Effects of Different Ratios of Two Emulsifiers on Latex and Film

$m(\text{PCA078}) : m(\text{LPS30307})$	乳胶稳定性	凝胶率/%	吸水率(24 h)/%	乳胶外观
1 : 3	7 d后分层	2.2	8.6	有沉淀
1 : 2	30 d后分层	1.8	9.3	乳白色
1 : 1	60 d后分层	0.8	10.1	乳白蓝光
2 : 1	180 d无分层	0.3	11.7	乳白蓝光
3 : 1	180 d无分层	0.6	14.9	乳白蓝光

由表5可以看出,在乳化剂总量不变的条件下,乳胶的稳定性随着乳化剂PCA078用量的增加而提高,当乳化剂LPS30307的用量最大时,吸水率最低,但乳胶稳定性较差。乳化剂PCA078通过在乳胶粒子表面以同种电荷相斥达到稳定乳胶的作用,而随着PCA078用量的增加,其在成膜过程中乳胶粒子之间会形成较多的渗水通道,导致涂膜吸水率上升。同时乳胶的外观由有沉淀到乳白色蓝光,这是因为乳化剂LPS30307占比大时,其乳化能力较差,导致乳胶粒子粗,外观较差,甚至有结块现象。而当乳化剂PCA078占比大时,其乳化能力强,乳胶中乳胶粒子较细,外观呈蓝色。综合分析,当 $m(\text{PCA078}) : m(\text{LPS30307})$ 为2 : 1时,乳胶的综合性能最好。

### 2.2 $T_g$ 对涂膜性能的影响

塑料基材一般具有表面能低、不易润湿等特点,故水性涂料对其装饰需要较高的硬度。 $T_g$ 越高,涂膜的硬度就会越大,涂膜也会表现得更脆,同时涂膜的附着力也会下降。而 $T_g$ 值过低,涂膜会表现得更黏,硬度也会下降。因此,合适的 $T_g$ 对涂膜的综合性能来说,尤为重要。本实验选用FOX公式来设计不同 $T_g$ ,考察其对乳胶及涂膜硬度、附着力等的影响,具体结果见表6。

由表6可以看出,随着理论 $T_g$ 值的升高,涂膜的硬度变大,但附着力以及抗冲击性略有下降。当 $T_g < 60$  °C时,涂膜表现出良好的附着力和抗冲击性,但硬度

表6  $T_g$ 对涂膜性能的影响

Table 6 Effect of  $T_g$  on the Properties of Film

$T_g/^\circ\text{C}$	附着力/级	抗冲击性 (50 kg·cm)	铅笔硬度	耐水性 (7 d)
40	0	通过	B	微泡
50	0	通过	F	泛白
60	0	通过	H	泛白
70	1	通过	H	泛白
80	2	开裂	2H	泛白

达不到塑料涂料的要求。当 $T_g > 60$  °C时,涂膜表现出较好的硬度和耐水性,但附着力下降。结合塑料涂料的综合性能, $T_g$ 值控制60~70 °C较适宜。

### 2.3 甲基丙烯酸异冰片酯(IBOMA)对涂膜性能的影响

常规的水性丙烯酸乳胶制漆装饰塑料基材,普遍表现出耐醇性差的现象。在引入的IBOMA单体的结构中,丙烯酸部分的碳碳双键通过自由基聚合,能与其他不饱和单体发生共聚,酯氧基部分为非极性的二环烷基,二环烷基为聚合物主链提供强大的空间位阻保护,使得聚合物具有优异的耐醇性以及耐水性,聚合物链上的非极性侧基的存在也弱化了分子链间的作用力,使聚合物溶液黏度降低,提高和其他树脂的相容性<sup>[9]</sup>。

本实验在主体配方和理论 $T_g$ 值不变的情况下,在

聚合过程分别合成了不同含量IBOMA的乳胶,讨论IBOMA用量对涂膜性能的影响,具体结果见表7。

表7 IBOMA用量对涂膜性能的影响

w(IBOMA)/%	光泽 (60°)/%	附着力 /级	耐乙醇 擦拭/次	耐水性 (7 d)
0	48.6	0	32,露底	泛白
4	53.2	0	54,露底	轻微泛白
8	58.6	1	84,露底	基本无变化
12	73.4	1	>100	基本无变化
16	71.5	2	>100	基本无变化

由表7可知,随着IBOMA用量的增加,对应涂膜的耐醇性明显提升。二环烷基提供强大的空间位阻保护,使聚合物具有优异耐醇性,但同时空间位阻效应的存在也导致聚合物与基材的接触不够充分,故附着力表现出下降趋势。因此为了平衡涂膜的耐醇性以及附着力,IBOMA用量不宜过多。在单组分丙烯酸乳胶合成中,IBOMA的添加量不超过单体总量的12%。

#### 2.4 N-丁氧基甲基丙烯酸酰胺(NBMA)的影响

水性塑料涂料与溶剂塑料涂料相比,交联性能表现较差。本实验通过在乳液聚合后段加入交联单体,借助自交联来解决这个问题。室温自交联技术是指通过引入自氧化或自缩合的交联单体到聚合物链上,使其能够在室温条件下自氧化或自缩合成膜而实现自交联的过程<sup>[3]</sup>。这一技术因其对环境无污染,操作简单而得到大家的关注。

本实验采用N-丁氧基甲基丙烯酸酰胺(NBMA)为室温自交联单体,其为改性的丙烯酸酰胺,零甲醛,环境友好。NBMA自身的双键能与丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯类单体发生聚合反应,同时在室温下成膜时发生自交联反应。实验考察NBMA的用量对乳胶性能的影响,结果见表8。

表8 NBMA用量对乳胶及涂膜性能的影响

w(NBMA)/%	铅笔 硬度	黏度/ (mPa·s)	凝胶 率/%	涂膜耐水性 (7 d)
0	HB	113.5	0.13	泛白
1	F	630.8	0.22	泛白
2	H	1 043.7	0.29	轻微泛白
3	H	1 546.3	0.82	轻微泛白
4	H	1 801.2	1.47	泛白

由表8可知,随着交联单体NBMA用量的提高,涂膜的硬度增加,乳胶的黏度越来越大。当NBMA用量超过单体总量的2%时,乳胶凝胶率显著上升,这一结果可能是交联过度,导致乳胶体系稳定性变差。同时过量的NBMA单体,会引入过量的酰胺亲水基,导致涂膜的耐水性有所下降。为充分发挥涂膜的综合性能,NBMA的用量为单体总量的2%较适宜。

#### 2.5 功能单体UAX806的影响

为丰富丙烯酸塑料涂料的综合性能,在乳液聚合后半段引入了功能单体UAX806,其为单端烯丙基封端的有机硅聚合分散体,能与丙烯酸酯类单体具有很好的互溶性,其反应活性高。在乳液聚合中成功引入此单体,涂膜滑爽效果非常明显,进而能够提升涂膜的抗划伤性能。本实验通过单一控制变量UAX806单体合成乳胶,并对其涂膜进行测试,结果见表9。

表9 UAX806对涂膜的影响

项目	不含UAX806	含UAX806
光泽(60°)/%	43.6	57.3
耐乙醇擦拭/次	>100	>100
附着力/级	1	1
抗划伤性	较差	一般
耐水性(7 d)	泛白	轻微泛白

由表9可知,乳胶中引入功能单体UAX806制备的涂膜,除提升抗划伤性能以外,对涂膜的光泽以及耐水均有助益。当前为了提升塑料涂膜的抗划伤性能,常在配制涂料时加入硅油等助剂,即通过额外加入助剂的方式来实现预期性能。本实验在合成工艺中乳液聚合阶段直接引入硅油,使得产品树脂本体具有此性能,无需在后续应用阶段加入助剂,提高了生产效率,减少工艺流程,有助于实现大批量工业应用。

#### 2.6 丙烯酸乳胶的表征

##### 2.6.1 红外光谱表征

由图1可知,2 951.69 cm<sup>-1</sup>处的特征峰为—CH<sub>3</sub>的伸缩振动吸收峰;1 728.93 cm<sup>-1</sup>处的特征峰为酯羰基的伸缩振动峰;1 449.49 cm<sup>-1</sup>、1 384.64 cm<sup>-1</sup>处的特征峰为—CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub>的弯曲振动特征峰;1 233.34 cm<sup>-1</sup>处为Si—O键的特征峰,证明了单体UAX806的存在;1 142.25 cm<sup>-1</sup>处的特征峰为甲基丙烯酸甲酯中C—O—C的对称伸缩振动吸收峰,说明甲基丙烯酸甲酯成功参与了乳液聚合;986.32 cm<sup>-1</sup>、844.28 cm<sup>-1</sup>处的特征峰表现为丙烯酸丁酯;756.28 cm<sup>-1</sup>和700.7 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰是苯环单取代氢的特征吸收峰,说明苯乙烯成功参与了乳液聚合。

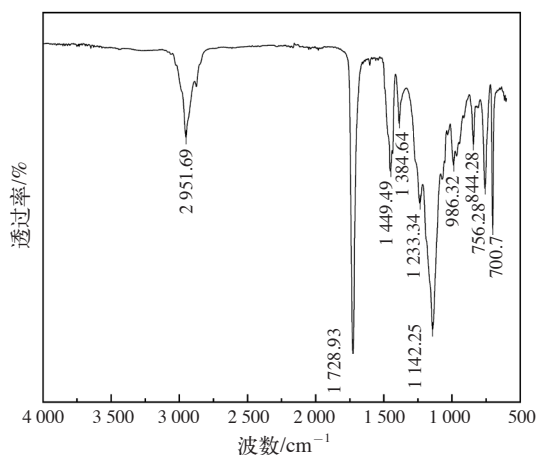


图1 丙烯酸乳胶红外光谱图  
Fig. 1 Infrared Spectrum of Acrylic Latex

### 2.6.2 透射电镜表征

从图2中可以观察到,塑料涂料用丙烯酸酯乳胶的颗粒呈球状,颗粒的平均尺寸在50~100 nm,且粒子形状规整、边界明显,说明本实验采取的种子乳液聚合工艺能够制备出粒径分布均匀的乳胶,聚合过程比较成功。

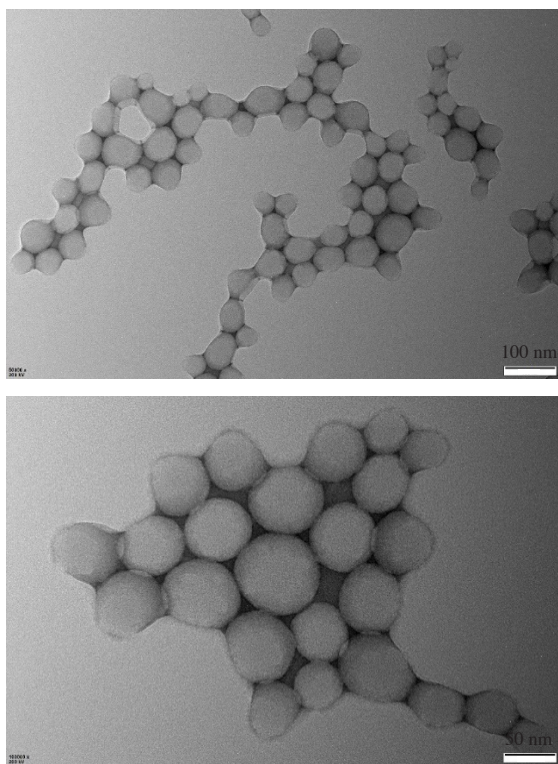


图2 丙烯酸乳胶的TEM图  
Fig. 2 TEM Image of Acrylic Latex

### 2.6.3 粒径分析

从图3可以观察到,塑料涂料用丙烯酸酯乳胶的

粒径大小为80 nm左右,且分布非常均匀,与透射电镜图结果高度一致,再次验证了本实验采取工艺制备出粒径均匀的水性丙烯酸乳胶。

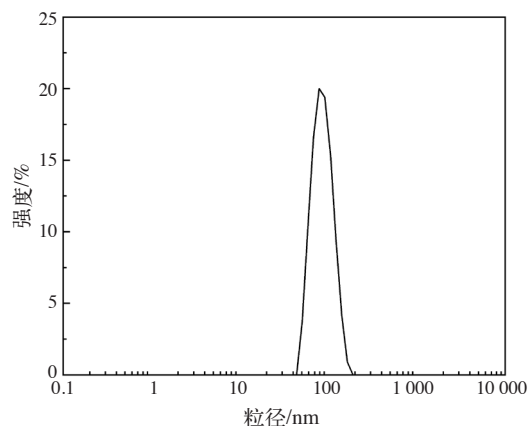


图3 丙烯酸乳胶的粒径分布图  
Fig. 3 Particle Size Distribution of Acrylic Latex

### 2.6.4 热重分析(TG)

玻璃化转变温度是用来测定溶液聚合物热稳定性最常用的方法,通常采用聚合物分解5%、50%的温度 $T_5$ 、 $T_{50}$ 以及最大失重 $T_{max}$ 来判断共聚物的耐热性能。从图4可以观察到,丙烯酸乳胶在250 °C质量损失的主要原因是涂膜内部残留的小分子和部分未聚合到主链上的单体蒸发;乳胶在350 °C左右逐渐开始分解,键能低的化学键开始断裂;一直到450 °C,样品完全分解,总失重比约为98%,分解后最终的残余量约为2%,即为最终的碳化物和灰分的含量。

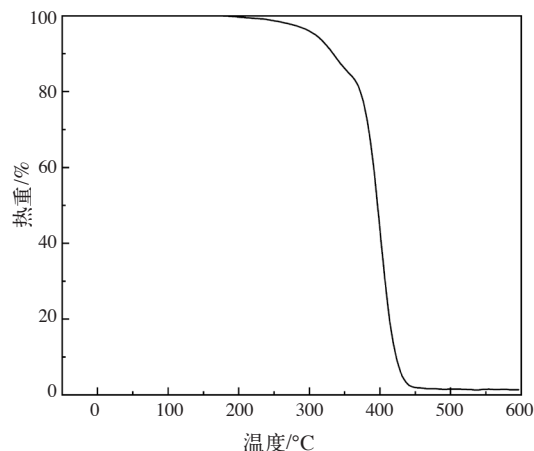


图4 丙烯酸乳胶的TG图  
Fig. 4 TG Diagram of Acrylic Latex

### 2.7 水性丙烯酸塑料涂料性能检测

水性丙烯酸塑料涂料以水性丙烯酸树脂为成膜物质,二乙二醇丁醚(DB)为成膜助剂,与颜填料及功能助剂制备而成的一种集装饰、防护为一体的多功能

涂料,可广泛用于塑料基材ABS、PVC等表面装饰。本实验配制塑料涂料及市场某塑料涂料基本性能检测如表10所示。

表10 塑料涂料的基本性能  
Table 10 Basic Properties of Plastic Coatings

检测项目	自制丙烯酸塑料涂料	市售某水性塑料涂料
铅笔硬度	H	H
附着力/级	0	2
光泽(60°)/%	85	80
抗冲击(50 kg·cm)	通过	通过
耐乙醇擦拭/次	>100	53
耐水性(7 d)	无变化	无变化

由表10可知,本实验配制的塑料涂料与市场上常见的塑料涂料相比,在光泽、附着力和耐乙醇擦拭等方面表现得更加优秀,具有较强竞争力,具有良好市场化前景。

### 3 结 语

本实验选用阴离子乳化剂PCA078和非离子乳化剂LPS30307且 $m(\text{PCA078}) : m(\text{LPS30307})$ 为2:1,用量为单体总量的2.5%,理论 $T_g$ 控制在60~70 °C,以NBMA为自交联单体,用量为单体总量的2%,IBOMA为功能单体,用量不超过单体总量的12%,通过种子乳液聚合制备出综合性能优异的丙烯酸乳胶。利用FT-IR、TEM等手段进行表征,结果表明:功能单体完美引入聚合物,实验设计成功,得到预期的丙烯酸乳

胶。将制备的乳胶与颜填料及功能助剂混合配制的塑料涂料,得到的涂膜硬度高、附着力好,耐醇性和耐水性表现优异。因不同的丙烯酸酯单体具备不同的性能,后续研究可以在乳液聚合阶段添加更多新颖的功能单体,使乳胶表现出其他更加优异的性能,也可通过探索在其他塑料基材的运用,进而拓展应用场景。

### 参考文献

- [1] 梁增田.塑料用涂料与涂装[M].上海:上海科技出版社,2006:25-35
- [2] 张兴,乔永洛,申亮.丙烯酸乳液的合成及其在塑料基材上的应用[J].涂料工业,2019,49(1):62-66
- [3] 何庆迪,史伟军,曹亚成,等.水性塑料乳液的合成及应用研究[J].涂层与防护,2019,40(3):31-35
- [4] 周康帝,吴华东,郭嘉,等.有机硅改性水性树脂的研究进展[J].现代涂料与涂装,2019,22(7):19-23
- [5] 闫福安.水性树脂与水性涂料[M].北京:化学工业出版社,2010
- [6] 赵瑶兴,孙祥玉.有机分子结构光谱鉴定[M].北京:科学出版社,2003
- [7] 王玉标,刘国军,刘素花,等.乳化剂对丙烯酸酯微乳液聚合过程的影响[J].涂料工业,2011,41(9):13-17
- [8] 侯艳青,李中华,高献英,等.反应型乳化剂及其在乳液聚合中的应用[J].现代涂料与涂装,2008,11(4):11-14
- [9] 来水利,高嘉怡,蔡建华,等.响应面法优化微波辐射合成甲基丙烯酸异冰片酯[J].精细化工,2018,35(5):879-884

中国涂料  
CHINA COATINGS

(上接第25页)

- 125746
- [29] LI X R, CHEN Y, TAO Y, et al. Challenges of Photocatalysis and Their Coping Strategies[J]. Chem Catalysis, 2022,2(6):1 315-1 345
  - [30] PARASURAMAN V, SEKAR P P, LEE H, et al. Photocatalytic Self-cleaning Eco-friendly Paint: A Unique Approach for Efficient Indoor Air Pollutant Removal and Surface Disinfection[J]. Construction and Building Materials,2024,412:134671
  - [31] ZHANG W S, XIA H Y, YAN M J, et al. Preparation and Performance of Self-cleaning Synergistic Visible Light Catalytic Coatings Based on N-CQDs/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> for NO

- Degradation[J]. Journal of Cleaner Production,2024, 481:144146
- [32] LIAN Z C, WANG W C, LI G S, et al. Pt-Enhanced Mesoporous Ti<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> with Rapid Bulk to Surface Electron Transfer for Photocatalytic Hydrogen Evolution [J]. ACS Applied Materials & Interfaces,2017,9(20):16 959-16 966
- [33] LIU G Y, XIA H Y, ZHANG W S, et al. Improvement Mechanism of NO Photocatalytic Degradation Performance of Self-cleaning Synergistic Photocatalytic Coating under High Humidity[J]. Journal of Hazardous Materials,2021,418:126337

中国涂料  
CHINA COATINGS

# 水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂制备及其氨基烤漆涂层性能研究

燕曾林<sup>1</sup>, 王公豪<sup>1</sup>, 丁永波<sup>1,2</sup>, 申亮<sup>1,2</sup>

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

**摘要:** 首先以丙烯酸预聚物和环氧酯为原材料通过局部缩聚反应制备了水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂, 并将该水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂与氨基树脂制备了水性氨基烤漆, 重点探讨了丙烯酸预聚物与环氧酯质量比对水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂及其氨基烤漆涂层的性能影响。结果表明, 当丙烯酸预聚物与环氧酯的质量比为5:5时, 制备的水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂具有最小的粒径和黏度, 且由该水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂制备的氨基烤漆涂层具有高光泽, 硬度和柔韧性达到平衡, 并有优异的附着力和耐盐雾性, 适合用作水性氨基烤漆涂层的主树脂。

**关键词:** 丙烯酸预聚物; 环氧酯; 水性杂化树脂; 烤漆

中图分类号: TQ630.4; TQ630.7<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2025)01-0039-09

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2025.01.006

## Preparation and Properties of Waterborne Acrylic-Epoxy Ester Hybrid Resins and Their Amino Baking Coatings

YAN Zeng-lin<sup>1</sup>, WANG Gong-hao<sup>1</sup>, DING Yong-bo<sup>1,2</sup>, SHEN Liang<sup>1,2</sup>

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

**Abstract:** In this study, waterborne acrylic-epoxy ester hybrid resins were prepared by partial poly-condensation between acrylic pre-polymer and epoxy ester, and these waterborne acrylic-epoxy ester hybrid resins were applied to prepare baking coatings. The study focused on investigating the effect of the mass ratio between the acrylic pre-polymer and epoxy ester on the performance of the waterborne acrylic-epoxy ester hybrid resins and their amino baking coatings. The results showed that when the mass ratio of acrylic pre-polymer to epoxy ester was 5:5, the waterborne acrylic-epoxy ester hybrid resin exhibited the lowest particle size and viscosity. The amino baking coatings prepared from the waterborne acrylic-epoxy ester hybrid resin demonstrated high gloss, a balanced hardness and flexibility, as well as excellent adhesion and salt spray resistance. Therefore, the waterborne acrylic-epoxy ester hybrid resin prepared in this study is suitable as the main resin for waterborne amino baking coatings.

**Key words:** acrylic pre-polymer, epoxy ester, waterborne hybrid resin, baking coatings

### 0 前言

烤漆是一种在高温条件下发生化学反应而固化的涂料, 由其制备的涂层具有坚硬且耐久的特点, 广

泛应用于汽车、家电、金属家具、建筑、电子元件等多个领域<sup>[1-2]</sup>。随着环保政策愈发严格, 发展低挥发性有机化合物(VOC)的水性烤漆是未来发展的必然趋势

收稿日期: 2024-12-24

作者简介: 燕曾林(2003-), 男, 江西南昌人。硕士研究生在读, 主要从事环境友好型树脂研究开发。

之一<sup>[3]</sup>。水性羟基树脂和氨基树脂是制备水性氨基烤漆的主要树脂和主要交联固化剂,因此,发展水性烤漆的关键是开发水性羟基树脂。目前,常用于制备水性氨基烤漆的水性羟基树脂主要包括水性羟基丙烯酸树脂<sup>[4]</sup>、水性醇酸树脂<sup>[5]</sup>、水性饱和聚酯<sup>[6]</sup>、水性环氧树脂<sup>[7]</sup>和水性聚氨酯<sup>[8]</sup>等。

基于水性羟基丙烯酸树脂为主树脂制备的氨基烤漆具有优异的耐候性、光泽和可施工性,然而由其制备的氨基烤漆涂层也存在抗冲击性差、耐腐蚀能力弱<sup>[9]</sup>和附着力有限<sup>[10]</sup>的缺点。相比而言,由水性环氧树脂制备的氨基烤漆具有优异的抗冲击性、附着力和耐化学腐蚀性,但光泽较差<sup>[11]</sup>。为综合二者优点,摒弃各自的缺陷,研发人员尝试使用丙烯酸改性环氧树脂制备水性丙烯酸-环氧树脂杂化树脂<sup>[12]</sup>。研究发现,水性丙烯酸-环氧树脂杂化树脂体系可用于氨基烤漆体系<sup>[13]</sup>,并显示出了优异的涂层性能。另外,陈光娣<sup>[14]</sup>等探究了不同环氧树脂含量对环氧树脂改性水性丙烯酸树脂烤漆涂层的影响,研究发现随着树脂中环氧树脂含量的增加,其涂膜性能和耐水时间表现为先增大后减小。

尽管上述研究探讨了以水性丙烯酸-环氧树脂杂化树脂为主树脂制备的氨基烤漆涂层性能,但据目前所知,所有已报道的水性丙烯酸-环氧树脂杂化树脂均是通过丙烯酸酯类混合单体与环氧树脂进行接枝共聚制备的,而通过丙烯酸酯预聚物与环氧树脂进行局部缩聚制备水性丙烯酸-环氧树脂杂化树脂并用于氨基烤漆还未见报道。

因此,本研究通过丙烯酸酯预聚物与环氧树脂进行局部缩聚制备水性丙烯酸-环氧树脂杂化树脂并首次应用于氨基烤漆,重点探讨了丙烯酸预聚物与环氧树脂质量比对水性丙烯酸-环氧树脂杂化树脂及其氨基烤漆性能的影响。该研究为制备水性氨基烤漆用水性羟基树脂提供了一种新思路,也为提升水性氨基烤漆的综合性能提供了新方法。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

环氧树脂E-20,工业级,中国石化资产管理有限公司;三苯基膦(TPP)、马来酸酐(MA)、苯乙烯(St)、过氧化二叔丁基(DTBP),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA),工业级,国药化学试剂有限公司;大豆油酸、油酸、*N,N*-二甲基乙醇胺、二甲苯,分析纯,天津致远试剂有限公司;去离子水,自制。

### 1.2 实验主要仪器设备

表1列出了本文制备水性丙烯酸-环氧树脂杂化树脂及其氨基烤漆涂层中所涉及到的主要仪器设备、规

格型号及生产厂家。

表1 实验主要仪器

Table 1 Experimental Instruments

仪器设备	规格型号	生产厂家
数显电动搅拌器	BOS-110-S	上海标本模型厂
高速分散机	BGD-750	广州标格达实验室仪器有限公司
粒度分析仪	Nicomp 380 DLS	美国PSS粒度仪
红外光谱仪	Bruker Vertex 70	布鲁克光谱仪器
差示扫描量热仪	TA Q20	美国TA仪器
流变仪	DHR-2	美国TA仪器

### 1.3 环氧树脂制备

将一定质量的环氧树脂E-20和油酸装入配有温度计、搅拌器和冷凝器的四口烧瓶中,并加入少量三苯基膦(TPP)作催化剂,加热至120 °C并保温,之后每1 h测定一次酸值,当酸值低于1 mg KOH/g时,停止加热,得到环氧树脂。图1列出了本研究中环氧树脂制备反应示意图,表2则为本研究中制备环氧树脂的配方表。

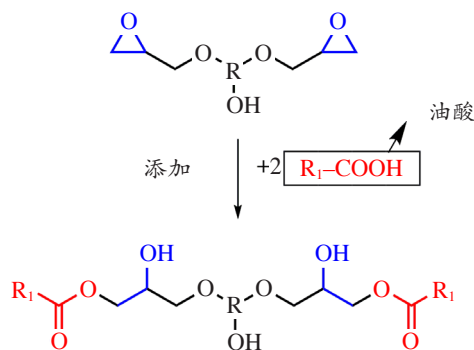


图1 环氧树脂合成示意图

Fig. 1 Synthetic Route of Epoxy Ester

表2 环氧树脂配方

Table 2 Formulation of Epoxy Ester

组分	m/g
环氧树脂E-20	250.0
油酸	143.0
三苯基膦(TPP)	2.0

### 1.4 丙烯酸预聚物制备

本研究通过溶液聚合反应制备丙烯酸预聚物。首先,将二甲苯和大豆油脂肪酸加入配备温度计、搅拌器和冷凝器的四口烧瓶中,缓慢加热至132 °C并保持恒温。然后,在4 h内逐步加入丙烯酸酯类单体(包括MMA、BA和AA)、马来酸酐、链转移试剂十二烷基硫

醇和引发剂的混合物。混合单体滴完后保温1 h,接下来在1.5 h内缓慢滴加二叔丁基过氧化物作为后引发剂,并继续保温2 h,最终得到丙烯酸预聚物。丙烯酸预聚物的制备反应如图2所示,由于大豆油脂肪酸中主要成分以亚油酸为主,因此图2中的豆油脂肪酸结构以亚油酸结构代替。另外,丙烯酸预聚物的原材料配方如表3所示。

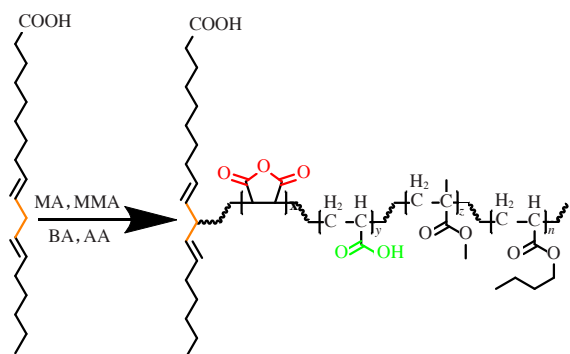


图2 丙烯酸预聚物合成示意图  
Fig. 2 Synthetic Route of Acrylic Pre-polymer

### 1.5 水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂制备

将上述合成的丙烯酸预聚物和环氧酯按照不同质量比加入四口烧瓶中,首先加热至150 °C并保持30 min。随后,将冷凝管换为油水分离器,并将温度升高

表3 丙烯酸预聚物的原料组成  
Table 3 Formulation of Acrylic Pre-polymer

组分	m/g
大豆油酸(SFA)	21
马来酸酐(MA)	5.0
甲基丙烯酸甲酯(MMA)	97.24
二叔丁基过氧化物(DTBP)	2.33
丙烯酸正丁酯(BA)	19.24
十二烷基硫醇(SH-12)	0.4
丙烯酸(AA)	12.86

至180 °C并保温反应,直至酸值降至20~40 mg KOH/g。接下来,抽出反应瓶中的二甲苯溶剂,降温至110 °C后加入乙二醇丁醚助溶剂。同时,缓慢滴加作为中和剂的 $N,N$ -二甲基乙醇胺(DMEA),并保温0.5 h。最后,将混合树脂降温至95 °C,并加水转相,设计理论固含量为40%。图3为丙烯酸预聚物与环氧酯发生局部缩聚反应制备水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂的示意图。在杂化树脂合成中,当丙烯酸预聚物与环氧酯质量比分别为3:7和7:3时,因树脂体系转相失败或黏度太大,并未做进一步深入研究,因此,本研究根据丙烯酸预聚物与环氧酯质量比不同,对制备的3种水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂进行编号,分别标记为AE-4、AE-5和AE-6,详见表4。

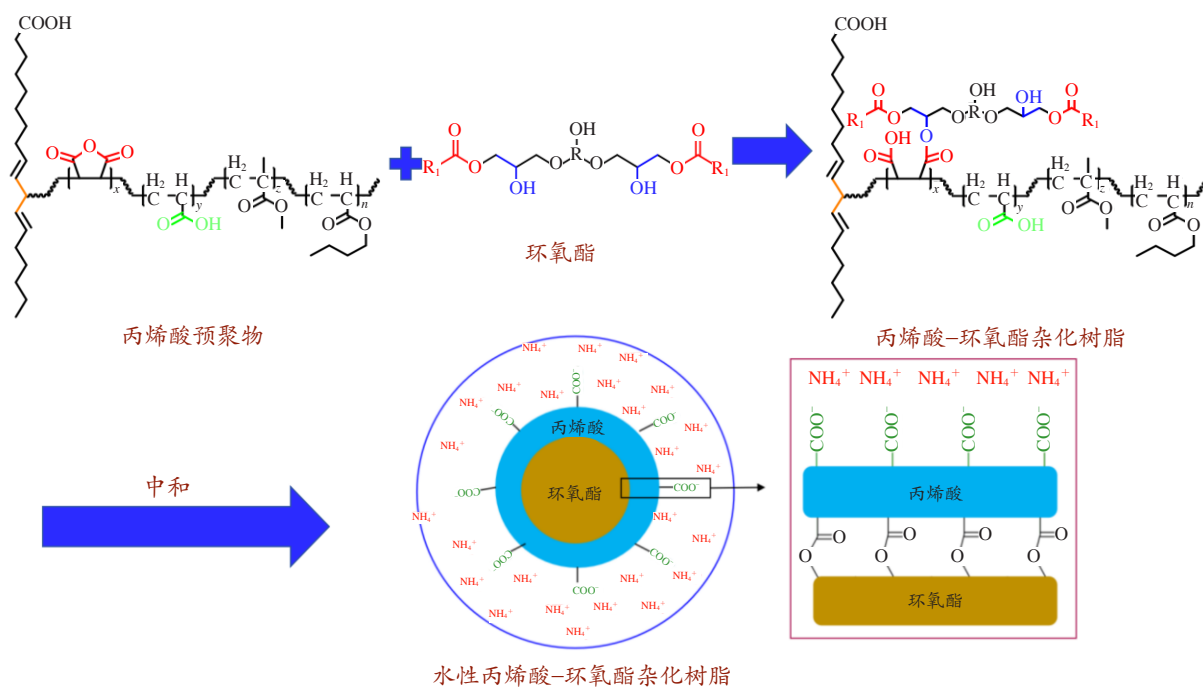


图3 水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂制备示意图  
Fig. 3 Synthetic Route of Waterborne Acrylic-Epoxy Ester Hybrid Resin

表4 不同丙烯酸预聚物与环氧酯质量比的样品编号  
Table 4 Numbers of Samples with Different Mass Ratios between the Acrylic Pre-polymer and Epoxy Ester

样品编号	$m(\text{丙烯酸预聚物}) : m(\text{环氧酯})$
AE-4	4 : 6
AE-5	5 : 5
AE-6	6 : 4

### 1.6 氨基烤漆涂层制备

基于水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂为羟基树脂的水性氨基烤漆制备主要包括色浆研磨和氨基烤漆制备两个步骤。

表5列出了70%防锈水浆配方。首先使用分散盘将去离子水、润湿分散剂、消泡剂加入研磨缸中进行分散,然后更换研磨盘并添加锆珠,缓慢加入钛白粉和防锈颜料,在2 000 r/min下进行高速研磨处理,磨至浆料细度小于15  $\mu\text{m}$ 。

表5 70%防锈水浆配方

Table 5 Formulation of 70% Antirust Pigment Paste

组分	规格牌号	$m/\text{g}$	生产厂家或编号
去离子水		25.8	自制
润湿分散剂	BYK-190	4.0	毕克助剂(上海)有限公司
消泡剂	DF-110D	0.2	空气产品
二氧化钛	R-706	60.0	麦斯特
防锈颜料	ZMP	10.0	科莱恩

表6列出了水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂氨基烤漆配方。首先将水性环氧酯-丙烯酸杂化树脂按配方量加入配漆罐中,然后依次加入70%防锈水浆和氨基树脂(CYMEL 325),并600 r/min搅拌分散20 min,然后依次加入助溶剂(DPnB、DBG、DPM)、消泡剂(DF110D)、润湿剂(Tego-270)和流平剂(BYK-381)。并加入DMEA进行中和,最后添加去离子水以调整黏度。

本研究使用高压喷枪将水性氨基烤漆喷涂于打磨后的马口铁板上,在室温下流平15 min后,放置于80  $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内烘烤30 min,然后于150  $^{\circ}\text{C}$ 烘箱烘烤30 min。

### 1.7 性能表征

表7列出了水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂及其氨基烤漆涂层的性能检测方法或测试标准。

## 2 结果与讨论

### 2.1 傅里叶变换红外光谱(FTIR)

环氧树脂E-20及水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂FTIR光谱如图4所示。在环氧树脂E-20的红外光谱图

表6 水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂氨基烤漆配方  
Table 6 Formulation of Waterborne Acrylic-Epoxy Ester Hybrid Resin Baking Coatings

组分	规格牌号	$m/\text{g}$	生产厂家或编号
水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂		46.0	自制
防锈水浆		39.0	自制
氨基树脂	CYMEL 325	6.3	湛新树脂(中国)有限公司
	DPnB	2.0	陶氏化学
助溶剂	DBG	4.0	陶氏化学
	DPM	2.0	陶氏化学
消泡剂	Surfynol-DF110D	0.2	空气化工产品有限公司
润湿剂	Tego-270	0.4	德国迪高有限公司
流变助剂	BYK-381	0.2	毕克助剂(上海)有限公司
<i>N,N</i> -二甲基乙醇胺	DMEA	0.2	天津市致远化学试剂有限公司
去离子水		1.7	自制

中,波数为910  $\text{cm}^{-1}$ 处显示了环氧基对称环振动峰,说明存在环氧乙烷环<sup>[15]</sup>,而在水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂中则不存在此吸收峰,证明开环后的水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂中不存在未反应的环氧官能团。由于水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂各样品中均存在脂肪酸,因此在2 915  $\text{cm}^{-1}$ 和2 865  $\text{cm}^{-1}$ 处显示了饱和—CH的伸缩振动峰。从图4中还可以看出,在波数为1 510  $\text{cm}^{-1}$ 和1 600  $\text{cm}^{-1}$ 处存在明显的吸收峰,这主要来源于双酚A型环氧树脂芳香环的C=C振动<sup>[16]</sup>,并且随着环氧酯含量的降低,这两处峰也随之减弱,很好地证明了其中环氧酯的含量变化。另外,在波数为1 735  $\text{cm}^{-1}$ 处出现了C=O伸缩振动峰,且使用丙烯酸改性后的吸收峰更强,这归结于丙烯酸酯改性的成功,且随着丙烯酸预聚物含量的增加,峰也随之增强<sup>[17]</sup>。在波数3 436  $\text{cm}^{-1}$ 处,形成了吸收峰,这是由于—OH的伸缩振动<sup>[18]</sup>,且随着丙烯酸预聚物含量的增加,其坡度逐渐变缓,这证明环氧酯中的羟基与丙烯酸预聚物中的酰基和羧基发生了酯化反应,从而形成了杂化树脂。

### 2.2 不同丙烯酸预聚物与环氧酯质量比对树脂外观及粒径的影响

基于不同丙烯酸预聚物与环氧酯质量比制备的水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂外观如图5所示。由图5可知,所有杂化树脂外观均呈现浅黄色,且随着丙烯酸预聚物含量的增加,颜色逐渐变浅,这是因为随着丙烯酸预聚物含量的增加,其中环氧酯中能够被氧化

表7 水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂及其氨基烤漆涂层性能检测方法

Table 7 Performance Testing Methods for Waterborne Acrylic-Epoxy Ester Hybrid Resins and Their Amino Baking Coatings

编号	检测项目	检测方法(或标准)
1	酸值	GB/T 2895—2008《塑料 聚酯树脂 部分酸值和总酸值的测定》
2	傅里叶变换红外光谱(FTIR)	GB/T 6040—2019《红外光谱分析方法通则》
3	粒径分析	GB/T 19077—2016《粒度分析 激光衍射法》
4	流变性能	GB/T 40280—2021《塑料 液态或乳液态或分散体系的树脂 用单筒旋转黏度计测定表观黏度》
5	差示扫描量热分析(DSC)	GB/T 27816—2011《色漆和清漆用漆基 玻璃化转变温度的测定》
6	树脂贮存稳定性	GB/T 6753.3—1986《涂料贮存稳定性试验方法》
7	涂膜厚度	GB/T 13452.2—2008《色漆和清漆 漆膜厚度的测定》
8	涂膜光泽度	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》
9	涂膜铅笔硬度	GB/T 6739—2022《色漆和清漆 铅笔法测定漆膜硬度》
10	涂膜耐冲击性能	GB/T 1732—2020《漆膜耐冲击测定法》
11	涂膜柔韧性	GB/T 1731—2020《漆膜、腻子膜柔韧性测定法》
12	涂膜附着力	GB/T 9286—2021《色漆和清漆 划格试验》
13	涂膜耐腐蚀性能	GB/T 1771—2007《色漆和清漆 耐中性盐雾性能的测定》

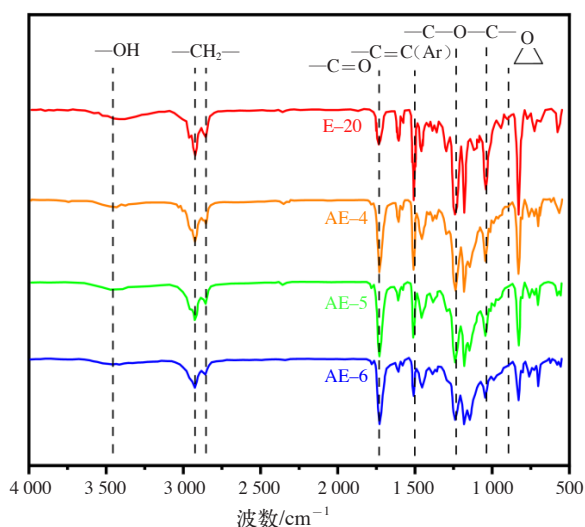


图4 环氧树脂E-20及水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂FTIR光谱图

Fig. 4 FTIR Spectra of E-20 Epoxy Resin and Waterborne Acrylic-Epoxy Ester Hybrid Resins

的油酸不饱和键的量逐渐减少。从图5瓶壁还可以观察到,所制备的水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂均表现出了半透明蓝光现象,这是因为本方法制备的水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂粒径较小、分散性好所致。根据表5中所述方法也对所制备的水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂进行了热贮存稳定性的评估,结果见表8。所有制备的水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂均可稳定贮存7 d以上,表明本研究制备的水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂贮存稳定性符合使用要求<sup>[19]</sup>。

本研究还采用动态光散射法测试了水性丙烯酸-

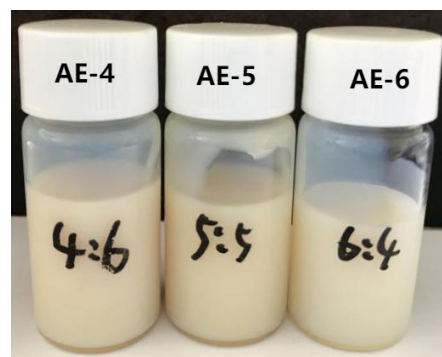


图5 水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂外观图

Fig. 5 Appearance of Waterborne Acrylic-Epoxy Ester Hybrid Resins

表8 水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂热贮存时间

Table 8 Hot Storage Time of Waterborne Acrylic-Epoxy Ester Hybrid Resins

样品	热贮存时间/d	现象
AE-4	10	出现少量分层,无絮状物
AE-5	15	无分层,无絮状物
AE-6	8	出现分层,产生絮状物

环氧酯杂化树脂的粒径,结果见图6。由图6可知,AE-5具有最小的粒径,为128.7 nm。这是因为当丙烯酸预聚物含量较少时,如AE-4,形成的水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂具有较少的羧基浓度,导致颗粒表面的双电层作用较弱,粒径较大(153.0 nm)。尽管如此,当丙烯酸预聚物含量较多时,如AE-6,较多的丙烯酸预聚物将提供更多的酰基或者羧基官能团与环氧酯上的羟基反应,导致交联密度过大<sup>[20]</sup>,从而导致了更大的颗

粒粒径(285.8 nm)。

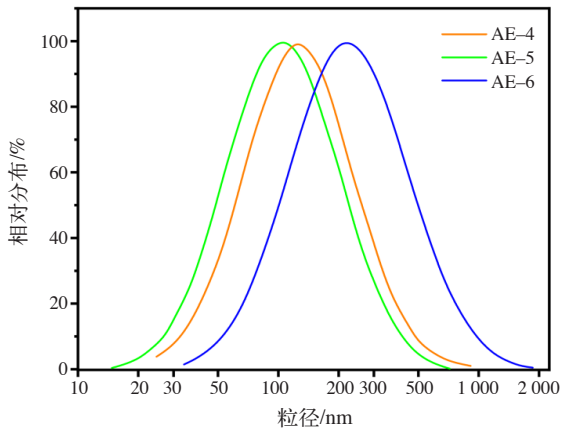


图6 水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂粒径分布图

Fig. 6 Particle Size Distribution of Waterborne Acrylic-Epoxy Ester Hybrid Resins

### 2.3 不同丙烯酸预聚物与环氧酯质量比对树脂流变性能的影响

水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂的流变性能如图7所示。由图7可知,所有的水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂均表现出了明显的剪切变稀行为,即随着剪切速率的增加,黏度显著下降,这是因为随着剪切速率的增加,水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂颗粒间的相互作用力显著下降<sup>[21]</sup>。另外,从图7中还可以看出,AE-6具有最大的黏度。这是因为AE-6中更多的丙烯酸预聚物引入了更多的极性基团(如羧基),从而导致分子间氢键和静电相互作用力较强,且更多的羧基将发生更多的局部缩聚反应,从而导致制备的水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂具有更大的交联密度。然而,对于丙烯酸预聚物含量较低的AE-4,则是由于更多的环氧酯提供了更多的油酸柔性链段且疏水性变强<sup>[22]</sup>,从而使体系分子间仍存在一定的堆积,且羧基较少导致分散性有所下降,从而表现为略高于AE-5的黏度。对于AE-5,则是体系中分子间的排斥力和非极性链段达到了最优化的配比,既减少了过强的分子间作用力,又具有良好的分散性,因此表现出了最低的黏度。

### 2.4 不同丙烯酸预聚物与环氧酯质量比对树脂玻璃化转变温度的影响

差示扫描量热分析是一种很有效的测量聚合物玻璃化转变温度( $T_g$ )的手段,本研究通过差示扫描量热仪对固化前后的样品进行了测试,结果如图8所示。由图8(a)可知,AE-6具有最高的 $T_g$ (17.3 °C),这是因为AE-6具有更大的交联密度,从而导致AE-6的分子链运动受到了更大的限制<sup>[23]</sup>,从而导致了更高的 $T_g$ 。

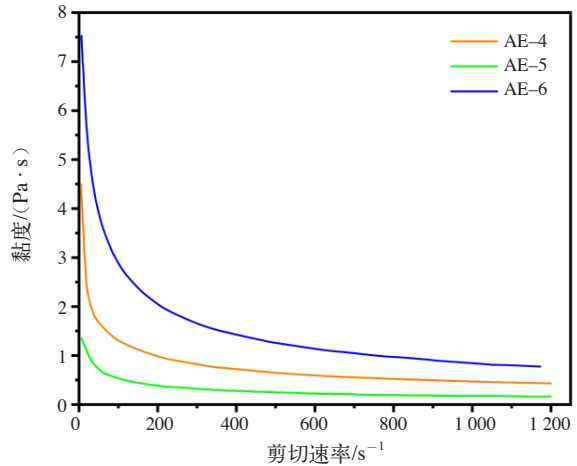
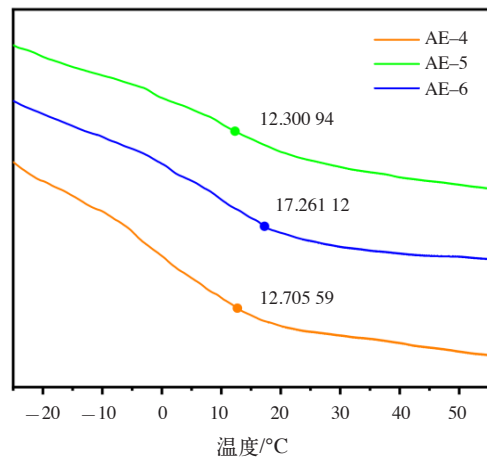
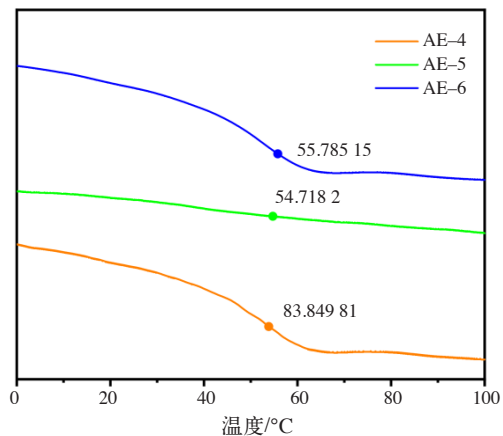


图7 水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂流变曲线图

Fig. 7 Rheological Curve of Waterborne Acrylic-Epoxy Ester Hybrid Resins



(a)水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂DSC曲线



(b)水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂烘烤固化后DSC曲线

图8 水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂及其烘烤固化后的DSC曲线图

Fig. 8 DSC Curves of Waterborne Acrylic-Epoxy Ester Hybrid Resins and Their Baking Coatings

另外,从图8(b)中可以看出,水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂与氨基树脂固化后涂层的 $T_g$ 显著提高,分别达到了55.8 °C(AE-6)、54.7 °C(AE-5)和53.8 °C(AE-4),这说明本研究所准备的水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂与氨基树脂发生了交联固化反应<sup>[24]</sup>,且由于氨基树脂具有不易旋转的六元环结构,导致聚合物涂层

中的链运动进一步受限,从而 $T_g$ 显著提升。

## 2.5 不同丙烯酸预聚物与环氧酯质量比对烤漆涂层物理性能的影响

依据表5中的测试标准对基于水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂制备的氨基烤漆涂层进行了物理性能测试,结果如表9所示。

表9 涂层物理性能  
Table 9 Physical Properties of Coatings

样品	涂层厚度/ $\mu\text{m}$	光泽(60°)/GU	铅笔硬度	柔韧性/mm	抗冲击性/(kg·cm)	附着力/级
AE-4	30.0	86.5	H	1	50	0
AE-5	30.5	99.8	2H	1	50	0
AE-6	30.3	94.1	2H	1	30	1

从表9可知,由AE-5制备的氨基烤漆涂层具有最高的60°光泽,达到了99.8 GU,这是因为比起AE-4和AE-6,AE-5具有最低的黏度,在交联固化过程中,更易于形成平整光滑的表面。因此,本研究制备的高光泽水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂适合制备高装饰性的烤漆涂层<sup>[25]</sup>。

氨基烤漆涂层的铅笔硬度则随着水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂中丙烯酸预聚物含量的增加呈现变大的趋势。这是因为更多的丙烯酸预聚物将与环氧酯形成交联密度更大的水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂,当该杂化树脂与氨基树脂交联固化后交联密度进一步增大<sup>[26]</sup>,宏观上则表现为具有更优异的抗铅笔划伤性,即涂层的铅笔硬度值变大。

氨基烤漆涂层的抗冲击性则随着水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂中丙烯酸预聚物含量的增加呈现下降的趋势。产生该结果的原因是丙烯酸预聚物分子链具有卷曲的结构,这种结构将不利于含有更多丙烯酸预聚物的水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂与氨基树脂的共缩聚反应,而是导致氨基树脂发生更多的自缩聚反应,使得涂膜内聚力较高<sup>[27]</sup>,从而表现为涂层的抗冲击性下降。

同样,氨基烤漆涂层的附着力也随着水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂中丙烯酸预聚物含量的增加呈现下降的趋势。一方面是因为含有更多丙烯酸预聚物的水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂与氨基树脂的共缩聚反应减少,另一方面则是因为具有优异附着力的环氧酯用量变少所致<sup>[28]</sup>。

因此,基于本实验制备的AE-5配制的氨基烤漆涂层主要性能满足了水性氨基树脂涂料的相关标准<sup>[29]</sup>。不仅如此,与市面上常见的水性氨基烤漆所制备的涂层性能相比,基于AE-5的氨基烤漆涂层在多种性能上均表现较好,如竞品的铅笔硬度为H、附着力为1级,

而基于AE-5制备的氨基烤漆涂层铅笔硬度和附着力分别为2H和0级。

## 2.6 不同丙烯酸预聚物与环氧酯质量比对烤漆涂层耐盐雾性能的影响

耐盐雾测试是评价涂层耐腐蚀性的重要指标,因此本研究对水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂形成的氨基烤漆涂层进行了耐盐雾性试验,结果如图9和表10所示。



图9 氨基烤漆涂层于盐雾箱中测试144 h后的外观图  
Fig. 9 Appearance of Amino Baking Coatings after 144 Hours of Salt Spray Test

表10 氨基烤漆涂层于盐雾箱中测试不同时间的腐蚀情况  
Table 10 Corrosion of Amino Baking Coatings after Different Periods of Salt Spray Test

时间/h	腐蚀情况		
	AE-4	AE-5	AE-6
48	无影响	无影响	无影响
96	无影响	无影响	锈蚀
144	锈蚀	无影响	起泡
192	起泡	锈蚀	起泡
240	起泡	起泡	起泡

由图9和表10可知,基于AE-4和AE-6为水性羟基树脂制备的氨基烤漆涂层于盐雾箱中测试144 h后均

有不同程度的腐蚀,尤其是以AE-6为主树脂的氨基烤漆涂层腐蚀更为严重,而以AE-5为水性羟基树脂制备的氨基烤漆涂层在同样的测试条件下则无影响。产生该结果的原因一方面是因为AE-6中含有更少的环氧酯组分,且基于AE-6为羟基树脂制备的氨基烤漆涂层具有稍差的附着力;另一方面则是因为AE-4相比于AE-5具有更高的黏度,将不能够与AE-5那样与氨基树脂形成更加致密的涂层<sup>[30]</sup>。

### 3 结 语

本研究基于丙烯酸预聚物和环氧酯为原材料通过局部缩聚反应成功制备了水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂,通过探讨丙烯酸预聚物和环氧酯质量比对水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂及其氨基烤漆涂层性能的影响可得出以下结论。

(1)基于丙烯酸预聚物与环氧酯质量比为5:5制备的水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂(AE-5)具有最小的粒径和黏度,且热贮存稳定性超过7 d。

(2)基于AE-5为主树脂制备的氨基烤漆涂层具有高光泽(99.8 GU)、平衡的铅笔硬度(2H)和抗冲击性(50 kg·cm),且附着力优异(0级)。

(3)基于AE-5为主树脂制备的氨基烤漆涂层具有优异的耐盐雾性,达到了144 h。

因此,基于本研究制备的水性丙烯酸-环氧酯杂化树脂为成膜物制备的氨基烤漆涂层可应用于酒瓶涂层及保温杯涂层等。尽管如此,如能够提高该氨基烤漆涂层的耐盐雾性将进一步拓展该氨基烤漆涂层的应用范围,从而提升其市场竞争力。

#### 参考文献

- [1] MÜLLER B, SCHACKMANN M. Coatings Formulation[M]. 2<sup>nd</sup>. Hanover: Vincentz Network,2011: 125-158
- [2] 吴铭,曹亚成.羟基丙烯酸分散体氨基烤漆贮存稳定性的研究[J].涂层与防护,2024,45(7):41-45
- [3] PIETERS K, MEKONNEN T H. Progress in Waterborne Polymer Dispersions for Coating Applications: Commercialized Systems and New Trends[J]. RSC Sustainability,2024,12(12):3 704-3 729
- [4] 熊诚,陈兰.高固含量水性丙烯酸树脂的合成及其氨基烤漆的制备[J].上海涂料,2017,55(3):8-10
- [5] YUN X, YANG X Y, GONG D H, et al. Preparation and Characterization of Waterborne Alkyd-amino Baking Coatings Based on Waste Polyethylene Terephthalate[J]. Royal Society Open Science,2020,7(1):191447
- [6] SHIVARKAR A B, GAYKAR D V, JAIN R K. Study of Performance Properties of Itaconic Acid Based Acrylic-modified Polyester for Industrial Baking Finishes[J]. Progress in Organic Coatings,2015,89:75-81
- [7] ZHANG F, ZHANG G B, CHEN Z, et al. Preparation and Film Formation Mechanism of An Environmental - Friendly Polyester/Epoxy Ester Coil Coating Primer[J]. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik,2020, 51(4):469-479
- [8] 许奕祥,吴炳贤,张海勇,等.与粉末涂料配套的超韧性聚氨酯烤漆的研制[J].中国涂料,2020,35(10):44-50
- [9] 陈炳强,韩露,陈炳耀,等.水性丙烯酸树脂的研究现状与应用领域[J].化工新型材料,2024,52(z2):37-41,48
- [10] JIAO C Y, SUN L, SHAO Q, et al. Advances in Waterborne Acrylic Resins: Synthesis Principle, Modification Strategies, and Their Applications[J]. ACS Omega,2021, 6(4):2 443-2 449
- [11] BAIG M M A, SAMAD M A. Epoxy/Epoxy Composite/Epoxy Hybrid Composite Coatings for Tribological Applications—A Review[J]. Polymers,2021,13(2):179
- [12] WANG X M, WANG J W, LI Q, et al. Synthesis and Characterization of Waterborne Epoxy-Acrylic Corrosion-Resistant Coatings[J]. Journal of Macromolecular Science, Part B,2013,52(5):751-761
- [13] 闫福安,王文芳.水性环氧酯-丙烯酸酯树脂杂化体的制备[J].武汉工程大学学报,2015,37(7):5-10
- [14] 陈光娣,费贵强,段仪豪,等.环氧酯改性水性丙烯酸树脂的制备及漆膜性能[J].涂料工业,2024,54(8):45-52
- [15] ZHANG K, LI L, CHEN X F, et al. Controlled Preparation and Properties of Acrylic Acid Epoxy-Acrylate Composite Emulsion for Self-crosslinking Coatings[J]. Journal of Applied Polymer Science,2021, 139(1):51441
- [16] HSISSOU R, EL-BEKHTA A, ELHARFI A. Synthesis and Characterization of A New Epoxy Resin Homologous of DGEBA: Diglycidyl Bis Disulfide Carbon Ether of Bisphenol A[J]. Journal of Chemical Technology and Metallurgy,2018,53(3):414-421
- [17] 彭军,杨育农,谢宇芳.水性环氧自交联丙烯酸树脂的合成及其性能研究[J].涂层与防护,2021,42(4):48-53
- [18] BEDNARCZYK P, IRSKA I, GZIUT K, et al. Novel Multifunctional Epoxy (Meth) Acrylate Resins and Coatings Preparation via Cationic and Free-radical Photopolymerization[J]. Polymers,2021,13(11):1 718
- [19] 黄薪源,熊效,舒金兵,等.环氧改性羟基丙烯酸分散体的制备及性能研究[J].中国涂料,2023,38(3):25-31,43

(下转第73页)

# 丙烯酸锌酯基自抛光海洋防污涂料 制备及性能

张华庆, 王效军, 刘术辉, 丛巍巍, 张 凯, 桂泰江  
(海洋涂料国家重点实验室, 海洋化工研究院有限公司, 山东青岛 266071)

**摘要:** 合成了水解型乙烯基不饱和丙烯酸锌小分子单体, 利用此单体自由基聚合制备金属丙烯酸锌酯基自抛光型树脂。采用该丙烯酸锌树脂制备自抛光防污涂料, 氧化亚铜为主要防污剂, 以符合环保要求的有机防污剂奥麦丁铜(CuPT)相复配。实验结果表明, 丙烯酸锌小分子水解单体的质量分数为50%~55%时, 涂层水解速率达到最佳状态。防污涂膜抛光速率1个月6~8  $\mu\text{m}$ 、铜离子( $\text{Cu}^{2+}$ )释放速率25  $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ , 奥麦丁铜释放速率10  $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ , 实海挂板验证36个月具有良好的防污效果。

**关键词:** 丙烯酸锌小分子单体; 丙烯酸锌树脂; 防污涂料; 防污剂释放率

中图分类号: TQ630.7<sup>+1</sup>; TQ637.2

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2025)01-0047-06

DOI:10.13531/j.cnki.china.coatings.2025.01.007

## Preparation and Properties of Zinc Acrylate-based Self-polishing Marine Antifouling Coatings

ZHANG Hua-qing, WANG Xiao-jun, LIU Shu-hui, CONG Wei-wei, ZHANG Kai, GUI Tai-jiang  
(Marine Chemical Research Institute Co., Ltd., State Key Laboratory of Marine Coatings, Qingdao 266071, Shandong, China)

**Abstract:** A hydrolyzed vinyl unsaturated zinc acrylate small molecule monomer was synthesized, and a metal zinc acrylate-based self-polishing resin was prepared by free radical polymerization of this monomer. Self-polishing antifouling coatings were prepared using the zinc acrylate resin, with cuprous oxide as the main antifouling agent, and compounded with the environmentally friendly organic antifouling agent, copper oxybutyrate (CuPT). The experimental results indicate that the optimal hydrolysis rate of the coatings is achieved when the content of zinc acrylate small molecule hydrolysis monomer is 50% to 55%. The polishing rate of the antifouling coatings is 6~8  $\mu\text{m}/\text{month}$ , the leakage rate of copper ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ) is 25  $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ , and the release rate of CuPT is 10  $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ . The actual sea hanging plate has verified good antifouling effect for 36 months.

**Key words:** zinc acrylate small molecule monomer, zinc acrylate resin, antifouling coatings, antifouling agent release rate

### 0 前 言

防污涂料是一种应用于海洋水下设施的特殊功能涂料材料, 对防止海洋生物附着和污损以及保持设

备表面光滑方面发挥着重要作用<sup>[1-2]</sup>。随着人类环保意识提高和海洋涂料技术不断更新和发展, 防污技术亦进行了更新迭代, 无锡自抛光防污涂料技术成为涂料

收稿日期: 2024-11-26

作者简介: 张华庆(1985-), 男, 山东潍坊人。工程师, 本科, 主要从事防污涂料研发。

基金项目: NSFC-山东联合基金(U2006219); 国防基础科研计划项目资助(JCKY2021513B001)

市场的主流,有丙烯酸锌型、丙烯酸铜型和丙烯酸硅氧烷型自抛光防污技术主要三类<sup>[3-6]</sup>。丙烯酸锌和丙烯酸铜可满足3~5 a 防污期效,属于中短期效产品且价格适中<sup>[7-8]</sup>。丙烯酸硅氧烷防污涂料的防污期效可达5 a及以上,属于长期效产品,但成本较高<sup>[9-11]</sup>。

本文采用自由基聚合法合成具有自抛光性能的丙烯酸锌基体树脂,用该基体树脂配以性价比较高的有机类防污剂代森锌、吡啶硫酮锌、吡啶硫酮铜等,并添加颜填料、助剂等制备自抛光型海洋防污涂料。该自抛光型防污涂料具有优异的防污性能,能够防止海洋附着生物对船底和其他海洋设施的污损,可适用于中短期效海洋污损防护需求。拥有自主知识产权,并可完全实现原材料的本地化,属于性价比很高的新型防污涂料产品。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料及仪器设备

实验所需试剂原材料及仪器设备如表1、表2所示。

表1 实验所用原料

Table 1 Raw Materials in the Experiment

原料名称	规格型号	生产厂家
氯化锌		
氢氧化钠		
甲基丙烯酸甲酯		
丙烯酸乙酯	试剂级	天津大茂试剂公司
丙烯酸丁酯		
甲基丙烯酸丁酯		
偶氮二异丁腈		
二甲苯		
氧化亚铜	工业级	泰兴冶炼厂
氧化铁红	工业级	上海一品颜料厂
氧化锌	工业级	纳卡森锌业有限公司
分散剂	AT203	BYK助剂
防沉剂	630	帝斯巴隆
奥麦丁铜		龙沙(Lonza)

表2 实验所用主要仪器

Table 2 Main Instruments in the Experiment

实验仪器	规格型号	生产厂家
测厚仪	MINITEST600	德国ElektroPHysik
分散多用机	JDF-400	上海现代环境工程技术研究所
探针式表面台阶测试仪	P-6	美国KLA Tencor
全自动合成反应釜	LabMax	梅特勒-托利多(METTLER TOLEDO)
动态模拟设备		自制
电子分析天平		赛多利斯科学仪器(北京)有限公司

### 1.2 自抛光型丙烯酸锌基体树脂制备合成

首先合成一端含乙烯基的丙烯酸锌单体,利用此单体通过自由基聚合制备金属丙烯酸锌基体树脂。

#### 1.2.1 合成小分子量丙烯酸锌单体

采用LabMax全自动合成反应釜合成丙烯酸锌单体。按照预设配比称量溶剂和氧化锌或者自制氢氧化锌至LabMax全自动合成反应釜,预设程序,升温至80℃,滴加不饱和有机酸与饱和有机酸的混合液,滴加2~3 h,保温至混合液澄清透明为止,补加溶剂,控制丙烯酸锌小分子单体的固含量在40%~50%,待温度降至50℃及以下,放出物料,制备得到丙烯酸锌单体。

#### 1.2.2 自抛光型丙烯酸锌基体树脂的制备

树脂制备流程如图1所示。采用LabMax全自动合成反应釜合成丙烯酸锌基体树脂。按照预设配比称量溶剂和部分单体至反应釜,电脑端进行程序设定,反应温度110℃,反应单体和引发剂的混合液滴入反应釜内,滴入时间控制3 h,滴入完成后接着补滴入引发剂,时间控制30 min,全部滴入完成后,保持温度110℃,时间2 h反应结束,待温度降至50℃及以下,放出物料,合成得到丙烯酸锌型自抛光基体树脂。其基本组成如表1所示。

### 1.3 丙烯酸锌型自抛光防污涂料的设计、制备

将配制好的树脂和抗沉降剂高速搅拌预分散,制

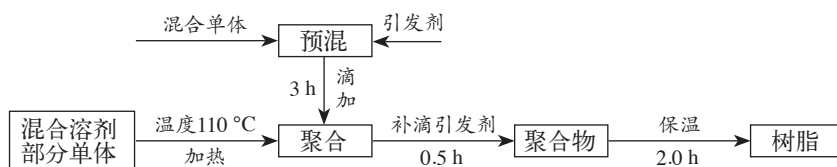


图1 树脂合成流程图

Fig. 1 The Process of Resin Synthesis

备预凝胶,向其中加入防污剂、氧化锌、氧化铁红、助剂AT203、稀释剂等,搅拌均匀,研磨细度达到50 μm以下,过滤研磨珠,备用。通过实际海港挂板试验验证

和筛选,确定了防污涂料的最佳组成,见表3。

### 1.4 丙烯酸锌型自抛光防污涂料的性能表征

浅海静态挂板:参照GB/T 5370—2007《防污漆样板

表3 自抛光防污涂料基本组成  
Table 3 The Basic Formulation of Self-polishing Antifouling Coatings

组成	w/%
丙烯酸锌基体树脂	20~35
氧化亚铜	20~45
辅助有机防污剂	2~9
颜料和填料	10~25
助剂	1~6
溶剂	10~20
合计	100

浅海浸泡试验方法》将样板固定于框架中,浸泡在试验浮筏的指定海域,定期查看样板表面的污损附着情况。

防污涂层抛光速率:参照GB/T 31411—2015《船舶防污漆磨蚀率测定法》进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 丙烯酸锌单体制备原料筛选确定

氢氧化锌是一种两性氢氧化物,不稳定,放置时

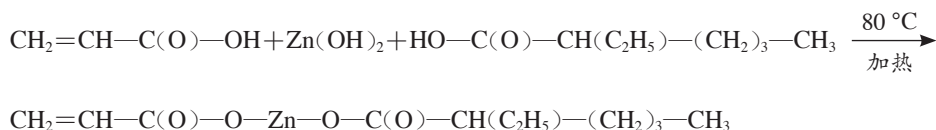


图2 丙烯酸锌小分子单体制备反应式

Fig. 2 Reaction Equation of Zinc Acrylate Small Molecule Monomer Preparation

### 2.2 丙烯酸锌基体树脂制备影响因素和确定

金属型丙烯酸酯聚合物链上的金属离子最先与钠离子交换,从而发生水解的过程称为离子交换过程,示意过程见图3。丙烯酸聚合物在海水中离子交换后形成

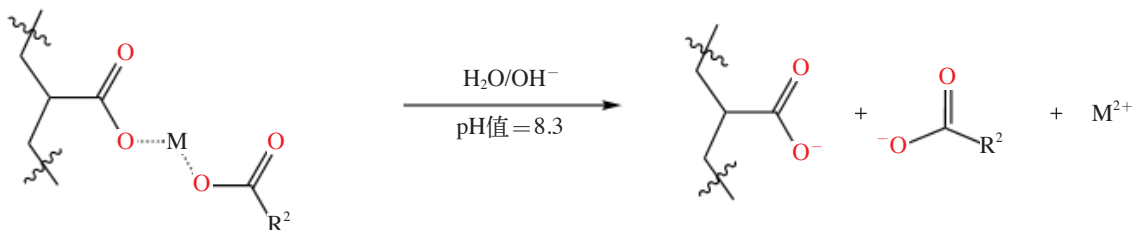


图3 金属丙烯酸酯树脂水解过程

Fig. 3 The Process of Metal Acrylate Resin Hydrolysis

#### 2.2.1 丙烯酸锌单体含量筛选

丙烯酸锌基体树脂分子量、丙烯酸锌小分子水解单体加入量都会影响基体树脂的水解性能、速率。根据防污效果和涂膜韧性、附着力、表面状态等外在性能,确定了丙烯酸锌树脂的分子量、软单体和硬单体的加入比例以及丙烯酸锌小分子水解单体的含量。

从实海挂板效果,最终确定丙烯酸锌小分子水解单

间长极易分解,采用自制氢氧化锌能保证氢氧化锌的纯度,可以缩短制备丙烯酸锌小分子单体的反应时间。氢氧化锌制备工艺为:将化学纯氯化锌溶解在去离子水中,然后滴加化学纯氢氧化钠水溶液,氯化锌与氢氧化钠物质的量比为1:2,滴加的同时进行搅拌,直到白色絮状物质不再增加。然后过滤混合物,用去离子水反复冲洗,干燥制得粉末状氢氧化锌,用以制备丙烯酸锌小分子单体<sup>[12]</sup>。

选用含不饱和和双键的有机酸是丙烯酸,不含双键的有机酸是异辛酸。以此确保预先制备的丙烯酸锌小分子单体只有一端含有不饱和和双键,在合成丙烯酸锌型自抛光基体树脂的反应时丙烯酸锌小分子单体不会本体自聚合而形成网状结构,由此确保制备的丙烯酸锌树脂是长链结构而不是网状结构,这样更容易控制丙烯酸锌自抛光树脂的分子量在一个合理的范围内,因此制备的丙烯酸锌自抛光树脂具有良好的自抛光性能,且抛光速率可控。

丙烯酸锌小分子单体制备反应式如图2所示。

钠盐,成为亲水性的基团,防污剂随侧链在水流中的脱落而不断释放,达到防污目的;海水中亲水性的基团达到适当数量后,此层树脂在海水的流动冲刷下脱落后露出新的树脂表层,达到自抛光的目的<sup>[13-15]</sup>。

体的含量,结果见表4。确定了锌单体的含量50%~55%(质量分数,后同)时水解速率达到最佳状态。

#### 2.2.2 丙烯酸锌基体树脂的确定

通过条件试验,最终确定了丙烯酸锌基体树脂的基础组成、软硬单体种类、单体添加量、引发剂含量、反应温度及反应过程。树脂的红外光谱图如图4所示。

从IR谱图可以看出,聚合物中已没有C=C吸收

表4 丙烯酸锌单体含量筛选

Table 4 The Selection of Zinc Acrylate Monomer Content

w(丙烯酸锌单体)/%	25	30	35	40	50	55
挂板结果(12个月)	失效	失效	失效	失效	优秀	优秀

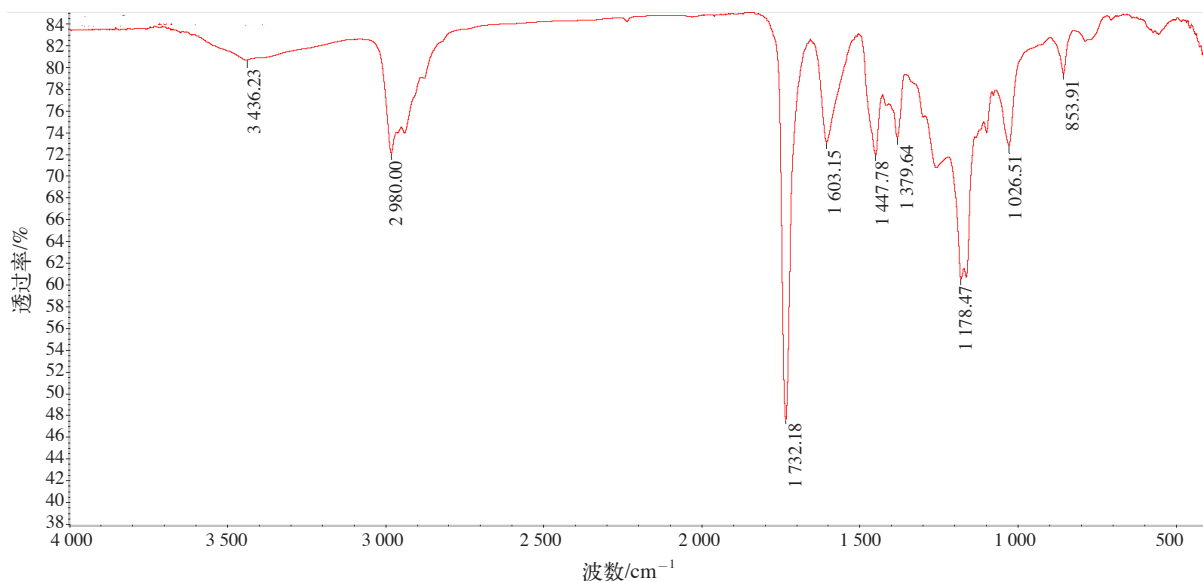


图4 丙烯酸锌树脂IR图

Fig. 4 The Zinc Acrylate Resin IR Spectrum

料。无机氧化亚铜为主，有机的防污剂协同配合，起到广谱高效防污目的<sup>[16]</sup>。有机防污剂的选择基于国际公认的防污剂，如吡啶硫酮类(如ZnPT、CuPT)、异噻唑啉酮类(如S-211)等。颜基比的组成、防污剂化合物的种类和份额等由实验调整筛选。通过海上试验站挂板验证筛选，确定复配有机防污剂CuPT，最终确定防污涂料基本组分及用量。

### 2.3.1 实海挂板防污性能评价验证

海港挂板试验可筛选评价各种类型防污涂料<sup>[9]</sup>。选择在青岛和三亚两个地方进行挂板试验。钢板表面预处理，进行配套防腐底漆及连接涂料的喷涂，进行受试防污涂料的施涂，涂装完毕的试验样板完全干燥后浸泡到海水里，定期进行现场检查，根据污损海生物附着情况及涂层表面状态进行性能评定。本文研制的防污涂层样板、未涂覆防污涂料的板按照图5方式排布。配方1~配方5为不同颜基比配方挂板，青岛、三亚实海挂板36个月防污效果如图6、图7所示。从挂板结果可看出，同样是36个月防污效果，南海附着的污损生物数量明显高于北海，污损生物种类亦明显不同。南海的水温常年较高，海洋生物可以全年生长，与北海相比，防污涂料对防污效果的要求更严苛<sup>[17]</sup>。

峰，乙烯基键上亦没有C—H吸收峰，表明原始单体中的不饱和碳—碳双键已参与聚合反应。结果表明，实验所用各种单体基于聚合物设计完成了自由基聚合反应，制得了丙烯酸锌型自抛光基体树脂。

### 2.3 丙烯酸锌型自抛光防污涂料及性能评价

采用上述自制丙烯酸锌自抛光树脂制备防污涂



图5 海上试验站挂板示意图

Fig. 5 The Mode of Shallow Water Immersion Test



图6 青岛实海挂板试验(防污期效36个月)

Fig. 6 The Shallow Water Immersion Test of Qingdao (Antifouling Effect for 36 Months)

### 2.3.2 防污涂料抛光速率

根据涂层厚度和涂层的抛光速率可对自抛光型防污涂料的防污期效进行预估<sup>[18]</sup>，实际防污期效需根据船舶实际服役海域进行判断。抛光速率和防污期效由式(1)、式(2)计算。



图7 三亚实海挂板试验(防污期效36个月)  
Fig. 7 The Shallow Water Immersion Test of Sanya  
(Antifouling Effect for 36 Months)

$$\text{抛光速率}v = \frac{\text{厚度差}\Delta H}{\text{时间间隔}\Delta T} \quad (1)$$

$$\text{防污期效}T = \frac{\text{涂层厚度}H}{\text{抛光速率}v} \quad (2)$$

防污涂层抛光速率专用测试装置如图8所示,进行抛光速率的检测。线速度不同,抛光速率不同,根据船舶实际航行速度,设计施工厚度,以确保达到所需防污期效。

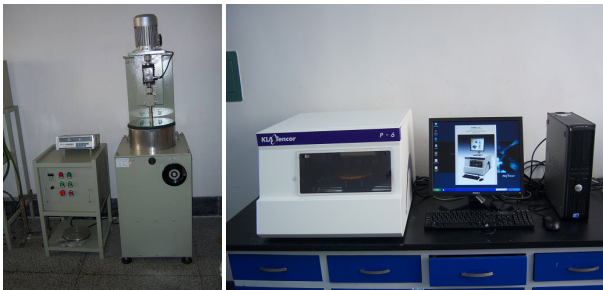


图8 防污涂层抛光速率专用测试装置  
Fig. 8 The Testing Device of Antifouling Coatings  
Polishing Rate

图9为抛光速率曲线图。由抛光速率曲线可以看出线速度不同,涂层的抛光速率也不相同,初始抛光速率较高,随后急剧下降,在60 d时达到稳定状态。初始抛光速率很快,随后急剧下降,是因为初始涂层的表面相对松散,涂膜表面并不很平整,随着海水的冲刷,很容易将表面的小分子物质冲走,水解下来的产物扩散到海水中,从而提高了抛光速率。

由图9可知,线速度15 m/s时,涂层抛光速率4  $\mu\text{m}/\text{月}$ ;线速度20 m/s时,涂层抛光速率6  $\mu\text{m}/\text{月}$ ;线速度25 m/s时,涂层抛光速率8  $\mu\text{m}/\text{月}$ ;线速度30 m/s时,涂层抛光速率10  $\mu\text{m}/\text{月}$ 。涂层的抛光速率过慢,达不到预期的防污效果,涂层的抛光速率过快,造成防污剂的浪费,同样达不到预期的防污效果,根据船只的实际服役航行速度,设计贴合实际应用状况的防污涂料。

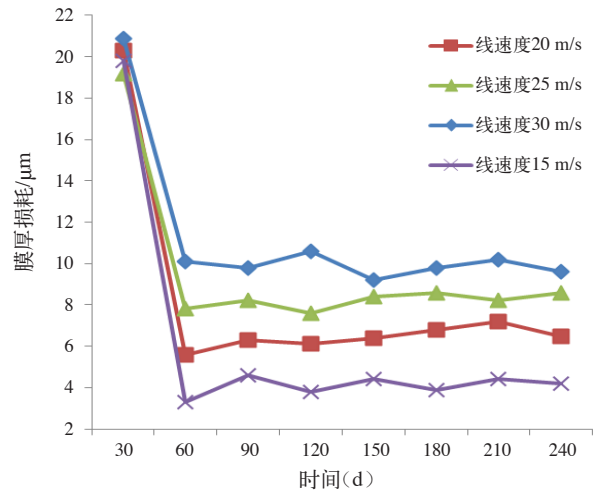


图9 膜厚损耗与时间关系

Fig. 9 The Relationship of Film Thickness Loss with Time

### 2.3.3 防污涂料防污剂释放率

防污涂料中起防污作用的是防污剂,防污剂的释放率是评价防污涂料防污性能的重要指标之一,研制防污涂料以 $\text{Cu}_2\text{O}$ 为主要防污剂, $\text{CuPT}$ 为辅助防污剂。 $\text{CuPT}$ 对软污损海生物具有良好的防污活性,氧化亚铜( $\text{Cu}_2\text{O}$ )对大型污损生物有良好的防污活性,但应注意铜离子的释放和累积对海水有一定影响,使用时应注意。铜离子释放率大于10  $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 时,能抑制藤壶的附着;释放率为10~20  $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 时,能抑制水母、水螅等的附着;当释放率为20~50  $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 时,能够抑制藻类附着<sup>[19]</sup>。因此在防污涂料中二者配合使用可达到类似有机锡的防污效果<sup>[20]</sup>。实验主要考察了 $\text{Cu}_2\text{O}$ 和 $\text{CuPT}$ 的释放速率,如图10所示。

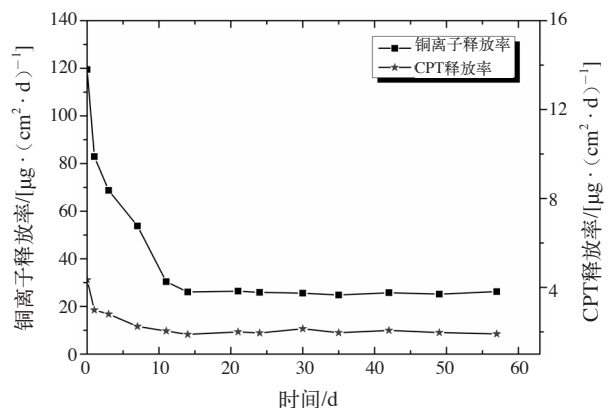


图10 防污剂释放速率随时间变化

Fig. 10 The Testing Device of Antifouling Agent  
Release Rate

由图10可知,铜离子和CPT释放率曲线变化趋势相同,前期释放率急剧下降,从第11 d开始曲线趋于平稳,稳定后铜离子释放率维持在25.55  $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 左右,CPT释放率维持在1.98  $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ 左右,能有效抑

制水生生物的附着。初期涂层表面涂膜内未挥发的溶剂随涂膜水解释放,且在海水的冲刷作用下涂层抛光较快,导致防污剂释放率较高;释放初期由于涂膜表面未形成稳定的铜离子防污区,促进涂层树脂的水解和防污剂的释放,直至铜离子在涂层表面达到稳定的浓度,实验表现为11 d时防污剂释放率快速达到稳定。

### 3 结 语

本文采用两步法制备了具有自抛光性能的丙烯酸锌树脂,通过条件试验及根据防污效果和涂膜韧性、附着力及表面状态等外在性能,选定丙烯酸锌树脂的分子量、软单体和硬单体的加入比例以及丙烯酸锌小分子水解单体的含量。采用该基体树脂,以无机氧化亚铜复配有机的防污剂体系制备防污涂料,并对防污涂料的性能进行了表征,得出如下结论。

(1)预先合成丙烯酸锌小分子单体只有一端含有不饱和双键,在合成丙烯酸锌自抛光树脂的反应中丙烯酸锌小分子单体不会本体自聚合而成网状结构,由此制备的丙烯酸锌树脂是长链结构而不是网状结构,更容易控制丙烯酸锌自抛光树脂的分子量在一个合理的范围内,因此制备的丙烯酸锌自抛光树脂具有良好的自抛光性能,且抛光速率可控。

(2)水解型丙烯酸锌小分子单体含量对丙烯酸锌树脂的水解速率具有重大影响。根据实海挂板结果,及考虑到船舶具体的航行状况,提高防污剂的释放率,锌单体的含量为50%~55%时防污涂层水解速率处于最佳状态。

(3)制备的防污涂料防污涂层的抛光速率为6~8  $\mu\text{m}/\text{月}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ 释放速率25  $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ ,  $\text{CuPT}$ 释放速率10  $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$ ,可达到良好的防污效果。经36个月静态实海挂板结果,表明该防污涂料具有优异的防污性能。

本文研制的丙烯酸锌自抛光海洋防污涂料具有优异的防污性能,能够防止海洋附着生物对船底和其他海洋设施的污损,延长船舶和其他海洋设施的使用期,减少维修费用,提高舰船的在航率,同时不会对海洋生态环境产生危害,具有广阔的应用前景。

#### 参考文献

[1] 于良民.环境友好型丙烯酸树脂的合成及其在海洋防污涂料中的应用研究[D].青岛:中国海洋大学,2004  
[2] 王科,张华庆,丛巍巍,等.污损释放型涂料的防污与减阻性能研究[J].中国涂料,2012,27(12):31-35

[3] 孙宝库,范会生,潘学龙,等.基于丙烯酸酯树脂的无铜自抛光防污涂料研制[J].表面技术,2022,51(1):280-286  
[4] 艾孝青,潘健森,谢庆宜,等.高性能海洋防污材料——主链降解-侧链水解高分子[J].高分子材料科学与工程,2021,37(1):277-283  
[5] 叶章基,陈珊珊,吴堃,等.主链降解型聚丙烯酸硅烷酯基自抛光防污涂料的研制[J].涂料工业,2018,48(7):25-32,61  
[6] 宋楠楠.硅基丙烯酸酯及其聚合物的合成与性能研究[D].济南:山东大学,2020  
[7] 谢庆宜,马春风,张广照.海洋防污材料[J].科学,2017,69(1):27-31  
[8] 杜飞飞,王佳华,姚唯亮.防污涂料综述[J].上海涂料,2012,50(2):31-37  
[9] 李春光.含丙烯酸甲硅烷酯共聚物基自抛光防污涂料的研制[J].表面技术,2017,46(12):6-10  
[10] 于雪艳,陈正涛,王科,等.含氟丙烯酸硅酯自抛光防污涂料的研制[J].化工新型材料,2017,45(8):229-231  
[11] 李春光,刘轶龙,张贤慧,等.丙烯酸硅树脂的制备及其应用[J].中国涂料,2017,32(10):24-28  
[12] 于雪艳,王科,陈正涛,等.不含铜类防污剂海洋防污涂料研制及性能[J].表面技术,2017,46(12):11-17  
[13] 蒋习民,刘锦昆,倪春花,等.基于多功能树脂的环境友好型防污涂料的制备及性能研究[J].中国涂料,2020,35(12):39-44  
[14] 于雪艳,陈正涛,王科,等.环境友好型自抛光防污涂料的研制及性能[J].化工新型材料,2016,44(7):252-254,257  
[15] 于雪艳,王效军,陈正涛,等.丙烯酸硅烷酯自抛光防污涂料制备及性能[J].精细化工,2024,41(5):1 030-1 035  
[16] 刘福杰.梯度有机硅防污涂层的制备与性能研究[D].大连:大连海事大学,2015  
[17] 于雪艳,陈正涛,康思波,等.基于丙烯酸硅烷酯长效自抛光防污涂层性能的测试方法[J].涂料工业,2023,53(7):73-77,82  
[18] 张海永,孟宪林,林红吉.新型防污涂料动态性能模拟研究[J].化学工程师,2010,24(6):64-67  
[19] 丁锐.冷喷涂铜复合涂层制备技术及其防腐防污性能研究[D].青岛:中国海洋大学,2014  
[20] 王科,肖玲,于雪艳,等.防污剂对海洋环境的影响探讨[J].中国涂料,2010,25(8):24-30

# 生物基水性亚光面漆的后增稠问题研究

段晓俊, 李彩霞, 陈锦江, 梁兆生, 朱延安

(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:** 分析了消光粉、增稠剂、分散剂的种类和添加比例以及分散剂的添加方式对生物基水性亚光面漆黏度稳定性的影响规律。研究表明, 生物基水性亚光白面漆在贮存过程中的后增稠现象比生物基水性亚光清面漆更明显, 说明钛白粉和消光粉的协同作用会明显增强后增稠现象, 而生物基水性亚光清面漆在贮存过程中多存在黏度先下降再上升的现象。高温贮存会加速其后增稠; 消光粉添加比例越高后增稠越明显; 采用高剪、中剪和低剪增稠剂配制的生物基水性亚光白面漆一定程度上的后增稠程度依次提高, 但有些低剪增稠剂兼顾增稠效率和黏度稳定性的优势。低分子量润湿分散剂的黏度稳定性优于高分子量润湿分散剂, 阴离子润湿剂的黏度稳定性优于非离子润湿分散剂。

**关键词:** 亚光面漆; 消光粉; 增稠剂; 润湿分散剂; 黏度; 稳定性

中图分类号: TQ630.7<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2025)01-0053-07

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2025.01.008

## Research on Post-thickening of Bio-based Waterborne Matte Topcoat

DUAN Xiao-jun, LI Cai-xia, CHEN Jin-jiang, LIANG Zhao-sheng, ZHU Yan-an

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

**Abstract:** This paper analyzes the viscosity stability of bio-based waterborne matte topcoat affected by the types and addition ratio of matting agent, thickener, dispersant, as well as the adding method of dispersant. The study points out that the post-thickening phenomenon of bio-based waterborne matte white topcoat during the storage process is more obvious than that of bio-based waterborne matte clear topcoat, indicating that the synergistic effect of titanium dioxide and matting agent will significantly enhance the post-thickening. In contrast, bio-based waterborne matte clear topcoats mostly exhibit the phenomenon of a decrease in viscosity first and then increases during the storage process. High-temperature storage will accelerate the post-thickening. The higher the addition ratio of the matting agent, the more obvious the post-thickening will be. Bio-based waterborne matte white topcoats prepared with high-shear, mid-shear and low-shear thickeners show a trend of increasing post-thickening to some extent, but some low-shear thickeners have the advantages of both thickening efficiency and viscosity stability. The viscosity stability of low molecular weight wetting dispersants is better than that of high molecular weight wetting dispersants, and the viscosity stability of anionic wetting agents is better than that of non-ionic wetting dispersants.

**Key words:** matte topcoat, matting agent, thickener, wetting dispersant, viscosity, stability

### 0 前言

随着环保政策的不断推进以及水性涂料产品的升级迭代, 近年来生物基水性涂料在家具涂装领域的应用迎来了快速发展。同时, 随着家具消费群体的年轻化, 家具涂装对低光泽产品的需求越来越多。消光粉由于其吸油、氢键等作用会造成生物基水性亚光面漆存在后增稠的问题。光泽越低生物基水性亚光面漆中需

要添加的消光粉越多, 例如光泽10%以下的生物基水性亚光面漆需添加质量分数4%左右的消光粉, 此时生物基水性亚光面漆后增稠问题更加突出。生物基水性亚光面漆后增稠会造成涂料出厂时的黏度和客户使用时的黏度不一致, 且客户在不同时间使用时产品黏度也可能不一致, 进而影响涂装施工的稳定性的。本文通过研究消光粉、增稠剂、分散剂的种类和添加比例以及分

收稿日期: 2025-01-06

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

基金项目: 国家重点研发计划“高端功能与智能材料”重点专项(2022YFB3806404)

散剂的添加方式对生物基水性亚光面漆黏度稳定性的影响规律,可指导生物基水性亚光面漆配方的设计。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

水性树脂:水性生物基乳液,工业级,北新嘉宝莉涂料集团股份有限公司;丙烯酸乳胶,W-3811,工业级,巴德富集团有限公司;丙烯酸乳胶,Houxian3055,工业级,广东花果山环保科技有限公司;

消光粉:WM003、WM009、SM019、SM024、SM058、SM026,工业级,北新嘉宝莉涂料集团股份有限公司;

增稠剂:WB071、WB072、WB075、WB188,工业级,北新嘉宝莉涂料集团股份有限公司;

分散剂:WF021、WF025、WF055,工业级,北新嘉宝莉涂料集团股份有限公司;

消泡剂:Tego 810,工业级,德国赢创;BYK 028,工业级,德国毕克化学;

成膜助剂:DPNB、DPM,工业级,北新嘉宝莉涂料集团股份有限公司;

钛白粉:R996,工业级,龙鳞佰利联集团股份有限公司。

### 1.2 参考配方

#### 1.2.1 生物基水性亚光白面漆参考配方见表1。

表1 生物基水性亚光白面漆参考配方  
Table 1 Reference Formula of Bio-based Waterborne Matte White Topcoat

原料	m/g
水性树脂	50~66
分散剂	0~1
钛白粉	18~22
消泡剂	0~1
消光粉	0~5
增稠剂	0~1
成膜助剂	3~6
水	5~10

#### 1.2.2 生物基水性亚光清面漆参考配方(见表2)

#### 1.2.3 生物基水性亚光面漆制备步骤

将水性树脂加入到搅拌釜中,转速为700 r/min,将水、成膜助剂预混后加入搅拌釜中,依次加入分散剂、消泡剂、增稠剂、消光粉、钛白粉,分散20 min,加增稠剂将黏度调至预设值,过滤出料,得到生物基水性亚光面漆。

### 1.3 分析与测试

将待测样品温度调整至25 °C,清面漆用涂-4#杯测试黏度,白面漆用斯托默黏度计测试黏度。

表2 生物基水性亚光清面漆参考配方

Table 2 Reference Formula of Bio-based Waterborne Matte Clear Topcoat

原料	m/g
水性树脂	65~76
分散剂	0~1
消泡剂	0~1
消光粉	0~5
增稠剂	0~1
成膜助剂	2~6
水	0~10

## 2 结果与讨论

生物基水性亚光面漆的贮存温度、消光粉、增稠剂、分散剂等均对其黏度稳定性有一定影响。

### 2.1 消光粉对生物基水性亚光面漆黏度稳定性的影响

#### 2.1.1 消光粉种类对生物基水性亚光面漆黏度稳定性的影响

配制亚光面漆需通过添加消光粉实现消光,当光泽需降至5%左右时需添加4%(质量分数,后同)左右的消光粉。由于不同消光粉的成分、合成方法、吸油值、比表面积、表面处理等特性不同,消光粉种类对生物基水性全亚光白面漆黏度稳定性的影响见表3。从表3可看出,有机消光粉WM003配制的生物基水性全亚光白面漆的黏度稳定性明显优于其他消光粉,之后依次为WM009、SM026,采用SM024、SM058和SM019的黏度稳定性欠佳。另外,采用无机消光粉的生物基水性全亚光白面漆热贮存1 d的黏度增幅高于常温7 d的黏度增幅,有机消光粉配制的生物基水性全亚光白面漆热贮存和常温的黏度稳定性无明显差异,说明采用无机消光粉的生物基水性全亚光白面漆黏度比采用有机消光粉对温度更敏感。

有机消光粉WM003为脲醛树脂制备,其氢键作用比二氧化硅无机消光粉弱,因此其黏度稳定性更优,但有机消光粉存在一项客观限制,由于其生产时会用到甲醛,因此其有微量的甲醛残留,且其消光效率比无机消光粉略低。几款无机消光粉中WM009为气相法生产,SM024和SM058为沉淀法生产,SM019和SM026为凝胶法生产,根据实验数据推测,可能气相法和部分凝胶法生产的二氧化硅消光粉的黏度稳定性比沉淀法的略优。

#### 2.1.2 消光粉添加比例对生物基水性亚光面漆黏度稳定性的影响

不同光泽的亚光面漆消光粉添加比例不同。选择WM003和SM058测试其不同添加比例的生物基水性亚光白面漆不同光泽时的黏度稳定性,结果见表4。从

表3 消光粉对生物基水性全亚光白面漆黏度稳定性的影响

Table 3 Influence of Matting Agent on Viscosity Stability of Bio-based Waterborne Matte White Topcoat

消光粉型号		SM024	SM058	SM019	SM026	WM009	WM003	
消光粉类型		沉淀法 SiO <sub>2</sub>	沉淀法 SiO <sub>2</sub>	凝胶法 SiO <sub>2</sub>	凝胶法 SiO <sub>2</sub>	气相法SiO <sub>2</sub>	有机脲醛树脂	
吸油值/[g·(100 g) <sup>-1</sup> ]		240~290	240~290	210~260	320~360	210~260	220~285	
初始黏度/KU		77	76	78	83	78	78	
常温(25 °C)黏度	1 d	数值/KU	105	112	106	110	94	87
		增幅/%	36.4	47.4	35.9	32.5	20.5	11.5
	3 d	数值/KU	108	114	112	114	94	86
		增幅/%	40.3	50	43.6	37.3	20.5	10.3
	7 d	数值/KU	116	112	117	120	99	89
		增幅/%	50.6	47.4	50	44.6	26.9	14.1
热贮存(50 °C)黏度	1 d	数值/KU	120	119	122	122	104	85
		增幅/%	55.8	56.6	56.4	47.0	33.3	9.0
	3 d	数值/KU	122	121	124	125	104	86
		增幅/%	58.4	59.2	59.0	50.6	33.3	10.3
	7 d	数值/KU	126	125	128	129	106	84
		增幅/%	64.9	64.5	64.1	55.4	35.9	7.7

表4可看出消光粉添加量越高,生物基水性亚光白面漆的后增稠越明显;当生物基水性亚光白面漆的光泽一致时,消光粉WM003的黏度稳定性更优,与2.1.1的实验结论一致。当消光粉SM058添加比例为1.0%时生物基水性亚光白面漆常温贮存7 d的黏度基本无变化,热贮存7 d的黏度增幅为11.25%,此时光泽为30%左右;当消光粉SM058添加比例为2.5%时生物基水性亚

光白面漆常温贮存7 d的黏度增幅为12.3%,热贮存7 d的黏度增幅为28.4%,此时光泽可降至10%左右,因此10%及以上光泽的生物基水性亚光白面漆的后增稠程度基本可接受。若进一步将生物基水性亚光面漆的光泽从10%降至5%则需再添加1.5%以上的消光粉,此时后增稠程度明显提高。

表4 消光粉添加比例对生物基水性全亚光白面漆黏度稳定性的影响

Table 4 Influence of Matting Agent Addition Ratio on Viscosity Stability of Bio-based Waterborne Matte White Topcoat

消光粉型号		WM003	WM003	WM003	SM058	SM058	SM058	
w(消光粉)/%		1	2.5	4	1	2.5	4	
初始黏度/KU		81	80	80	80	81	84	
常温(25 °C)黏度	1 d	数值/KU	80	81	83	82	91	102
		增幅/%	—	—	—	—	12.3	21.4
	3 d	数值/KU	81	79	80	81	90	103
		增幅/%	—	—	—	—	11.1	22.6
	7 d	数值/KU	79	80	80	80	91	105
		增幅/%	—	—	—	—	12.3	25
热贮存(50 °C)黏度	1 d	数值/KU	80	80	81	83	98	119
		增幅/%	—	—	—	3.75	21	41.7
	3 d	数值/KU	80	82	83	84	99	123
		增幅/%	—	2.5	3.75	5	22.2	46.4
	7 d	数值/KU	84	84	86	89	104	131
		增幅/%	3.7	5.0	7.5	11.25	28.4	56.0

## 2.2 增稠剂对生物基水性亚光面漆黏度稳定性的影响

水性涂料与溶剂型涂料实现黏度调节的方式不同,溶剂型涂料配制时多需要降低黏度,主要通过溶剂实现黏度调节,而水性涂料配制时多需要提高黏度,主要通过添加水性增稠剂实现。

先讨论增稠剂的种类对生物基水性亚光白面漆黏度稳定性的影响。

水性增稠剂按增稠特性可分为高剪增稠剂、中剪增稠剂、低剪增稠剂,按成分可分为聚氨酯缩合型增稠剂、疏水改性非聚氨酯增稠剂、碱溶胀型增稠剂、纤维素增稠剂、无机增稠剂。在生物基水性全亚光白面漆配方设计中主要搭配选用高、中、低剪切的聚氨酯缩合型增稠剂。在同一基础配方中,用不同种类增稠

剂将生物基水性全亚光白面漆黏度调至78 KU左右,增稠剂种类对生物基水性亚光清面漆黏度稳定性的影响见表5。从表5可看出,低剪增稠剂的增稠效率更高,当将生物基水性亚光白面漆调整至相同黏度时,低剪增稠剂的添加量更少。采用高剪增稠剂、中剪增稠剂和低剪增稠剂配制的生物基水性亚光白面漆一定程度上的后增稠程度依次提高,但有些低剪增稠剂可兼顾增稠效率和黏度稳定性的优势。原因为生物基水性亚光白面漆在贮存的过程中,低剪增稠剂比高剪增稠剂更倾向于通过分子间缔合继续形成更多三维网络结构,从而造成后增稠更明显。由于低剪增稠剂缔合位点的活性不同,低剪增稠剂在涂料配制完成时剩余的缔合位点数量不同,剩余缔合位点少的则在贮存过程再形成的网络结构少,则后增稠现象略轻微。

表5 增稠剂种类对生物基水性全亚光白面漆黏度稳定性的影响

增稠剂型号	WB072		WB075		WB071		WB188			
增稠剂类型	高剪增稠剂		中剪增稠剂		低剪增稠剂		低剪增稠剂			
w(增稠剂)/%	4		1.45		0.5		0.5			
贮存温度/°C	25	50	25	50	25	50	25	50		
初始黏度/KU	76		75.2		78		81.2			
黏度	1 d	数值/KU	86	88	87	90	95	105	90	93
		增幅/%	13.2	15.8	15.7	19.7	21.8	34.6	10.8	14.5
	3 d	数值/KU	88	89	90	92	100	110	92	95.6
		增幅/%	15.8	17.1	19.7	22.3	28.2	41.0	13.3	17.7
	7 d	数值/KU	88	92	91	93.6	103	118	92.3	98
		增幅/%	15.8	21.1	21.0	24.5	32.1	51.3	13.7	20.7

## 2.3 润湿分散剂对生物基水性亚光面漆黏度稳定性的影响

在生物基水性亚光面漆配方设计时需添加润湿分散剂以实现消光粉和钛白粉的分散。润湿分散剂的作用机理为形成双电层或物理屏蔽作用,因此分散剂会影响增稠剂和乳胶粒的缔合或解缔合,同时也会影响粒子间的氢键作用,进而影响生物基水性亚光面漆的黏度稳定性。

### 2.3.1 润湿分散剂的种类对生物基水性亚光白面漆黏度稳定性的影响

生物基水性亚光白面漆配制时需添加润湿分散剂分散钛白粉和消光粉,润湿分散剂可分为低分子量润湿分散剂和高分子量润湿分散剂。低分子量润湿分散剂是指分子量在数百之内的化合物,高分子量润湿分散剂是指分子量在数千乃至几万的具有表面活性的高分子化合物。低分子量润湿分散剂分散效率高,但其容易造成颜填料沉淀,同时对涂膜耐介质性有负

面影响;高分子量润湿分散剂的分散效率略低,但其不容易造成颜填料沉淀。

分散剂种类对生物基水性全亚光白面漆黏度稳定性的影响见表6和图1。从表6和图1可看出,低分子量润湿分散剂的黏度稳定性优于高分子量润湿分散剂,阴离子润湿剂的黏度稳定性优于非离子润湿分散剂。分析润湿分散剂对生物基水性全亚光白面漆黏度稳定性的影响是以上表现的原因为:低分子量润湿分散剂的电荷密度更高,更利于阻止氢键的形成及增稠剂和乳胶粒的过度缔合。另外,从表6中的数据可看出,无论是低分子量润湿分散剂还是高分子量润湿分散剂,常温和热贮存均为前3 d黏度增长明显,之后的黏度增幅会变平缓。主要原因是生物基水性全亚光白面漆配制完成后从高速剪切状态变为静置状态,剪切停止后有大量的氢键形成,增稠剂和乳胶粒缔合,随静置时间的延长,剩余可形成的氢键和增稠剂可缔合位点减少,因此黏度增幅变平缓。

表6 润湿分散剂种类对生物基水性全亚光白面漆黏度稳定性的影响

Table 6 Influence of Wetting Dispersant Type on Viscosity Stability of Bio-based Waterborne Matte White Topcoat

润湿分散剂种类		低分子量		高分子量		高分子量		
离子类型		阴离子		弱阴离子		非离子		
贮存温度/°C		25	50	25	50	25	50	
初始黏度/KU		85.3		89.3		84.7		
黏度	1 d	数值/KU	94	116.4	107.7	124.7	102	121.9
		增幅/%	10.2	36.5	20.6	39.6	20.4	43.9
	3 d	数值/KU	112.6	121.4	124	135.9	122.6	131.2
		增幅/%	32	42.3	38.9	52.2	44.7	54.9
	7 d	数值/KU	115.4	125.8	129.7	136.8	129.2	133.5
		增幅/%	35.3	47.5	45.2	53.2	52.5	57.6

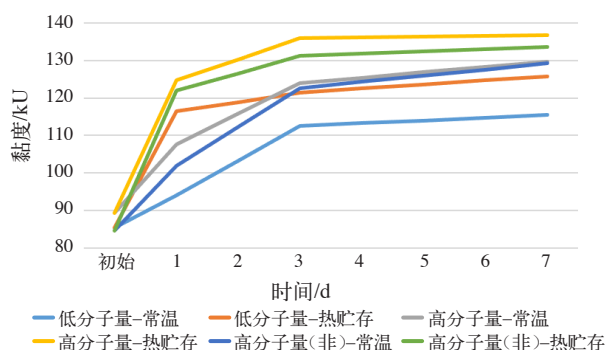


图1 润湿分散剂种类对生物基水性全亚光白面漆黏度稳定性的影响趋势

Fig. 1 Trend of Influence of Wetting Dispersant Type on Viscosity Stability of Bio-based Waterborne Matte White Topcoat

### 2.3.2 润湿分散剂种类和添加比例对生物基水性亚光清面漆黏度稳定性的影响

生物基水性亚光清面漆黏度稳定性影响因素比白面漆少了钛白粉,润湿分散剂的种类和添加比例对生物基水性全亚光清面漆的影响见表7。从表7可看出,添加低分子量润湿分散剂的生物基水性全亚光清面漆初始黏度明显低于空白组,且添加比例越高,黏度越低;添加高分子量润湿分散剂的生物基水性全亚光清面漆初始黏度明显高于空白组,且添加比例越高,黏度越高。

从表7和图2可看出,空白组生物基全亚光清面漆的黏度趋势为先下降再上升,且50 °C热贮存的样品黏度下降幅度更大。

表7 润湿分散剂的种类和添加比例对生物基水性全亚光清面漆黏度稳定性的影响

Table 7 Influence of Type and Proportion of Wetting Dispersant on Viscosity Stability of Bio-based Waterborne Matte Clear Topcoat

润湿分散剂种类		空白		低分子量润湿分散剂				高分子量润湿分散剂				
离子类型		—		阴离子				弱阴离子				
w(润湿分散剂)/%		—		1	3	1	3	1	3	1	3	
贮存温度/°C		25	50	25	50	25	50	25	50	25	50	
初始黏度/s		121		94		64		225		256		
黏度	1 d	数值/s	114	84	90	55	82	52	223	147	270	193
		增幅/%	-5.8	-30.6	-4.3	-41.5	28.1	-18.8	-0.9	-34.7	5.5	-24.6
	3 d	数值/s	97	77	77	58	75	53	201	151	248	194
		增幅/%	-19.8	-36.4	-18.1	-38.3	17.2	-17.2	-10.7	-32.9	-3.1	-24.2
	7 d	数值/s	128	90	74	66	71	57	193	175	242	220
		增幅/%	5.8	-25.6	-21.3	-29.8	10.9	-10.9	-14.2	-22.2	-5.5	-14.1

从表7和图3可看出,添加1%低分子量润湿分散剂后常温贮存的样品黏度是持续下降的,但3~7 d的下降幅度小于1~3 d的下降幅度;添加3%低分子量润湿分散剂后常温贮存的样品黏度为先上升再下降,且3~7 d的下降幅度小于1~3 d的下降幅度;添加1%和

3%低分子量润湿分散剂的生物基水性全亚光清面漆初始黏度不一致,但常温贮存后黏度逐渐趋于一致;添加1%和3%低分子量润湿分散剂的生物基水性全亚光清面漆热贮存样品的黏度均为第1 d迅速降低,再上升,3~7 d的上升幅度与1~3 d的上升幅度基本一致,

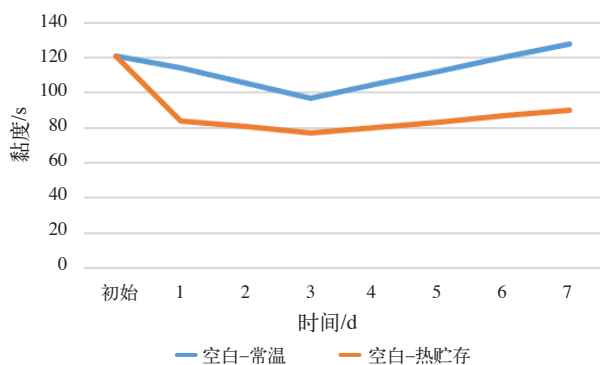


图2 不添加润湿分散剂的生物基水性全亚光清面漆的黏度稳定性趋势

Fig. 2 Viscosity Stability Trend of Bio-based Waterborne Matte Clear Topcoat without Wetting Dispersant

但添加3%低分子量润湿剂分散剂的变化幅度略小。

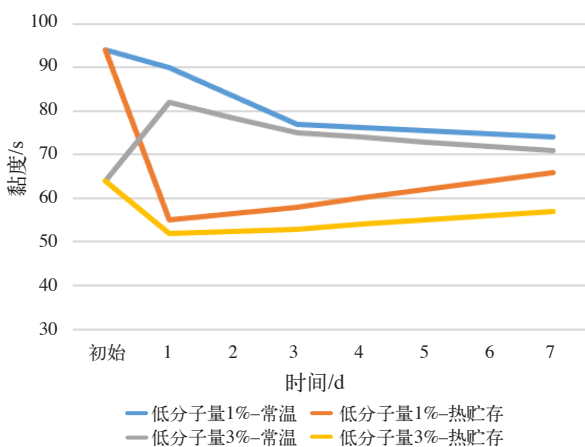


图3 添加低分子量润湿分散剂的生物基水性全亚光清面漆的黏度稳定性趋势

Fig. 3 Viscosity Stability Trend of Bio-based Waterborne Matte Clear Topcoat with Low Molecular Weight Wetting Dispersant

从表7和图4可看出,添加1%高分子量润湿分散剂后常温贮存的样品黏度是持续下降的,但3~7 d的下降幅度小于1~3 d的下降幅度;添加3%高分子量润湿分散剂后常温贮存的样品黏度为先上升再下降,且3~7 d的下降幅度小于1~3 d的下降幅度;添加1%和3%高分子量润湿分散剂的生物基水性全亚光清面漆热贮存样品的黏度均为第1 d迅速降低,再上升,但3~7 d的上升幅度大于1~3 d的上升幅度。

从表7和图5可看出,生物基水性全亚光清面漆不添加润湿分散剂常温贮存样品黏度为先下降再上升;添加1%润湿分散剂常温贮存样品黏度均为持续下降,但下降幅度逐渐减小;添加3%润湿分散剂常温贮存样品黏度均为先上升再下降,但下降幅度逐渐减小;说明添加润湿分散剂有利于提高生物基水性亚光清面

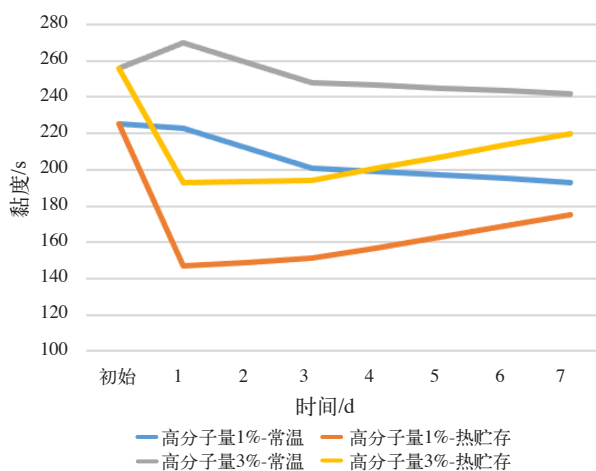


图4 添加高分子量润湿分散剂的生物基水性全亚光清面漆的黏度稳定性趋势

Fig. 4 Viscosity Stability Trend of Bio-based Waterborne Matte Clear Topcoat with High Molecular Weight Wetting Dispersant

漆常温贮存的黏度稳定性。从表7和图6可看出生物基水性全亚光清面漆无论是否添加润湿分散剂其热贮存样品黏度均为先下降再上升。

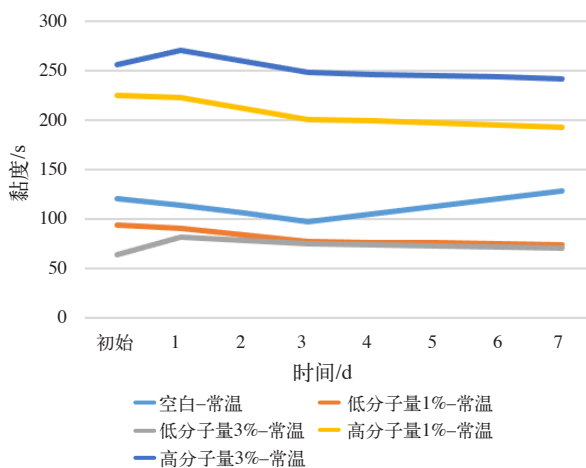


图5 生物基水性全亚光清面漆的常温贮存黏度稳定性趋势

Fig. 5 Viscosity Stability Trend of Bio-based Waterborne Matte Clear Topcoat Storage at Room Temperature

以上分析得出,添加润湿分散剂对生物基水性亚光清面漆的初始黏度有明显影响,低分子量润湿分散剂会使其黏度降低,而高分子量润湿分散剂则会使其黏度上升。另外,由于添加了润湿分散剂的生物基水性亚光清面漆高温贮存7 d时的黏度变化趋势为轻微上升,虽然常温贮存7 d时的黏度趋势为下降,但未来随贮存时间的延长仍可能会轻微上升。总体看来,添加润湿分散剂相比未添加润湿分散剂的空白组的常温贮存的黏度稳定性更优。

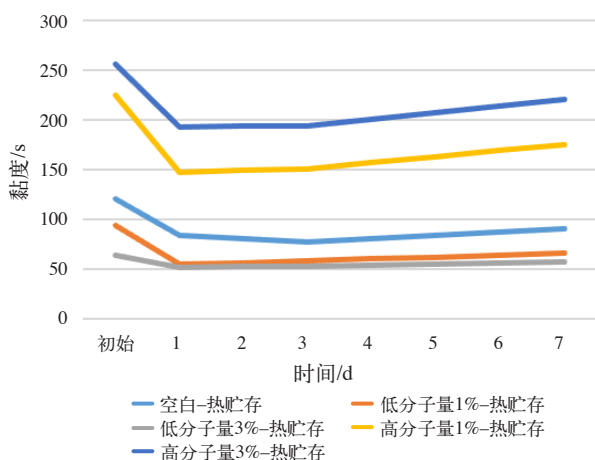


图6 生物基水性全亚光清面漆的热贮存黏度稳定性趋势  
Fig. 6 Viscosity Stability Trend of Bio-based Waterborne Matte Clear Topcoat Hot Storage

### 2.3.3 润湿分散剂的添加方式对生物基水性亚光清面漆黏度稳定性的影响

在生物基水性亚光清面漆配制时添加分散剂是为了实现消光粉的分散。在添加消光粉前添加分散剂,消光粉加入体系时分散剂可以迅速将其包裹,尽量减少消光粉对体系的冲击和消光粉的絮凝;若在消光粉添加之后再添加分散剂,分散剂则是缓慢吸附至消光粉表面。分散剂的添加方式对生物基水性全亚光清面漆黏度稳定性的影响见表8和图7,从表8和图7可看出,分散剂后添加比前添加略低,但黏度稳定的规律无明显差异。

表8 润湿分散剂的添加方式对生物基水性全亚光清面漆黏度稳定性的影响

Table 8 Influence of Addition Method of Wetting Dispersant on Viscosity Stability of Bio-based Waterborne Matte Clear Topcoat

添加方式		前添加	前添加	后添加	后添加	
贮存温度/°C		25	50	25	50	
初始黏度/s		68	68	62	62	
黏度	1 d	数值/s	64	37	58	34
		增幅/%	-5.9	-45.6	-6.5	-45.2
	3 d	数值/s	62	40	53	37
		增幅/%	-8.8	-41.2	-14.5	-40.3
	7 d	数值/s	58	44	51	41
		增幅/%	-14.7	-35.3	-17.7	-33.9

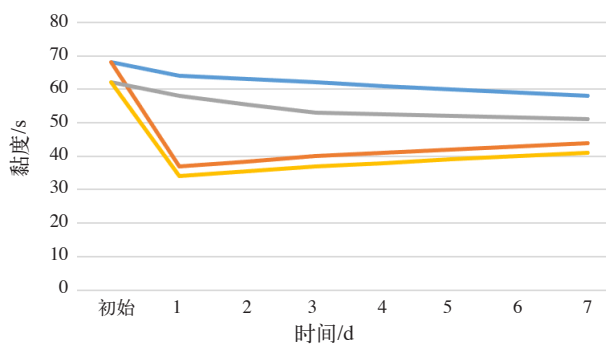


图7 润湿分散剂的添加方式对生物基水性全亚光清面漆黏度稳定性的影响趋势

Fig. 7 Trend of Influence of Addition Method of Wetting Dispersant on Viscosity Stability of Bio-based Waterborne Matte Clear Topcoat

## 3 结语

研究中可看出生物基水性亚光白面漆在贮存过程中的后增稠现象比生物基水性亚光清面漆更明显,说明钛白粉和消光粉的协同作用会明显增强后增稠现象,而生物基水性亚光清面漆在贮存过程中多存在黏度先下降再上升的现象。

本研究对生物基水性亚光面漆的配方设计有重要指导意义。对于生物基水性亚光白面漆,低分子量润湿分散剂的黏度稳定性优于高分子量润湿分散剂,阴离子润湿剂的黏度稳定性优于非离子润湿分散剂。对于生物基水性亚光清面漆,添加润湿分散剂有利于提高常温贮存的黏度稳定性,其添加方式对黏度稳定性无明显影响。另外,在配制生物基水性亚光面漆时,消光粉的添加比例越高涂料后增稠越明显,但有机消光粉的黏度稳定性明显优于无机消光粉。增稠剂方面可通过选择兼顾增稠效率和黏度稳定性的低剪增稠剂。

未来,智能化机械涂装将逐步替代许多场景的人工涂装,由于机械涂装多是按设定参数高效连续施工,其对涂料的黏度稳定性要求更高。因此,未来需要进一步开发黏度稳定性更好的生物基水性亚光面漆。

### 参考文献

- [1] 刘登良.涂料工艺[M].北京:化学工业出版社
- [2] 林宣益,倪玉德.涂料用溶剂与助剂[M].北京:化学工业出版社
- [3] 冯亚青,王利军,陈力功,等.助剂化学及工艺学[M].北京:化学工业出版社

# 卷尺用水性聚酯涂料耐腐蚀性能研究

刘坤明<sup>1</sup>, 张 澳<sup>2</sup>, 李丹锋<sup>1</sup>, 郑明丽<sup>1</sup>, 胡兴伟<sup>2</sup>, 安宇澳<sup>2</sup>, 刘雅玄<sup>2</sup>, 吴王平<sup>2</sup>

(1.江苏科祥防腐材料有限公司, 江苏常州 213251; 2.常州大学机械与轨道交通学院, 江苏常州 213164)

**摘要:** 以水性聚酯涂料为底漆, 研究了不同烘烤工艺对涂层耐碱性腐蚀的影响。在确定最佳烘烤工艺(210 °C、2 min)后, 实验加入了多磷酸铝锌水合物(ZPA)、改性正磷酸盐(ZMP)、有机改性磷酸铝水合物(ZPO)、有机缓蚀剂(RZ)4种纳米粉末, 结合电化学测试和碱性腐蚀实验, 评估其对涂层耐腐蚀性能的影响。实验结果表明, 加入纳米粉末后, 涂层的耐腐蚀性能显著提升, 尤其是添加0.5%(质量分数, 下同)RZ+2.5%ZPO的涂层表现出最佳的电化学耐腐蚀性能。该研究为开发高性能卷尺用聚酯涂层提供了有效的理论依据与实验支持。

**关键词:** 聚酯涂层; 防腐性能; 卷尺; 纳米填料

中图分类号: TQ630.7<sup>+</sup>1

文献标识码: A

文章编号: 1006-2556(2025)01-0060-08

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2025.01.009

## Study on the Corrosion Resistance of Waterborne Polyester Coatings for Measuring Tapes

LIU Kun-ming<sup>1</sup>, ZHANG Ao<sup>2</sup>, LI Dan-feng<sup>1</sup>, ZHENG Ming-li<sup>1</sup>, HU Xing-wei<sup>2</sup>, AN Yu-ao<sup>2</sup>, LIU Ya-xuan<sup>2</sup>, WU Wang-ping<sup>2</sup>

(1. Jiangsu Kexiang Anticorrosion Materials Co., Ltd., Changzhou 213251, Jiangsu, China; 2. School of Mechanical Engineering and Rail Transit, Changzhou University, Changzhou 213164, Jiangsu, China)

**Abstract:** In this study, waterborne polyester coatings were used as the primer to investigate the impact of different baking processes on the alkali corrosion resistance of the coatings. After determining the optimal baking process (210 °C, 2 minutes), four types of nano-powders (RZ, ZPA, ZMP, and ZPO) were added, and their effects on the coatings' corrosion resistance were evaluated through electrochemical testing and alkaline corrosion experiments. The experimental results showed that the corrosion resistance of the coatings was significantly improved after the addition of nano-powders, with the coatings containing 0.5% (wt.%, the same below) RZ+2.5% ZPO exhibiting the best electrochemical corrosion resistance. This study provides effective theoretical and experimental support for the development of high-performance polyester coatings for measuring tapes.

**Key words:** polyester coatings, corrosion resistance, measuring tape, nano-filler

## 0 前 言

腐蚀是各行业面临的最普遍的问题之一, 每年因腐蚀造成的经济损失高达2.5万亿美元<sup>[1-2]</sup>。目前最常用的防腐蚀方法是涂料防护, 与其他方法相比, 防腐

涂料具有使用方便、防锈效果好等优点, 因此被广泛应用<sup>[3-5]</sup>。水性聚酯树脂因其高黏结强度、优异的电绝缘性能和高机械强度, 在卷尺等精密仪器的防护中, 发挥了至关重要的作用<sup>[6-7]</sup>。

收稿日期: 2024-11-21

作者简介: 刘坤明(1971-), 男, 江苏常州人。工程师, 本科, 长期从事水性工业涂料树脂合成和应用开发工作。

聚酯涂料的防腐性能主要依赖于其良好的致密性和机械强度,但在实际应用中,腐蚀物质往往通过有机聚合物间存在的孔隙到达基体,造成局部腐蚀<sup>[8-9]</sup>。目前,优化涂料防腐性能的研究主要集中在两方面:一是改进涂层的工艺条件,如烘烤温度和时间,以增强涂层的致密性和附着力;二是优化涂料配方,通过添加防腐颜料或功能填料以提高涂层的屏障性能<sup>[10]</sup>。近年来,纳米材料的引入为提升聚酯涂料的耐腐蚀性能提供了新的途径。常将 $\text{Al}_2\text{O}_3$ <sup>[11]</sup>、 $\text{SiO}_2$ <sup>[12-13]</sup>、 $\text{ZnO}$ <sup>[14]</sup>和 $\text{TiO}_2$ <sup>[15-16]</sup>等纳米材料填充到有机聚合物中,以提高其耐腐蚀性能。纳米材料具有层片状的结构和较大的比表面积,通过在涂层中形成“迷宫效应”,提高孔隙填充率,增加腐蚀物质到达基体的路径,提高了涂层的保护效果<sup>[17-18]</sup>。因此,如何通过合理选用纳米填料以及优化涂层的制备工艺,进一步提高涂层的耐腐蚀性能,成为研究的重点。

本研究以水性聚酯涂料作为底漆,研究了不同烘烤温度和时间对涂层耐碱性腐蚀性能的影响。在确定最佳的烘烤工艺后,进一步在涂层中分别加入不同含量的4种纳米粉末,结合电化学测试和碱性腐蚀实验,详细分析了其防腐性能的变化。本研究的创新之处在于,采用的涂层材料是实际应用于卷尺的水性聚酯涂料,并结合公司实际应用的碱性腐蚀测试方法,确保了研究结果的实用性和可操作性。除此之外,研究中使用的4种纳米粉末(RZ、ZPA、ZMP、ZPO)较少在相关文献中见到,它们作为填料添加到涂层中,不仅优化了涂层的防腐性能,还为未来开发更具耐久性和防护性能的卷尺涂层提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 样品的制备

本实验以江苏科祥防腐材料有限公司提供的本白为底漆,其固含量为75%,相对分子质量为2 000,酸值40 mg KOH/g,羟值90 mg KOH/g,主要成膜物质为聚酯树脂和氨基树脂。此外还包括钛白粉、丙烯酸乳液、非离子表面活性剂、消泡剂、流平剂、去离子水等成分。研究了不同烘烤温度和时间对钢卷尺涂层耐碱性腐蚀性能的影响,并在此基础上采用最佳烘烤工艺,在底漆中添加不同的防锈颜料,进一步探讨其耐腐蚀性能。所添加的防锈颜料分别为:多磷酸铝锌水合物(ZPA)、改性正磷酸盐(ZMP)、有机改性磷酸铝水合物(ZPO)、有机缓蚀剂(RZ)。实验方案如表1所示。表中的对比样3-1<sup>#</sup>为企业制备后所提供,烘烤工艺为210 °C、1 min,工艺组的其余样品为采用相同配方,不同烘烤工艺自行制备而成,以研究烘烤工艺对涂层腐蚀性能的影响。

表1 实验方案

Table 1 Experimental Protocol

样品编号	涂层	烘烤工艺	
		温度/°C	时间/min
1 <sup>#</sup>	无涂层	—	—
2 <sup>#</sup>	本白	210	1 min
3-1 <sup>#</sup>		对比样	对比样
3-2 <sup>#</sup>		210	1
3-3 <sup>#</sup>	工艺组	210	1.5
3-4 <sup>#</sup>		210	2
3-5 <sup>#</sup>		215	1
3-6 <sup>#</sup>		220	1
4 <sup>#</sup>	0.5% RZ+2.5% ZMP	210	2
5 <sup>#</sup>	0.5% RZ+2.5% ZPO	210	2
6 <sup>#</sup>	3% RZ+1% ZPA	210	2

注:\*——质量分数,后同。

样品的制备方法如下:以底漆的质量为基准,按照配方比例加入相应填料,倒入小型卧式砂磨机中,加入适量锆珠,3 600 r/min研磨分散45~60 min,细度不超过20 μm。随后加入适量去离子水以调节涂料黏度,使黏度保持在35~45 s,保证后续涂层刮涂制备顺利进行。试样刮涂采用100<sup>#</sup>的涂膜棒,在钢卷尺的凸面匀速匀力进行,刮好后试样表面无气泡和缩孔。试样制备完成后,80°竖直斜放入烘箱,按照工艺要求进行烘烤。每组样品制备至少3根。

### 1.2 碱性腐蚀测试

本实验依据GB/T 9265—2009《建筑涂料 涂层耐碱性的测定》和ISO 9227:2017等相关标准,采用客户指定品牌的洗衣粉,按照水质量的6%加入水中,搅拌均匀。将制备好的试样斜放入洗衣粉溶液中,使涂层部分没入2/3,随后每隔一段时间进行观察。当涂层出现变色、起泡、开裂、剥落等现象,手指刮过出现破损即视为失效,停止观察。碱性腐蚀实验如图1所示。



图1 碱性腐蚀实验

Fig. 1 Alkaline Corrosion Experiment

### 1.3 电化学性能测试

本实验依据GB/T 24196—2009《金属和合金的腐蚀 电化学试验方法 恒电位和动电位极化测量导则》和ISO 17475:2005等标准,采用电化学工作站测试样品的开路电位(OCP)和动电位极化曲线。用导电胶将样品与导电丝黏结,并用密封硅胶密封,制成工作电极,确保电极面积为1 cm<sup>2</sup>。电解液为3.5%NaCl溶液,测试采用标准三电极体系,Ag/AgCl电极为参比电极,Pt电极为对电极。先进行了1 800 s的开路电压测试,随后在10<sup>-2</sup>~10<sup>-5</sup> Hz频率范围内,测量电化学阻抗谱,最后在20 mV/min扫描速率下,测试工作电极动电位极化曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征

图2展示了4种添加到底漆中的粉末的EDS分析

结果。图2(a)~图2(d)分别对应RZ、ZMP、ZPA和ZPO粉末的表面形貌及其相应的元素成分分布。从图2中可以看出,4种粉末的主要成分均为O和Zn,但2种成分的比例各不相同。此外,ZMP和ZPO粉末中检测到了P元素,ZPA粉末中则额外检测到了Al和P元素。锌氧化物是一种常用的防腐剂,它能够在涂层中形成保护性屏障,阻挡水分和腐蚀性离子的渗透。磷的加入可能以磷酸盐的形式存在,促进金属表面形成钝化膜,减少金属的腐蚀速率。而铝元素可能通过形成稳定的氧化铝膜来进一步提高抗腐蚀能力。因此,4种粉末从成分上看,均可以有效提高涂层的耐腐蚀性能。

图3显示了不同涂层的XRD图谱。可以看出,无涂层样品仅表现出 $\alpha$ -Fe铁素体峰,而其他涂层样品除 $\alpha$ -Fe外,还检测到了TiO<sub>2</sub>。值得注意的是,尽管各涂层中填料的种类不同,但XRD衍射峰并没有明显差异,各样品中均仅检测到底漆中添加的钛白粉。这表明填

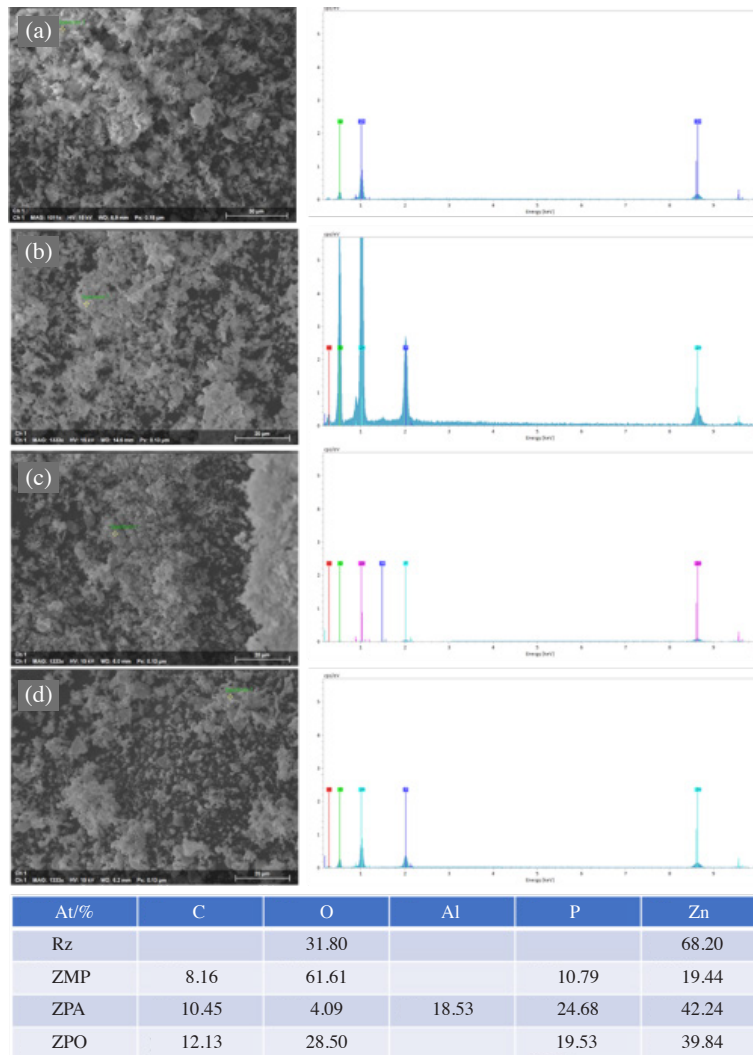


图2 4种粉末的EDS点扫描分析

Fig. 2 EDS Point Scanning Analysis of Four Types of Powders

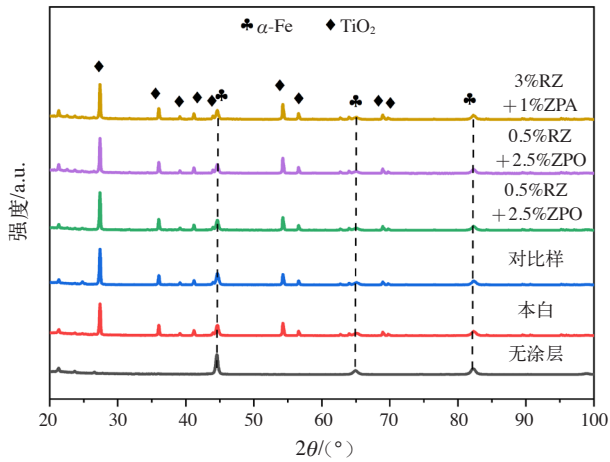


图3 不同涂层的XRD图

Fig. 3 XRD Patterns of Different Coatings

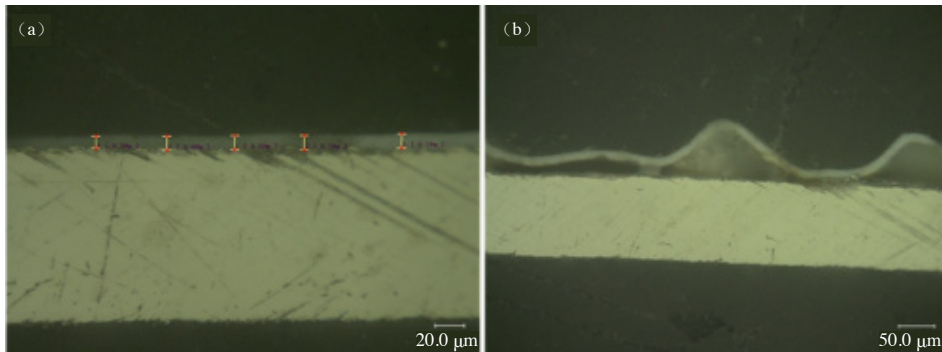


图4 涂层截面的光学照片

Fig. 4 Optical Images of Coatings Cross-sections

最长的是210 °C、2 min和220 °C、1 min烘烤处理的样品3-4<sup>#</sup>和3-6<sup>#</sup>,均在浸泡63 h后失效。此外,虽然两组样品的失效时间相同,但从图5(e)中可以发现,样品3-4<sup>#</sup>

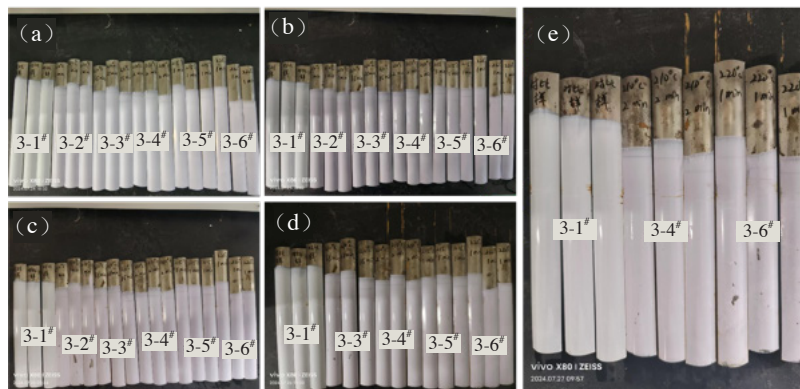
料的种类对XRD结果的影响有限,钛白粉在所有样品中起到了显著的主导作用。

图4为涂层截面的光学图片。图4(a)中,涂层和基体紧密结合,涂层厚度均匀,为 $(9.34 \pm 0.53) \mu\text{m}$ ,能有效阻止腐蚀介质渗透。相比之下,图4(b)中的涂层和基体间存在间隙,降低了涂层附着力,且为腐蚀介质提供了渗透通道,增加了基体受腐蚀的风险。

## 2.2 碱性腐蚀实验

图5是在不同烘烤工艺下制备涂层的碱性腐蚀实验,其腐蚀实验结果如表2所示,其中对比样3-1<sup>#</sup>由企业提供。所有样品在浸泡24 h内均未出现腐蚀现象,在浸泡39 h时,样品3-2<sup>#</sup>出现破损,在48 h时,样品3-3<sup>#</sup>和3-5<sup>#</sup>出现破损。除企业提供的对比样外,浸泡时间

破损面积较小,耐腐蚀性能相对更好。因此,210 °C、2 min的烘烤处理是相对来说最佳的烘烤工艺。



(a)—浸泡0 h; (b)—浸泡24 h; (c)—浸泡39 h; (d)—浸泡48 h; (e)—浸泡63 h

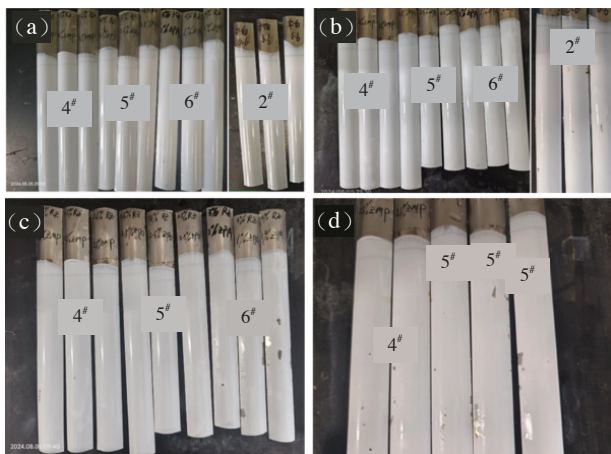
图5 不同烘烤工艺制备样品的碱性腐蚀实验

Fig. 5 Alkaline Corrosion Experiment of Samples Prepared with Different Baking Processes

图6是样品4<sup>#</sup>~6<sup>#</sup>涂层的碱性腐蚀实验,实验结果显示在表2中。2<sup>#</sup>是作为对照组的本白样品,涂层均是在210 °C、2 min烘烤工艺下制备的。从图6中可以看出,腐蚀现象首先出现在对照样品2<sup>#</sup>,在浸泡12 h后

即出现明显腐蚀,表明未经涂层处理的样品耐碱性较差。接着,样品6<sup>#</sup>在浸泡24 h后出现腐蚀,说明其耐腐蚀性能相对较弱。此外,在24 h浸泡后,样品4<sup>#</sup>中3根试样中的1根也开始出现腐蚀,显示其性能略优于6<sup>#</sup>,但

仍未达到理想的防腐效果。至30 h浸泡时,样品5<sup>#</sup>和样品4<sup>#</sup>剩余的2根试样也开始被腐蚀。综合来看,在相同烘烤工艺条件下,样品5<sup>#</sup>的耐腐蚀性能相对较好,其次是4<sup>#</sup>,而6<sup>#</sup>的耐腐蚀性能最差。对照组样品2<sup>#</sup>最易受腐蚀,证实了4<sup>#</sup>~6<sup>#</sup>这几种涂层配方在提高样品耐碱性方面的有效性。



(a)—浸泡0 h;(b)—浸泡12 h;  
(c)—浸泡24 h;(d)—浸泡30 h

图6 样品4<sup>#</sup>~6<sup>#</sup>的碱性腐蚀实验

Fig. 6 Alkaline Corrosion Experiment of Samples 4<sup>#</sup>~6<sup>#</sup>

表2 碱性腐蚀实验结果

Table 2 Results of Alkaline Corrosion Experiment

样品	涂层	耐腐蚀时间/h
2 <sup>#</sup>	本白	12
3-1 <sup>#</sup>	工艺组	63
3-2 <sup>#</sup>		39
3-3 <sup>#</sup>		48
3-4 <sup>#</sup>		63
3-5 <sup>#</sup>		48
3-6 <sup>#</sup>		63
4 <sup>#</sup>	0.5%RZ+2.5%ZMP	30
5 <sup>#</sup>	0.5%RZ+2.5%ZPO	30
6 <sup>#</sup>	3%RZ+1%ZPA	24

图7为样品5<sup>#</sup>在碱性腐蚀实验后的光学照片,清晰地展示了涂层在腐蚀环境下的破损情况。有机涂层作为一种阻隔层,可以防止或延缓腐蚀介质对金属基体与涂层界面的渗透,从而保护基体不受腐蚀。但无论涂层多么优异,腐蚀介质总是可以通过孔隙渗入涂层中,这里的孔隙是由涂层自身溶胀或有机溶剂挥发造成的<sup>[19]</sup>。红圈内的涂层颜色较淡,腐蚀介质已经进入涂层内部,涂层和基体发生分离,导致涂层脆化,

进而发生了明显的剥落和开裂,底层金属基体部分暴露。这一现象表明涂层在碱性环境下的耐腐蚀性能存在不足,无法在长期腐蚀条件下有效保护基体金属。从剥落的涂层边缘来看,腐蚀介质通过涂层与基体之间的界面渗透,导致涂层与基体的结合力减弱,进而引发涂层脱落。

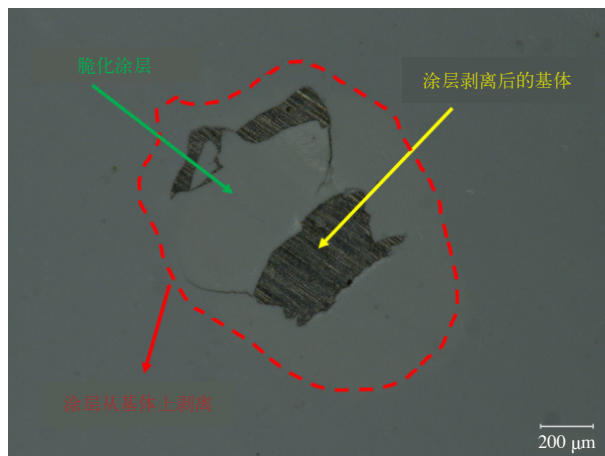


图7 样品5<sup>#</sup>在碱性腐蚀实验后的光学照片

Fig. 7 Optical Image of Sample 5<sup>#</sup> after the Alkaline Corrosion Experiment

图8显示了样品5<sup>#</sup>在碱性腐蚀实验后的EDS结果。从图8中可以看出,图片左侧涂层已经从基体剥离,漏出Fe基体,图片右侧涂层完好。EDS结果检测结果显示,主要元素是Ti,并未检测出所添加的RZ和ZPO粉末中存在的Zn元素。这与前文中的XRD结果一致,由于所添加粉末的含量较少,XRD和EDS未能检测出添加粉末的元素。

### 2.3 电化学腐蚀实验

图9是各涂层的开路电压和动电位极化曲线,相应的电化学腐蚀参数如表3所示。由图9(a)可以看出,无涂层样品的开路电位( $E_{ocp}$ )最低,随后是未添加粉末的本白样品,显示出较差的抗腐蚀能力。而含有不同粉末的涂层样品的开路电位明显升高,说明这些涂层对基体金属提供了有效的保护。从图9(b)的动电位极化曲线和表3中的腐蚀参数来看,与其他4组涂层相比,无涂层样品和本白样品的腐蚀电位( $E_{corr}$ )较小,腐蚀电流密度( $I_{corr}$ )和极化电阻( $R_p$ )更是与其他样品相差悬殊,这表明在本白底漆中添加的粉末有效提高了涂层的电化学腐蚀性能。此外,值得注意的是,添加了0.5%RZ+2.5%ZPO的5<sup>#</sup>涂层,在所有样品中,具有最大的 $E_{ocp}$ 、 $E_{corr}$ 和 $R_p$ 值,表明该涂层的耐电化学腐蚀性能最好。

图10是各涂层的EIS图,包括Nyquist图、幅值图和相位图。在Nyquist图中,阻抗弧的半径代表了涂层

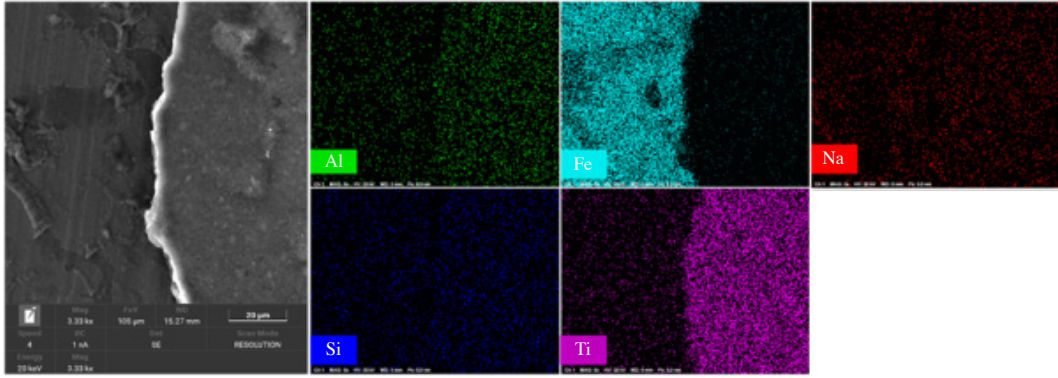


图8 样品5#在碱性腐蚀实验后的EDS图

Fig. 8 EDS Map of Sample 5# after the Alkaline Corrosion Experiment

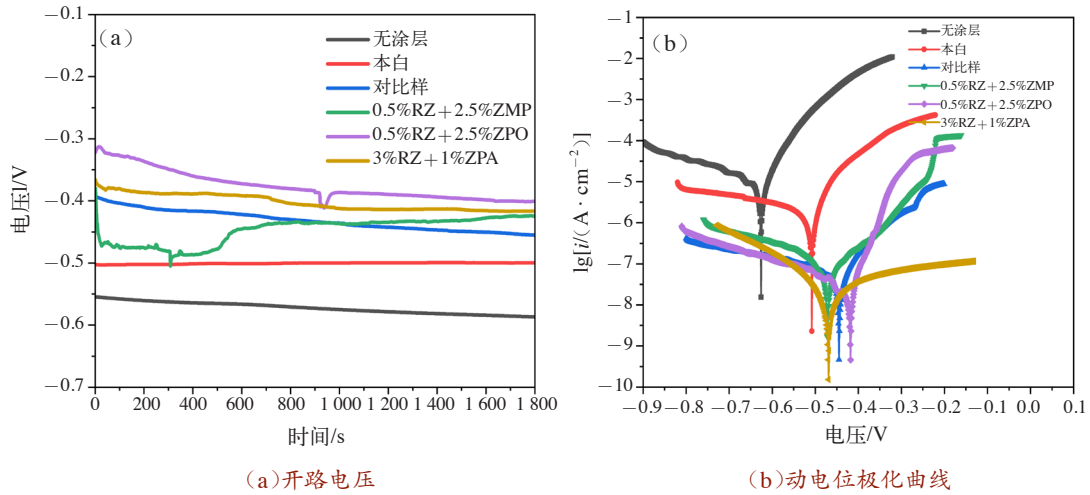


图9 涂层的开路电压和动电位极化曲线

Fig. 9 OCP and Potentiodynamic Polarization Curves of the Coatings

表3 涂层的电化学腐蚀参数

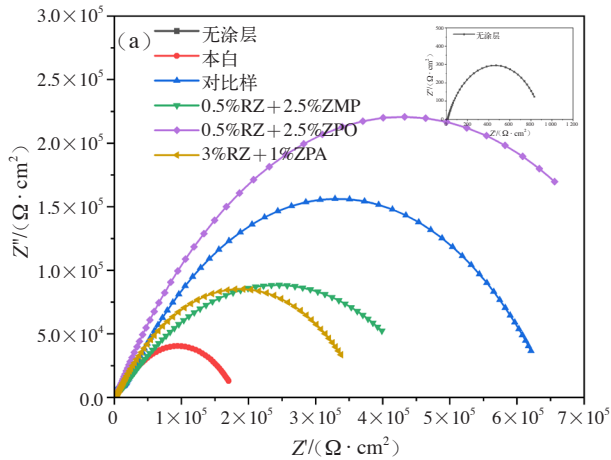
Table 3 Electrochemical Corrosion Parameters of the Coatings

样品	$E_{ocp}/V$	$E_{corr}/V$	$I_{corr}/(A \cdot cm^{-2})$	$R_p/(\Omega \cdot cm^{-2})$
无涂层(1#)	-0.586 9	-0.626	$1.312 \times 10^{-6}$	1 815
本白(2#)	-0.455 1	-0.509	$3.535 \times 10^{-7}$	$1.10 \times 10^4$
对比样(3#)	-0.499 7	-0.446	$1.953 \times 10^{-8}$	$3.45 \times 10^5$
0.5%RZ+2.5%ZMP(4#)	-0.424 4	-0.472	$5.435 \times 10^{-8}$	$2.64 \times 10^5$
0.5%RZ+2.5%ZPO(5#)	-0.401 1	-0.418	$3.114 \times 10^{-8}$	$6.09 \times 10^5$
3%RZ+1%ZPA(6#)	-0.416 6	-0.469	$2.783 \times 10^{-8}$	$4.65 \times 10^5$

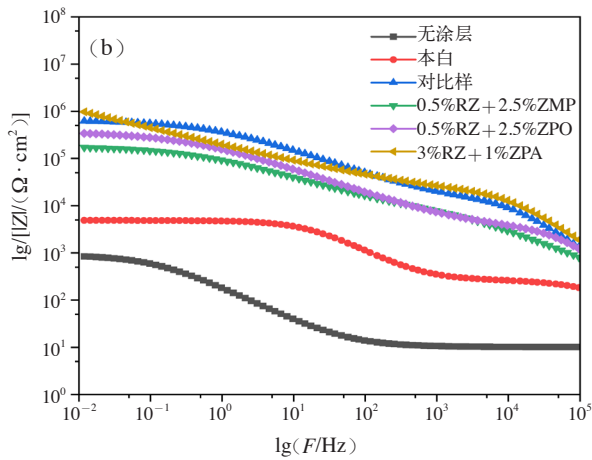
对腐蚀介质的阻隔能力,其半径越大,表明涂层电阻越大,对腐蚀介质的阻隔作用越强。从图10(a)中可以看出,无涂层样品的阻抗半径远小于其余有涂层的样品,表明这些涂层均有效提高了耐腐蚀性能。而本白样品的阻抗半径虽略有增加,但仍低于添加粉末的涂层样品,表明粉末的加入明显提高了涂层的耐腐蚀性能。尤其是添加了0.5%RZ+2.5%ZPO的样品5#,阻抗半径最大,具有最好的耐腐蚀性能,这与碱性腐蚀实验时的结果吻合。图10(b)为幅值图,显示了各涂层的

阻抗随频率的变化趋势。整体来看,添加粉末的涂层在整个频率范围内的阻抗值普遍高于无涂层和本白样品,进一步证实了粉末的加入对提升涂层耐腐蚀性能的有效性。图10(c)为相位图,展示了不同涂层的相位角随频率的变化。通常情况下,涂层相位角越大,表明涂层的阻隔性能越好。可以看到,添加粉末的涂层在中频区域的相位角高于无涂层和本白样品,表明其具有较强的电容特性和更好的抗腐蚀性能。因此,综合Nyquist图、幅值图和相位图的分析,添加粉末的涂

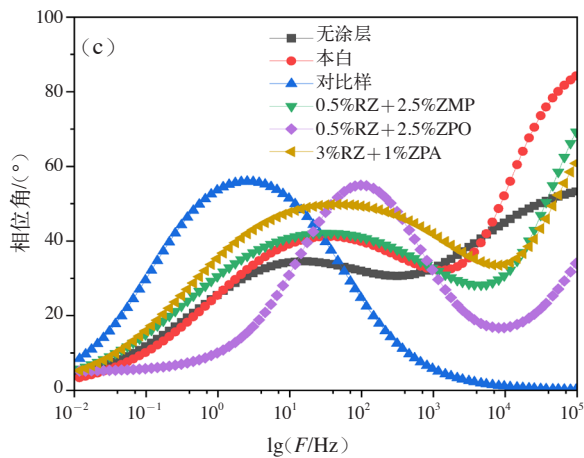
层在耐腐蚀性能上表现出明显的优势,尤其是添加0.5%RZ+2.5%ZPO的涂层(样品5<sup>#</sup>),显示出最优异的防腐效果。



(a) Nyquist图



(b) 幅值图



(c) 相位图

图10 涂层的EIS图

Fig. 10 EIS Plot of the Coatings

本文研究的涂层防腐机理基于树脂涂层与腐蚀介质之间的相互作用,其中4种粉末(RZ、ZPA、ZMP、ZPO)通过多种机制提高了涂层的耐腐蚀性能。涂层的腐蚀失效通常分为两个阶段:首先,涂层吸水,导致树脂层膨胀,孔隙度增大;其次,腐蚀介质(如OH<sup>-</sup>、O<sub>2</sub>和Cl<sup>-</sup>等)通过涂层中的微孔或针孔渗透,最终接触到金属基体表面,导致腐蚀发生<sup>[20]</sup>。添加了粉末后,涂层的防腐机理得到了显著改善。

4种粉末的防腐效果各有侧重,具体机制为:RZ粉末作为有机缓蚀剂,主要通过阴极保护机制发挥作用,其能够在金属表面形成保护性薄膜,降低金属表面的电流密度,尤其在长期腐蚀过程中,缓蚀剂的效果更加显著。ZPA粉末富含磷酸盐,能与基材金属的阳离子和涂层中的羟基反应,形成不溶的磷酸盐保护层,阻止腐蚀介质的渗透,增强涂层的耐水性和附着力<sup>[21]</sup>。ZMP粉末与ZPA类似,但其碱性成分能够保持涂层的pH值稳定,防止涂层内部环境酸化,从而避免腐蚀介质的过度反应,进一步稳定钝化层,提高涂层的长期防腐性能。ZPO粉末结合了锌的电化学阴极保护作用 and 磷酸盐的钝化作用。锌通过提供阳极保护,磷酸盐则增强涂层的物理屏障能力,减少腐蚀介质与金属基体的接触<sup>[22]</sup>。

添加了0.5%RZ+2.5%ZPO的样品5<sup>#</sup>之所以表现出最佳的耐腐蚀性能,主要归因于其涂层中ZPO和RZ的协同效应对腐蚀过程的抑制作用。首先,ZPO中的锌离子在腐蚀介质中可以促进表面形成一层致密的钝化膜,减缓腐蚀反应的进行。同时,磷元素可以以磷酸盐的形式存在,进一步强化钝化膜的稳定性,阻止腐蚀介质的渗透<sup>[23-24]</sup>。另外,RZ粉末中的成分能够与涂层形成更强的界面结合,增加涂层的致密性,减少腐蚀介质的扩散通道。

### 3 结语

本研究以水性卷尺本白为底漆,首先确定了最佳的烘烤工艺,在此基础上,采用最佳烘烤工艺,以RZ、ZMP、ZPO、ZPA 4种纳米粉末为填料,制备了纳米颗粒/聚酯树脂复合涂层,随后进行了碱性腐蚀和电化学腐蚀实验,详细研究了涂层的耐腐蚀性能,所得结论如下。

(1)确定了最佳烘烤工艺:210 °C、2 min,制得的涂层在碱性腐蚀实验中的性能最好,在浸泡了63 h后失效。

(2)添加了粉末后制得的复合涂层耐腐蚀性能要优于本白样品和无涂层的样品,这是因为纳米颗粒可以填充涂层中存在的孔隙,阻隔外界腐蚀物质的渗入。

(3)在3种复合涂层中,添加了0.5%RZ+2.5%ZPO

的样品5#的耐腐蚀性能最好,涂层中存在的Zn和P元素有效增强了耐腐蚀性能。

本研究为卷尺用水性聚酯涂层的开发提供了有力的实验依据,但仍存在一些不足之处。首先,涂层的耐腐蚀性能在不同环境条件下的表现尚未进行全面评估,未来可以进一步研究涂层在不同温度、湿度和盐雾环境下的长期耐腐蚀性。其次,研究中仅采用了4种粉末作为填料,未来可考虑探索其他类型的纳米材料,如纳米二氧化硅或纳米碳材料,以进一步提高涂层的综合性能。此外,本研究未涉及涂层的力学性能,未来可以评估其附着力、硬度等特性,以全面评价涂层的实际应用效果。随着纳米材料在涂料中的应用不断深入,预计能够开发出更加高效、长效的防腐涂层,推动其在工业和日常生活中的广泛应用。

### 参考文献

- [1] 刘子龙. 工程建设中金属制成结构体系防腐措施研究[J]. 工程技术研究, 2023, 8(1): 111-113
- [2] 聂薇, 姚晓红, 卢本才. 海洋工程重防腐技术[J]. 造船技术, 2016(6): 82-86
- [3] 孔明洁, 李昱锋, 赵家玉, 等. 复配功能填料对无溶剂环氧涂层防腐性能的影响[J]. 涂料工业, 2024, 54(2): 12-19
- [4] XU J, LU H, CAI L X, et al. Surface Protection Technology for Metallic Materials in Marine Environments[J]. Materials, 2023, 16(20): 6 822
- [5] DENG S Q, DJUKIC L, PATON R, et al. Thermoplastic-Epoxy Interactions and Their Potential Applications in Joining Composite Structures—A Review[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2015, 68: 121-132
- [6] 苗乃明, 蒋雨生, 张澳, 等. 机械和超声波分散对纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>颗粒在聚酯树脂中的分散及涂层性能的影响[J]. 涂料工业, 2023, 53(8): 47-54
- [7] 于爱华, 王磊. 卷材涂料用高加工聚酯树脂的研制[J]. 广东化工, 2018, 45(11): 78-79
- [8] NAZARI M H, ZHANG Y, MAHMOODI A, et al. Nanocomposite Organic Coatings for Corrosion Protection of Metals: A Review of Recent Advances[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 162: 106573
- [9] XIE Y K, LIU W Q, LIANG L Y, et al. Enhancement of Anticorrosion Property and Hydrophobicity of Modified Epoxy Coatings with Fluorinated Polyacrylate[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 579: 123659
- [10] 杜蓉, 林潼, 肖航, 等. 纳米Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>改性环氧树脂涂料的制备、性能与应用研究进展[J]. 中国塑料, 2024, 38(6): 132-138
- [11] Hiremath V, Singh M, Shukla D K. Effect Of Post Curing Temperature on Viscoelastic and Flexural Properties of Epoxy/Alumina Polymer Nanocomposites[J]. Procedia Engineering, 2014, 97: 479-487
- [12] RUHI G, BHANDARI H, DHAWAN S K. Designing of Corrosion Resistant Epoxy Coatings Embedded with Polypyrrole/SiO<sub>2</sub> Composite[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(9): 1 484-1 498
- [13] 黄灏彬, 莫雅冰, 凌泽介, 等. 聚苯胺-二氧化硅复合防腐材料的研究进展[J]. 中国涂料, 2022, 37(5): 15-24, 42
- [14] HEWLETT R M, MCLACHLAN M A. Surface Structure Modification of ZnO and the Impact on Electronic Properties[J]. Advanced Materials, 2016, 28(20): 3 893-3 921
- [15] 李少香, 薛守伟, 王佳平, 等. 氧化石墨烯-二氧化钛复合材料的制备及其对环氧树脂涂料耐蚀性的影响[J]. 青岛科技大学学报(自然科学版), 2018, 39(4): 74-79
- [16] RADOMAN T S, DŽUNUZOVIĆ J V, JEREMIĆ K B, et al. Improvement of Epoxy Resin Properties by Incorporation of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Surface Modified with Gallic Acid Esters[J]. Materials & Design (1980-2015), 2014, 62: 158-167
- [17] YAO H R, LI L J, LI W S, et al. Application of Nanomaterials in Waterborne Coatings: A Review[J]. Resources Chemicals and Materials, 2022, 1(2): 184-200
- [18] ZHAO H R, DING J H, LIU P L, et al. Boron Nitride-epoxy Inverse “Nacre-Like” Nanocomposite Coatings with Superior Anticorrosion Performance[J]. Corrosion Science, 2021, 183: 109 333
- [19] 潘巍, 李瑜, 辛颀, 等. 防锈颜料对聚硫改性环氧涂层防腐性能的影响[J]. 化工新型材料, 2022, 50(10): 179-183
- [20] MONETTA T, BELLUCCI F, NICODEMO L, et al. Protective Properties of Epoxy-based Organic Coatings on Mild Steel[J]. Progress in Organic Coatings, 1993, 21(4): 353-369
- [21] BASKARAN I, NARAYANAN T S N S, STEPHEN A. Effect of Accelerators and Stabilizers on the Formation and Characteristics of Electroless Ni-P Deposits[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006, 99(1): 117-126
- [22] MORCILLO M, BARAJAS R, FELIU S, et al. A SEM Study on the Galvanic Protection of Zinc-rich Paints[J]. Journal of Materials Science, 1990, 25: 2 441-2 446
- [23] 董晓明. 纳米粒子表面改性及其在酚醛涂料中的应用[D]. 南京: 南京理工大学, 2006
- [24] 翟阳. 纳米钛粉制备与改性及其对环氧涂层性能影响[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2012

# 墙体饰面砂浆概述、应用现状及发展趋势

陈 勇, 吴指军, 甘华聪, 王 能  
(浙江厦光涂料有限公司, 浙江台州 318000)

**摘要:** 对墙体饰面砂浆的定义、执行标准、品类与市场上相近品类的产品对比进行了概述, 然后对应用现状、应用场景及存在问题进行了简述, 最后对发展趋势进行了预测。

**关键词:** 墙体饰面砂浆; 水泥基; 应用现状; 发展趋势

中图分类号: TU767; TQ638

文献标识码: C

文章编号: 1006-2556(2025)01-0068-06

DOI: 10.13531/j.cnki.china.coatings.2025.01.010

## Overview, Application Status and Development Trend of Decorative Render and Plaster for Wall

CHEN Yong, WU Zhi-jun, GAN Hua-cong, WANG Neng  
(Zhejiang Sunshine Coating Co., Ltd., Taizhou 318000, Zhejiang, China)

**Abstract:** This paper summarizes the definition, executive standards, categories and product comparison with similar categories in the market of decorative render and plaster for wall, then briefly describes the application status, application scenarios and existing problems, and finally forecasts the development trend.

**Key words:** decorative render and plaster for wall, cement-based, application status, development trend

### 0 前言

墙体饰面砂浆市场上也称为水泥基装饰砂浆或无机装饰砂浆, 最早起源于欧洲, 是一种既古老又新颖的饰面材料, 装饰层厚质、质感强烈, 借助不同的施工工具及工法, 可以创造出自然质朴、厚重立体、丰富

多彩的艺术肌理, 在欧洲国家及美国等一直得到广泛的应用。饰面砂浆是一种无机矿物类型的抹面灰浆, 主要用于建筑墙体表面及顶棚的装饰。它是由胶凝材料、级配砂、填料、颜料及外加剂等组成, 可广泛应用于建筑物的内、外墙装饰。在国外, 饰面砂浆已有近百

收稿日期: 2025-01-07

作者简介: 陈勇(1981-), 男, 安徽池州人。工程师, 本科, 长期从事建筑涂料、装饰建材的配方研发及应用研究。

年的应用历史,而国内,该技术研究起步较晚,与应用广泛的涂料、瓷砖饰面相比,人们对性能优异的饰面砂浆的认知度还较低。作为一种新型建筑墙体装饰材料,其不仅能够与外墙保温系统具有良好的匹配性和相容性<sup>[1]</sup>,还具有高装饰性。饰面砂浆一般涂抹厚度为2~5 mm,且可加工成各种风格的纹理表面,当阳光照在有纹理的涂层表面会产生一种平面涂层无法比拟的、赏心悦目的效果<sup>[2]</sup>。

由于受房地产的影响,新建市场进一步萎缩,近几年建筑涂料市场竞争激烈,为了尽可能地规避常规产品的恶性竞争,市场上建筑内、外墙饰面出现了大量装饰性新材料,如各类灰泥、各类艺术涂料、无机涂料、微水泥、石灰基材料等,商品命名比较混乱,笔者在实际工作中经常遇到建筑设计师及业主对于各类装饰性材料的分类、界限及使用特点概念模糊与认知困扰,为了提高大家对墙体饰面砂浆的认识,本文从定义、标准、分类及与其他相似材料的区别先作介绍,然后对当下在市场上的应用现状、存在的问题作分析,并对发展趋势进行预测。

## 1 墙体饰面砂浆概述

### 1.1 墙体饰面砂浆的定义

区分各类墙面装饰性材料(各类涂料、砂浆等)的本质,不能只看产品名称来区分,因为在市场上内、外墙饰面装饰性材料的命名自由度比较大,最直接的区分方式是看该材料的执行标准。墙体饰面砂浆有明确的行业标准及国家标准的定义,我国建材行业标准JC/T 1024—2019《墙体饰面砂浆》<sup>[3]</sup>中对于墙体饰面砂浆的定义是:以无机胶凝材料、填料、添加剂和/或骨料等所组成的用于建筑墙面装饰的材料。在分类中,按材质和用途分为3类,分别是水泥基外墙饰面砂浆(CE)、水泥基内墙饰面砂浆(CI)、石膏基内墙饰面砂浆(GI)。

国家标准GB/T 25181—2019《预拌砂浆》<sup>[4]</sup>中明确了干混砂浆的品种及代号,其中含干混饰面砂浆,代号DDR。标准中对于干混砂浆的定义为:胶凝材料、干燥细骨料、添加剂以及根据性能确定的其他组分,按一定比例,在专业生产厂经计量、混合而成的干态混合物,在使用地点按规定比例加水或配套组分拌合使用。并且在原材料中明确规定,胶凝材料为水泥(包含硅酸盐水泥、硫铝酸盐水泥、铝酸盐水泥),而有机黏结剂可再分散乳胶粉列入添加剂部分。

综上所述,按国内目前的标准,墙体饰面砂浆是以无机胶凝材料(水泥基或石膏基)为主要黏结材料,有机黏结剂如可再分散乳胶粉等作为添加剂。在标准中并无提及与规定液态无机胶凝材料硅溶胶及碱金属硅酸盐(硅酸钾、硅酸锂等)。JC/T 1024—2019《墙

体饰面砂浆》中规定了内墙及外墙的饰面砂浆材质分类,其中内墙可采用水泥基也可采用石膏基,因为石膏耐水性不理想,所以外墙饰面砂浆只有水泥基。在实际的市场应用中,无论内墙还是外墙,墙体饰面砂浆以水泥基居多,而石膏基材料更多用于内墙抹灰石膏或腻子,用于装饰层较少。

### 1.2 石灰基单层装饰砂浆

近几年,市场上出现了石灰基的单层装饰砂浆,石灰是常用的无机胶凝材料之一,使用的历史悠久,我国传统徽式建筑的白墙实质上就是采用石灰作为黏结材料的装饰材料,石灰基装饰材料在日本使用也很广泛,比如名古屋城就采用了石灰基装饰材料进行装饰。这里提的石灰是指熟石灰(氢氧化钙),按照硬化方式和机理的不同,石灰可分为气硬性石灰与水硬性石灰,气硬性石灰主要通过二氧化碳反应产生硬化效果,而水硬性石灰硬化过程包括先水硬相与水反应的硬化过程及后气硬相与二氧化碳反应的气硬过程<sup>[5]</sup>。国内目前采用的石灰多为气硬性,水硬性石灰目前在国内研究与使用不多。

我国建材行业标准JC/T 2490—2018《石灰基单层装饰砂浆》<sup>[6]</sup>对这种材质的定义为:由石灰等无机胶凝材料、级配砂、外加剂或无机颜料制成的具有装饰功能的干粉饰面材料。与水泥基装饰砂浆不同在于主要胶凝材料为气硬性材料石灰,由于硬化机理的因素,石灰基装饰砂浆装饰层孔隙率较高,具有很强的干遮盖、高碱性,这赋予其透气、防潮、防霉等特点,部分性能与碱金属硅酸盐类无机涂料类似,但是装饰风格不同。目前无机涂料主要以平涂类的装饰效果为主,而石灰基装饰砂浆以厚质、质感的装饰效果为主。也同样由于其硬化机理的原因,造成该材料不易实现色彩的多样化,且强度不如水泥基装饰砂浆,很大程度上限制了其在外墙面的应用,所以在实际应用中颜色常以白色或浅色为主,且多用于内墙面装饰。

此类材料具有独特的装饰性与功能,功能类似于无机涂料,但装饰性更厚重。特别是强制性国家标准GB 50222—2017《建筑内部装修设计防火规范》发布以后,对我国内墙无机涂料的发展产生极大的推动作用,因为该标准规定了室内绝大多数顶棚和许多墙面需要使用燃烧性能达到A级不燃性的无机涂料来涂装<sup>[7]</sup>,所以笔者认为石灰基装饰砂浆作为一个高装饰性、高环境友好的差异化小众产品,特别在内墙面装饰领域,仍有较大的发展潜力。

### 1.3 后罩涂料造型砂浆体系

采用水泥基砂浆进行造型,塑造成各类质感与造型效果,然后用外罩乳胶漆来实现色彩与性能,此类产品体系在欧洲国家及日本也有不少应用。该产品体

系有它的优势,主要体现在施工较为简单、不易被污染(施工过程中作业交叉污染后可用乳胶漆遮盖)、材料成本及造价相对较低(相对于通体调色型墙体饰面砂浆)。众所周知,水泥基装饰砂浆由于水泥的存在,赋予产品良好的性能,比如好的耐候性、好的强度、较低的收缩性(相对于涂料)、优良的装饰性等,但是由于水泥的存在也造成了很多麻烦,比如泛碱、色差不易控制等因素,该产品体系是规避了水泥基产品的缺点,利用了其优点,但同时也规避了其部分优点,该体系除了利用了中间砂浆层的造型功能外,其他综合性能实际上均体现为表面涂料的性能,如色彩展现、耐候性等。在实际应用中,只作装饰造型用途的水泥基砂浆也有执行JC/T 1024—2019《墙体饰面砂浆》标准的,由于其更多为白色,且用于中间造型层,抗泛碱性无论是按标准检测还是工程实际应用都无法合理地评估。如果将此类砂浆体系归类为水泥基墙体饰面砂浆,笔者认为虽目前墙体饰面砂浆标准中无明确此类分类与规定,但也欠缺严谨性。从实际应用角度来看,该产品体系执行国家标准GB/T 9779—2015《复层建筑涂料》更为合适。

#### 1.4 国内标准与部分国外标准对比

我国建材行业标准JC/T 1024—2019《墙体饰面砂浆》,明确了产品分类及主要材质种类,水泥基外墙饰面砂浆(CE)、水泥基内墙饰面砂浆(CI)及石膏基内墙饰面砂浆(GI)。CE的技术指标有:可操作时间、初期干燥抗裂性、吸水量、强度(抗折强度、抗压强度、拉伸黏结原强度、老化循环拉伸黏结强度)、抗泛碱性、耐沾污性、耐候性。CI与GI是用于内墙的(GI用于内墙非潮湿环境),技术指标有:可操作时间、初期干燥抗裂性、强度(抗折强度、抗压强度、拉伸黏结强度)。

欧洲标准EN 998-1:2016<sup>[8]</sup>《砌筑砂浆规范-第1部分:抹灰和粉刷砂浆》(Specification for Mortar for Masonry - Part 1: Rendering and Plastering Mortar)中规定了多种砂浆的技术标准,其中包括彩色抹灰砂浆(代号CR)与外用单涂层抹灰砂浆(OC),实际上就是饰面砂浆。外用单涂层抹灰砂浆结合了找平、防水和装饰功能,通过一次施工即可完成,通常用于外墙的装饰和保护,由一层较厚的、具有装饰性和保护性的抹灰材料构成。EN 998-1:2016中规定了主要材料黏合剂为无机黏合剂,并没有强调一定是水泥,但是强调了石膏基不执行此标准,石灰基则适用于此标准。主要技术指标有干容重、抗压强度、风化循环后的附着力、吸水率、水蒸气渗透系数、耐久性、对火灾的反应(等级)、有害物质限量等。

美国相关的标准ASTM C1328/C1328M-23<sup>[9]</sup>《塑性灰泥》[Standard Specification for Plastic (Stucco)

Cement]规定了主要黏结材料为波特兰水泥,或波特兰水泥混合其他无机黏结材料,所谓“塑性”,就是砂浆在施工中易于成型,可以得到所需要的纹理与质感效果。技术指标主要有:水泥的细度、凝固时间、抗压强度、砂浆的含气量等。此类产品施工后形成装饰质感造型,外表面可以刷有色涂料着色,也可不刷有色涂料单独形成装饰效果。外表面刷有色涂料着色工艺的类似于国内的后罩涂料造型砂浆体系,主要利用了水泥基材料来实现造型与质感,色彩表现、耐沾污等通常需要通过后罩有色涂料来实现,此种工艺在美国与欧洲也较为常见。与国内标准JC/T 1024—2019《墙体饰面砂浆》相比,国内目前的标准更注重砂浆本身的装饰性与耐久性,比如外墙(CE)设置抗泛碱性、耐候性、耐沾污性等。除此之外,日本的相关标准具有集中性,JIS A 6909:2021<sup>[10]</sup>《建筑用表面涂层材料》(《建筑用仕上塗材》)标准中涵盖了众多用建筑物表面装饰的涂层材料,按类型与使用部位等分类,分别设置技术指标,标准中规定了主要黏结材料分为各类有机树脂、乳液、水泥、石灰、石膏、碱金属硅酸盐、硅溶胶等。

## 2 墙体饰面砂浆与市场上相近品类产品区别

### 2.1 墙体饰面砂浆与灰泥的区别

近几年市场上出现了各类灰泥产品,灰泥一词源于英文Stucco的翻译,水泥基墙体饰面砂浆在欧洲及美国就是属于Stucco范畴。Stucco目前分为石灰质Stucco、水泥质Stucco和聚合物质Stucco,具有应用广泛、施工方便、抗裂性好、耐候性强、装饰自然的特点,并具有极好的抗污、防霉性能。Stucco广泛用于民用与商用建筑的室内外装饰。由于Stucco具有良好的设计灵活性和与其他建筑材料的兼容性,其用途变得日益广泛,还可以用于不同风格的建筑。Stucco灰泥建筑已经成为地中海国家以及美国加利福尼亚州和佛罗里达州的标准,而且已经延伸至美国的其他地区等非传统市场,主要原因是欧式建筑对世界各国的建筑风格都产生了很大的影响<sup>[11]</sup>。

在国内市场上,灰泥与墙体饰面砂浆有重叠点,但也不完全是一类材质。要看主要黏结材料的类型、执行标准以及应用方式,目前行业内没有专门的灰泥标准。水泥基Stucco如果执行并符合JC/T 1024—2019《墙体饰面砂浆》中CE类指标要求,则此类灰泥就是水泥基类墙体饰面砂浆。如果灰泥采用有机聚合物乳液或胶粉作为成膜物质,则此类灰泥严格来说不属于墙体饰面砂浆,更准确地说应归类为质感涂料,应执行JG/T 24—2018《合成树脂乳液砂壁状建筑涂料》或JC/T 2079—2011《建筑用弹性质感涂层材料》标准。除此

之外,近年来由于无机涂料的推广,市场上也衍生了一类用无机杂化乳液为黏结剂的灰泥,有些生产企业也称为无机灰泥,此类灰泥是个创新类的品类,但是具体是属于哪一类别,需要看其无机成分含量及执行标准。

## 2.2 墙体饰面砂浆与微水泥的区别

微水泥也是近些年兴起的装饰材料,与灰泥一样,微水泥与墙体饰面砂浆有重叠点(体现在产品组成及部分性能上,也主要采用无机凝胶材料水泥作为黏结材料),但也不完全一样。微水泥目前没有相关的国家及行业标准,只有中国工程建设标准化协会的团体标准T/CECS 10192—2022《聚合物微水泥》<sup>[12]</sup>,标准规定产品定义为:微水泥以水泥、细骨料为主要组分,聚合物和添加剂等为改性材料,按适当配比混合制成用于建筑物和构筑物表面装饰的材料。市场上还出现了一种树脂型微水泥,主要是采用有机聚合物为主要成膜物质。

从实际应用角度微水泥主要用于内墙及室内地面、顶棚的装饰,外墙采用微水泥装饰很少,而墙体饰面砂浆在外墙得到较多的应用。从装饰风格来看,微水泥虽为厚浆型材料,但是其更多的表现为表面细腻的装饰风格,色彩清淡柔和,而墙体饰面砂浆则更多表现为厚重的质感纹理、色彩应用更丰富。

## 2.3 墙体饰面砂浆与无机涂料的区别

无机涂料即无机硅酸盐类涂料,采用碱金属硅酸盐(主要为硅酸钾)与硅溶胶为主要黏结材料的涂料,是近几年来逐渐兴起的一类环境友好型涂料,强制性国家标准GB 50222—2017《建筑内部装修设计防火规范》发布以后,由于要求无机涂料的燃烧性能达到A级,近些年其得到大量的应用,特别是在一些公建项目中。当前该涂料用于内墙较多,而外墙较少,无机涂料目前还没有较为统一的国家或行业标准,内墙无机涂料当前主要性能仍参考GB/T 9756—2018《合成树脂乳液内墙涂料》,外墙主要性能执行JG/T 26—2002《外墙无机建筑涂料》。除此之外,还有一种无机干粉建筑涂料,执行JG/T 445—2014《无机干粉建筑涂料》<sup>[13]</sup>,标准规定的定义为:以无机胶凝材料为主要黏结剂,与颜料、填料及添加剂配制而成的干粉涂料。现场施工时加水搅拌均匀,施涂后形成装饰涂层。从目前市场的实际应用来看,采用碱金属硅酸盐或硅溶胶的无机涂料在建筑无机涂料品类里仍占主流。

从主要黏结材料来看,无机涂料与墙体饰面砂浆都采用无机材料,都具有良好的环境友好特性且燃烧性能达到A级,但并不是同一类材质,主流无机涂料的黏结剂以液态碱金属硅酸盐(建筑涂料常用为硅酸钾)与液态无机凝胶硅溶胶为主,硬化机理也是不一

样的。无机干粉建筑涂料可以采用水泥,也可采用石灰、粉状硅酸钾等材料作为主要黏结材料。从装饰效果来看,当前无机涂料装饰效果仍是以平面型平涂为主,而墙体饰面砂浆则是厚浆型装饰材料,两者装饰风格不同。

## 3 墙体饰面砂浆的应用现状、存在问题及发展趋势

### 3.1 应用现状

石膏基墙体饰面砂浆与石灰基层装饰砂浆目前在实际应用中并不多,所以在此不作过多描述。水泥基饰面砂浆由于采用水泥作为主要凝胶材料,采用少量聚合物对材料进行改性(主要是提升柔韧性、拉伸黏结强度及降低吸水量等),水泥的硬化机理与乳液型涂料完全不同,墙体饰面砂浆加水调和后,水泥发生水化反应,这些反应不仅改变了水泥的物理形态,还赋予了水泥强大的力学性能和耐久性。水泥基饰面砂浆通常一次性可施工5 mm,有些特殊效果可一次施工10 mm,甚至更厚,施工后装饰层硬化主要以水泥水化反应硬化为主,装饰层内部的水泥成分与表面会同时与水发生水化反应硬化。而有机聚合物乳液的成膜机理是随着水分挥发聚合物粒子堆积、变形,在成膜助剂的作用下形成连续的涂膜,干燥通常由表层向里层逐步进行,因此乳液型涂料,即便是厚浆型涂料,如质感涂料、真石漆,一次性施涂厚涂也不能过大,一次性施涂过厚容易造成“表干里不干”及收缩开裂现象。水泥基饰面砂浆目前常见的应用主要有以下几类。

#### 3.1.1 饰面砂浆仿砖(见图1)



图1 饰面砂浆仿砖效果与真砖的对比

Fig. 1 Comparison of the Effect of Decorative Render and Plaster Imitation Face Brick and Real Brick

面砖效果的装饰风格,在全世界范围内备受建筑师青睐,由于国内各地相关安全法规要求,很多建筑不能采用湿贴面砖工艺,容易造成脱落风险,特别是学校类建筑,而干挂陶土砖的造价过高,往往不被业

主所接受,涂料类仿砖(主要是质感涂料或真石漆仿砖)无法打造出特别厚重的质感,而水泥基饰面砂浆仿砖在保证安全性的同时,装饰效果、性价比往往能达到一个平衡,且耐久性较为突出。图2为天津一小区外立面大面积采用水泥基装饰砂浆仿砖效果,2019年完工,时至今日仍然崭新如初。

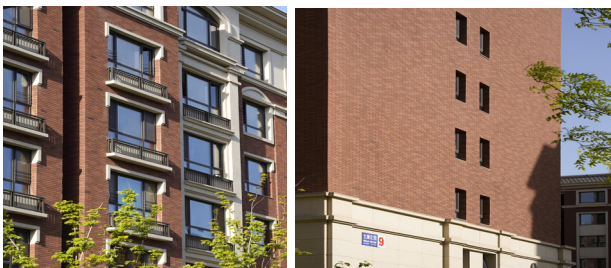


图2 天津某小区外立面饰面砂浆仿砖效果

Fig. 2 Decorative Render and Plaster Imitation Face Brick Effect on the Exterior Facade of a Residential Area in Tianjin

### 3.1.2 仿夯土效果

仿夯土效果近年来在各类民宿、博物馆等项目中应用越来越多。由于真夯土墙造价高昂、施工难度很大,所以采用水泥基饰面砂浆打造抹涂型夯土可达到装饰效果、造价及施工工期之间一个较好的平衡。图3为洛阳某遗址博物馆内墙部分大面积采用水泥基饰面砂浆抹涂来实现抹涂型夯土装饰效果。



图3 洛阳某遗址博物馆内墙抹涂型夯土效果

Fig. 3 Effect of Plastering Rammed Earth on the Inner Wall of a Site Museum in Luoyang

### 3.1.3 定制化肌理效果

此外,还可根据建筑师及业主的个性化需求进行效果定制,图4为部分定制化效果。

## 3.2 存在的问题

水泥基墙体饰面砂浆虽然当下有不少企业在生

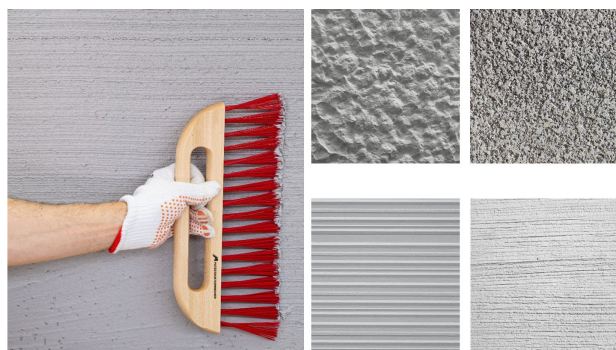


图4 定制化效果

Fig. 4 Customized Effects

产,并且不少工程项目在应用,但相对于传统涂料来说仍然是一类小众化产品。墙体饰面砂浆是一种高性能、高装饰性的建筑装饰材料,由于泛碱等问题,使很多生产企业与施工企业望而却步,约束了其在国内市场的发展<sup>[14]</sup>,目前主要有两个问题还需要从产品配方及施工角度持续改进。

(1)泛碱问题。泛碱现象通常是因为硅酸盐水泥本身硬化机理的原因,硅酸钙水化后生成的 $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{OH}^-$ 在毛细孔压力下渗透至表面,并与空气中的 $\text{CO}_2$ 生成不溶于水的白色碳酸钙晶体。同时,硅酸盐水泥中的某些碱性氧化物含量过高时,对应的水泥基装饰砂浆加水搅拌后会形成大量游离的阳离子(如 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 等),这些离子会与水泥中的 $\text{CaSO}_4$ 等硫酸盐反应形成 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 等水溶性盐,这些可溶性盐会以水为载体迁移到表面,随着水分挥发而析晶(成为白霜状物质)<sup>[15]</sup>。

(2)色差问题。水泥加水搅拌后开始水化反应生成新的物质,这造成砂浆搅拌后如果短时间用不完,再进行施工就可能产生色差。同时水泥基装饰砂浆施工对于环境(温度、湿度等)要求也高,容易产生色差。

针对泛碱与色差的改进建议是:从产品配方角度应尽可能减少产生 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,目前比较常用的方式是采用三元凝胶体系(硅酸盐水泥、硫铝酸盐水泥或铝酸盐水泥、石膏进行搭配使用),减少体系 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的产生,同时配方体系中可添加抗泛碱助剂来抑制泛碱。针对施工中由于水泥的水化反应而产生的色差现象,可添加缓凝剂,通过缓凝剂减慢水泥的水化速度,从而缓解色差现象。同时施工管理也是非常重要的环节,根据天气等环境因素合理安排施工也是控制泛碱与色差的重要手段。在实际工程中,大量实际案例证明泛碱、色差等问题可通过合理的配方调整、原材料的搭配及合理的施工管理方法来达到可控的水平。

## 3.3 发展趋势

随着社会的发展,人民群众及建筑师对于高性

能、高装饰性的墙体饰面材料追求不会停止。以无机凝胶材料为主要原料的墙体饰面砂浆,具有优良的环境友好性能、耐久性,燃烧等级可达到A级,并且具有独特的装饰风格,可实现效果定制化。笔者认为,该产品在未来的发展中也可实现功能化,比如加入防水功能,做成防水装饰一体化砂浆,也可通过添加反射隔热型钛白粉及冷颜料制成反射隔热型墙体饰面砂浆。该材料无论在内墙还是外墙,其发展空间与潜力是比较大的。

#### 参考文献

- [1] 胡婷,丁益民,黄平,等.水泥基饰面砂浆抗泛碱性能的研究进展[J].粉煤灰综合利用,2017,31(5):76-80
- [2] 王霞,朱立德,王辉.饰面砂浆性能影响因素的实验研究[J].新型建筑材料,2010,37(12):18-21
- [3] JC/T 1024—2019,墙体饰面砂浆[S]
- [4] GB/T 25181—2019,预拌砂浆[S]
- [5] 徐树强,马清林.文物建筑修复用天然水硬性石灰基砂浆的研究进展[J].石窟与土遗址保护研究,2022,1(2):81-91
- [6] JC/T 2490—2018,石灰基单层装饰砂浆[S]
- [7] 徐凯斌,彭爽,刘旭,等.无机硅酸盐涂料概述、现状和发展趋势[J].中国涂料,2024,39(9):1-11
- [8] EN 998-1:2016, Specification for Mortar for Masonry - Part 1: Rendering and Plastering Mortar[S]
- [9] ASTM C1328/C1328M-23, Standard Specification for Plastic (Stucco) Cement[S]
- [10] JIS A 6909:2021,建筑用仕上塗材[S]
- [11] 石齐.水泥基饰面砂浆泛碱性能及抑制措施研究[D].重庆:重庆大学,2014
- [12] T/CECS 10192—2022,聚合物微水泥[S]
- [13] JG/T 445—2014,无机干粉建筑涂料[S]
- [14] 陈勇.如何驯服外墙装饰材料中的“野马”——装饰砂浆?[J].涂料工业,2018,48(4):70-73
- [15] 滕朝晖,王勤旺.抗泛碱装饰砂浆的研究[J].中国胶粘剂,2011,20(1):40-43
- [20] 李林涛,李小瑞,姜奕,等.水性氟化丙烯酸酯-环氧酯复合涂层的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2021,37(11):29-37
- [21] OUYANG S M, LIN Z C, CAO L Y, et al. Preparation of Excellent-Water-Resistance Waterborne Alkyd/Acrylic Hybrid Coatings with Varied Maleic Anhydride Content[J]. Progress in Organic Coatings,2021,161:106537
- [22] 王朝晖,雍涛,杨敬霞,等.水性丙烯酸改性环氧醇酸树脂的制备及性能研究[J].涂料工业,2021,51(7):36-41
- [23] LIANG S Y, XU K, LIU H B, et al. Preparation and Characterization of Dimer Fatty Acid Epoxy-Acrylate Resin Hybrid Emulsion for Photocurable Coatings[J]. Colloid and Polymer Science,2019,297:1 199-1 211
- [24] 杨帅,宋雨方,钟炜锋,等.温度响应性聚丙烯酸酯分散体的制备及性能研究[J].涂料工业,2024,54(2):20-28
- [25] 刘豪,闫福安,周勇,等.氨基烤漆用丙烯酸树脂二级分散体的合成研究[J].中国涂料,2023,38(4):30-34
- [26] XI X, YUAN W Z. Preparation and Performance of Fluorocarbon Polyurethane Amino Baking Paint for Graffiti-Resistant Whiteboards[J]. Coatings,2024,14(3):365
- [27] 高奎,冯德臣,黄薪源,等.高光高抗冲击性丙烯酸分散体的制备及其在烤漆中的应用[J].中国涂料,2021,36(11):45-52
- [28] Rau S R, Vengadaesvaran B, Ramesh K, et al. Studies on the adhesion and corrosion performance of an acrylic-epoxy hybrid coating[J]. The Journal of Adhesion,2012,88(4-6):282-293
- [29] 南京长江涂料有限公司.Q/320116 CJTL162—2020,水性氨基树脂涂料[S]. 2020-06-19
- [30] DIZMAN C, ERAL S, BABAYIĞI T L, et al. Salt Spray Resistant Acrylic Copolymers Containing Bio-based Cardanol Molecules with Hybrid Thermoplastic-Thermoset Characteristics[J]. Journal of Polymers and the Environment,2024,32:6 029-6 044

中国涂料  
CHINA COATINGS

(上接第46页)

中国涂料  
CHINA COATINGS

# 生物基涂料：不断增长的市场份额

Kirsten Wrede

中图分类号：TQ630.7

文献标识码：C

文章编号：1006-2556(2025)01-0074-03

DOI:10.13531/j.cnki.china.coatings.2025.01.011

## Bio-based Coatings: Growing Market Share

Kirsten Wrede

可持续性和生物基涂料是业内每个人都在谈论的话题。消费者对可持续产品的要求越来越高，监管也越来越严格。然而，生物基体系的市场份额仍然相对较小。为了更好地了解现状，《欧洲涂料杂志》询问了专家，他们如何看待生物基涂料的市场，他们认为增长潜力和限制因素在哪里。

共计165名受访者，其中42%来自涂料制造商，38%来自原材料生产商，于2024年3月完成《欧洲涂料杂志》的线上调查并提供对市场的有效概述。其他受访者包括顾问和分销商等。其中40%就职于管理层，其余40%是研发人员，7%在实验室。

此外，《欧洲涂料杂志》还征求了来自行业和学术界的知名专家的意见：

- Markus Lettau博士，天然涂料制造商Auro公司的研发主管；
- Eric Brouwer，Cargill公司涂料和聚合物业务发展经理；
- Tom Vanheertum，Allnex公司EMEA市场部主管；
- Berta Vega Sánchez，Covestro公司汽车和工业涂料销售主管；
- Ayowale Sotade Soyemi，东部密歇根大学涂料研究所研究助理。

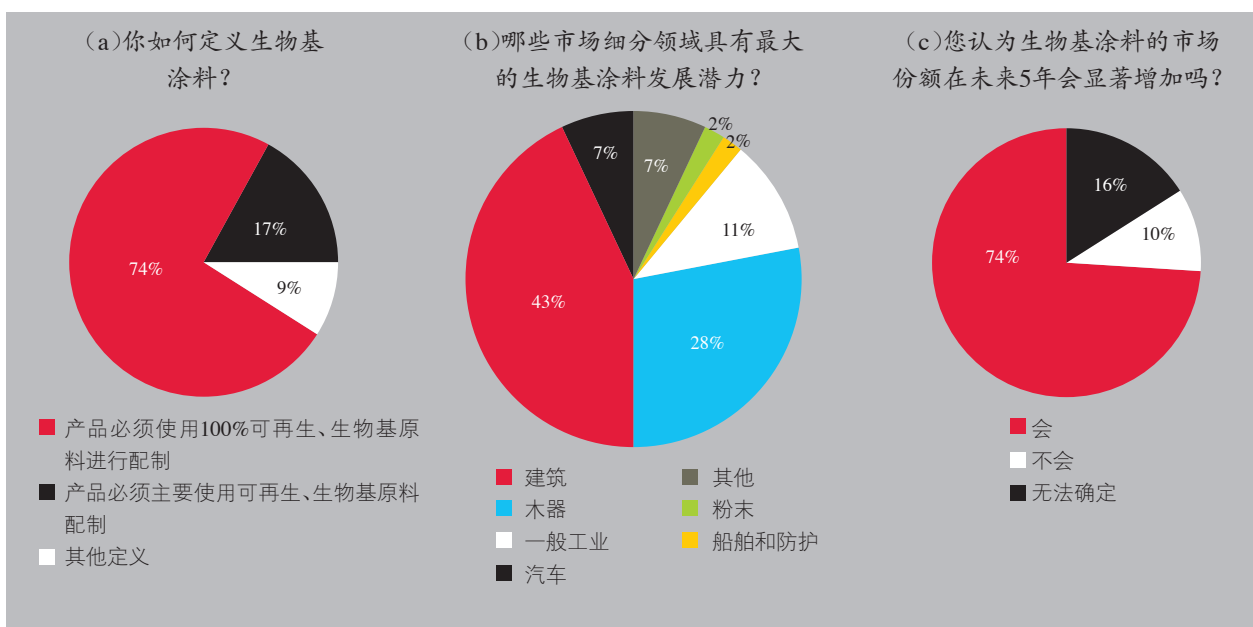
### 生物基的定义

有趣的是，生物基涂料的明确定义仍然不存在[图1(a)]。74%的参与者认为产品必须主要使用可再生的生物基原料。但17%的公司对这一表述有更严格的解释，选择“使用100%可再生、生物基原材料”。

另有9%的定义为：产品必须含有大量可再生的、生物基原材料或具有生物质量平衡部分的原材料，产品必须比现有产品具有显著更低的碳足迹，生物质量平衡。也有人认为，生物质量平衡是一个过于宽泛的陈述，会产生很多误解，应该为了共同知识进行分类和结构化。其他受访者表示，生物应该是可持续的。虽然对一些受访者来说，50%的可再生内容就足够了，但其他人要求至少有80%。

Ayowale Sotade Soyemi强调，“生物涂料的监管框架和标准需要进一步完善和协调，以鼓励广泛采用。”

“我们在产品中使用真正的生物质，而不是进行质量平衡。”Markus Lettau强调说，“这意味着我们的客户



注: 该结果基于《欧洲涂料杂志》在2024年3月进行的一项在线调查, 共有165名受访者完成。

图1 市场调查  
Fig. 1 Market Research

将与我们一起找到真正的生物基产品”。

Berta Vega Sánchez有不同意见:“值得注意的是, 质量平衡解决方案具有偶然性, 为公司提供了一个理想的机会来测试市场需求, 而无需承担新产品开发相关的典型财务或时间限制。”她认为, 在供应链的背景下, 向更高比例的生物基材料的过渡将推动需求的持续增长, 最终促进规模经济——“加强供应安全和降低价格的催化剂”, Tom Vanheertum认为。“从字面上看, 这些涂料应基于生物成分, 无论其水平如何。市场上许多涂层技术本质上是生物基的, 很容易达到+50%的水平。当他们的客户要求生物基材料时, 他们通常是在寻找具有异常高含量的材料, 这些材料本质上是生物基的或至少含有+25%的生物含量。”他说道。

## 市场份额

超过一半的受访者(53%)认为生物基涂料目前的市场份额低于5%。33%的人认为市场份额在5%~10%, 只有14%的受访者认为超过10%, 甚至达到20%。

当被问及生物基涂料的市场份额是否会在未来5年内显著增加时, 绝大多数受访者表示同意(74%), 10%表示不同意, 16%表示不确定[图1(c)]。

“我们相信, 包括分离和质量平衡解决方案在内的生物基涂料的份额将显著增长。”Berta Vega Sánchez说。“这一激增将受到价值链上各利益相关者设定的范围3目标的推动。可持续品牌的所有者必须采取果断措施实现气候中和, 而原材料是减少涂料碳足迹的关键杠杆。”她补充道。在欧洲, 欧盟绿色协议正在推动大规模的监管发展, 以实现更大的循环性, 加快向生物基材料的过渡。

Tom Vanheertum表示, 由于气候变化、企业目标和对此问题消费者认识的提高, 这是一个很大的驱动力。基于这一点, 任何类型的此类投资的正当性都更容易得到证明。他预计, 当可用性提高、成本降低时, 这将推动行业向前发展。“大规模平衡是另一种控制资本支出的方法, 同时仍能为气候和环境做出积极贡献。”

## 主要驱动因素

当被问及生物基涂料的主要驱动因素时, 欧盟绿色协议和不断增长的消费者兴趣各占36%。18%的受访者选择循环经济。其他公司则列举2~3个综合因素: 生产成本、材料成本和供应情况。

Markus Lettau认为, 客户正在创造对生物基涂料的需求。“小型工业公司现在也来找我们, 要求特殊的

生物基解决方案。或许这是提高生物基涂料市场份额的关键？”

除了消费者兴趣外，一些调查受访者还指出，宜家等（主要）涂料用户向客户展示改进后的足迹是关键驱动因素。

Berta Vega Sánchez观察到在建筑涂料等DIY领域对生物基涂料的强劲需求。

然而，在过去的几年里，包括木器涂料在内的工业部门也见证了这些可持续解决方案的采用势头日益增强。

Eric Brouwer认为，驱动因素来自几个方面：“立法、消费者压力、生产商环保意识的增强，以及生物原料的可用性提高。”

## 细分市场

到目前为止，生物基涂料的最大潜力是在建筑涂料领域（43%），其次是木器涂料（28%），一般工业涂料（11%）和汽车涂料（7%），而船舶涂料和防护涂料、粉末涂料各仅占2% [图1(b)]。

“生物基涂料比传统涂料更昂贵。”Eric Brouwer特别指出可以吸收额外成本的行业，以及市场营销发挥作用的行业：电子涂料，装饰/建筑涂料，汽车涂料（在一定程度上）。“这些可能是最接近消费者市场的，涂料的可持续性影响在这里最为明显。”Tom Vanheertum认为。“生物基产品是一个相对容易的营销故事，而考虑全面的LCA、质量平衡、回收等，则需要更有知识的客户。”

## 限制因素

45%的受访者认为生物基涂料的主要限制因素是价格。其次是原材料供应（17%）、性能（14%）、来自其他行业（如食品和饲料）的竞争（8%）以及原材料的质量一致性（7%）。其他提到的因素包括：

- 管理。
- 综合状况。
- 所有的涂料生产商都不愿承担风险，把小的额外价格成本视为障碍，而不是机会。
- 缺乏定义。没有明确的标准，竞争和价格驱动，缺乏创新的动力。
- 可量测性。

在Markus Lettau看来，“障碍正在变得越来越小，因为可以用于配方的生物基原材料越来越多。原材料的价格将是阻碍进一步快速扩张的因素。我们只能希望消费者能够更加积极地引领潮流。同时，我们也希望生物基原材料在价格方面变得更加有吸引力。”

Eric Brouwer提到，石油基产品替代品的可获得性、成本、与石油基原材料的性能差异是制约生物基涂料发展的因素。

“生物经济面临着来自经过几十年精心优化的化石燃料供应链的竞争。”Berta Vega Sánchez指出。她补充说：“在仍处于发展过程中的生物基材料供应链领域，当需求激增超过供应时，可能会出现偶尔的供应挑战或价格波动。然而，最大的风险在于这些市场动态促使一些公司采取谨慎的‘观望’态度，无意中推迟了供应链的发展。”

正如Tom Vanheertum所指出的，“市场上似乎有一种一次性解决世界上所有环境问题的趋势。虽然目前存在更好的解决方案，但它们并没有得到实施。作为一个行业，我们应该务实，在创造动力的同时平衡努力与影响。”

## 研究与发展

显然，生物基涂料的研发能力并不缺乏：当被问及公司是否具备足够的生物基涂料研发能力时，70%的受访者回答是，30%的受访者回答是否。

正如Ayowale Sotade Soyemi所看到的那样，“生物基涂料的开发和采用遇到了几个持续性的挑战。首先也是最重要的是需要持续的研究来提高生物基涂料的性能，确保它们匹配或超过传统涂料的功效。”他继续说道：“可扩展性和成本效益构成了重大障碍，需要创新的解决方案才能使生物基涂料在经济上大规模可行。因此需要集中关注这些持续的挑战：耐久性和对各种环境因素的抗性，包括天气条件和腐蚀等。”

# 中国涂料® CHINA COATINGS



## 《中国涂料》杂志社有限公司



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

### 《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》(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
- 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7版)“RCCSE中国准核心学术期刊B(+)”收录刊源
- 专业内容知识聚合服务平台创新服务示范单位

### 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



《中国涂料》  
官方微信公众平台

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	1	山东郑城经济开发区管理委员会
封2	江苏宇星科技有限公司	2	悉骋新材料科技(上海)有限公司
封3	江苏布威伦环保科技有限公司	3	浙江鱼童新材料股份有限公司
封4	上海诺辉智能科技有限公司	4	固克节能科技股份有限公司
拉1	湖北巴司特科技股份有限公司	5	滁州万桥绢云母有限公司
拉2	湘潭市双马世纪新材料有限公司	6	江阴市康捷机械制造有限公司
拉3	北京涂博国际展览有限公司	7	浙江润华新材料科技有限公司
拉4	公益广告	8	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。



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  
水性单组分环氧乳液  
高耐盐雾型

水性助剂  
油性助剂

PP  
乳液

绿色环保安全理念践行者




**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

**197 3230 4184**

**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

## 专注于精细化工智能工厂建设 粉体输送 研磨 混合设备

量身定制  
单机/成套设备

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



智控一体

环保节能

高效安全

精准选型

### 专业提供智能化涂料成套设备及技术解决方案 20多年经验.....

行星分散搅拌机



大流量全能砂磨机



篮式研磨机



液体全自动灌装机



ISSN 1006-2556  
9 771006 255251

国内邮发代号：82-810  
出版日期：2025年1月30日  
国内定价：每册26元 全年312元

### 上海诺辉智能科技有限公司

上海制造基地：上海市宝山区北蕙川路1000号  
江苏制造基地：江苏省常州市经开区横山桥镇奚巷



客服电话

## 400-106-0686



E-Mail: nova@novachn.cn



www.novachn.cn / www.shnuohui.com