



环保涂料 光催化技术

绿色环保功能涂料

崔玉民 陶栋梁 殷榕灿 编著



中国书籍出版社
China Book Press

H — O — N — O — R — A — B — L — E



环保涂料 光催化技术

绿色环保功能涂料

崔玉民 陶栋梁 殷榕灿 编著



中国书籍出版社
China Book Press

图书在版编目 (CIP) 数据

绿色环保功能涂料/崔玉民, 陶栋梁, 殷榕灿编著

—北京: 中国书籍出版社, 2018. 12

ISBN 978-7-5068-7117-4

I. ①绿… II. ①崔… ②陶… ③殷… III. ①涂料—

无污染技术 IV. ①TQ630

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 268206 号

绿色环保功能涂料

崔玉民 陶栋梁 殷榕灿 编著

责任编辑 李雯璐

责任印制 孙马飞 马 芝

封面设计 中联华文

出版发行 中国书籍出版社

地 址 北京市丰台区三路居路 97 号 (邮编: 100073)

电 话 (010) 52257143 (总编室) (010) 52257140 (发行部)

电子邮箱 eo@chinabp.com.cn

经 销 全国新华书店

印 刷 三河市华东印刷有限公司

开 本 710 毫米 × 1000 毫米 1/16

字 数 186 千字

印 张 15

版 次 2019 年 1 月第 1 版 2019 年 1 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5068-7117-4

定 价 68.00 元

版权所有 翻印必究

作者简介

崔玉民 硕士，教授，中共党员，阜阳师范学院硕士生导师，环境污染降解与监测安徽省重点实验室主任，安徽亳州人。安徽省化学会理事，阜阳市化学会副理事长，阜阳师范学院学术委员会委员，安徽省高校中青年学科带头人培养对象；阜阳师范学院学术技术带头人；校级教学名师；省级优秀教师；校级重点学科应用化学带头人。近五年来，主持省级科研项目8项；主持省级重大及重点教学研究项目2项；公开发表第一或者通讯作者的科研论文50余篇，其中SCI收录5篇；以第一作者出版学术专著6部；以第一获奖人获得省级奖2项；以第一发明人获得授权国家发明7项。

前 言

涂料是一种新型的高分子材料,具有均匀附着在基板材料表面而形成坚固无开裂的膜的特性。涂料被广泛运用到装饰、防护等领域,甚至作为军事上的一种重要材料被用于遮蔽红外线等,以免目标被发现。据记载,早在 2000 多年前,我国就有涂料的雏形出现,早期被称为油漆,用桐油调制。到了 20 世纪,科学技术的不断发展与工业的兴起,高分子材料以及有机溶剂的大规模工业化生产,给油漆的发展提供了莫大的空间,直到这时,才正式有了“涂料”这个名称。传统涂料使用有机物作为溶剂,在加工和生产过程中会释放出挥发性有机物(VOC),进而给环境带来污染。这些 VOC 还可能在有其他污染物存在的情况下,通过太阳光作用形成光化学烟雾,对人类健康及环境产生影响。甲醛是 VOC 的一种,具有特殊的气味。甲醛可以与蛋白质结合,对蛋白质造成不可逆的伤害,因此对人体具有强烈的刺激,长期生活在甲醛过量的环境中会产生如头痛、失眠、记忆力下降等危害,严重的还可能导致染色体突变,危害下一代。随着人们对生活环境要求的日益增高,环保涂料已经成为一个重要的问题。国家也发布了一些关于室内装修甲醛含量的标准,对环保涂料提出了更高的性能要求。通过对涂料里有害物质的研究,以抑制污染物排放挥发

为手段而开发出来的环保涂料不断问世。这样的环保涂料产品具有无污染、使用无危险等特点,替代传统有机溶剂涂料,已经成为环保涂料的主要发展趋势之一。

本书第1章阐述了环保功能涂料发展现状,第2章主要阐述光催化环保功能涂料,第3章着重阐述水性涂料,第4章讲述粉末涂料,第5章讲述功能涂料,第6章讲述绿色环保功能涂料发展过程及趋势。

本书是编著者根据多年从事环保涂料、光催化技术科研和教学经验,参考国内外该领域的众多科研论文及图书资料编写而成的。本书既具有较高的理论参考价值,又具有较为广泛的应用价值;它既可提供科研部门相关专业的科研人员作为学术研究参考,也可供高等院校相关专业的本科生和研究生作为教学用书或参考书。

由于编著者的学识水平所限,书中难免有错误或不当之处,还望读者给予批评指正! [本著作得到2016年度、2017年度阜阳市政府—阜阳师范学院横向合作科研项目(XDHX2016017, XDHX2016004, XDHX201737, XDHXPT201702),安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2018A0340),安徽省教学研究重大项目(2017jyxm0279),阜阳师范学院后续研究项目(2018HXXM08),环境污染物降解与监测安徽省重点实验室建设经费共同资助]

编著者:崔玉民,陶栋梁,殷榕灿

2018年4月于阜阳师范学院

目 录

CONTENTS

第1章 绪 论.....	1
§ 1.1 高固含量溶剂型涂料	2
§ 1.2 水基涂料	2
§ 1.3 粉末涂料	3
§ 1.4 液体无溶剂涂料	4
第2章 光催化环保功能涂料	10
§ 2.1 光催化环保功能涂料原理	12
§ 2.2 光催化材料在环保涂料领域中的应用	26
第3章 水性涂料	61
§ 3.1 水性涂料分类及其优缺点	63
§ 3.2 水性环氧涂料	66
§ 3.3 水性防腐涂料	71
§ 3.4 促进水性木器涂料	74
§ 3.5 水性聚氨酯涂料	78
§ 3.6 水性丙烯酸酯类涂料	87
§ 3.7 水性丙烯酸酯涂料改性	96

§ 3.8 水性醇酸树脂涂料 127

第4章 粉末涂料..... 139

§ 4.1 粉末涂料发展现状 139

§ 4.2 粉末涂料行业地位 140

§ 4.3 粉末涂料品种结构的变化 145

§ 4.4 热固性粉末涂料 149

§ 4.5 超细粉末涂料 157

§ 4.6 聚酯树脂基粉末涂料 162

第5章 功能涂料..... 173

§ 5.1 热功能涂料 173

§ 5.2 防污功能涂料 191

§ 5.3 防水功能涂料 196

§ 5.4 防火功能涂料 197

§ 5.5 防腐功能涂料 199

§ 5.6 耐磨功能涂料 201

§ 5.7 导电功能涂料 202

§ 5.8 其他功能涂料 205

§ 5.9 特种功能性涂料 212

第6章 绿色环保功能涂料发展过程及趋势..... 225

§ 6.1 油漆阶段 225

§ 6.2 涂料阶段 226

§ 6.3 环保涂料阶段 227

§ 6.4 油改水阶段 229

第 1 章

绪 论

众所周知,由于传统涂料对环境与人体健康有影响,所以现在人们都在想办法开发绿色涂料。所谓“绿色涂料”,是指节能、低污染的水性涂料、粉末涂料、高固体含量涂料(或称无溶剂涂料)和辐射固化涂料等。20 世纪 70 年代以前,几乎所有涂料都是溶剂型的。70 年代以来,由于溶剂的昂贵价格和降低 VOC(挥发性有机化合物)排放量的要求日益严格,越来越多的低有机溶剂含量和不含有有机溶剂的涂料得到了大发展。随着人类对自身健康和环保意识的不断增强,人们对绿色环保涂料的消费需求也日趋强烈。为此,国家发布了《室内装饰装修材料有害物质限量国家标准实施指南》等 10 项强制性国家标准,市场上停止销售不符合该标准的产品。其中一项就是 GB 18582—2001《室内装饰装修材料 内墙涂料中有害物质限量》,其技术要求包括:挥发性有机化合物(VOC) $\leq 200\text{g/L}$;游离甲醛 $\leq 0.1\text{g/kg}$;重金属:可溶性铅 $\leq 90\text{mg/kg}$ 、可溶性镉 $\leq 75\text{mg/kg}$ 、可溶性铬 $\leq 60\text{mg/kg}$ 、可溶性汞 $\leq 60\text{mg/kg}$ 等。这些强制性标准的出台无疑将推进绿色环保涂料成为涂料工业开发主流,同时绿色环保涂料将成为涂料生产企业实施可持续发展战略重要内容之一。时下,人们越来越多地使用绿色涂料,下面介绍几种目前开发较好的新型环保涂料^[1]。

§ 1.1 高固含量溶剂型涂料

传统溶剂型涂料为了满足其生产和应用的要求,使用了大量的有机溶剂,涂料成膜后,起码有 50% 以上的有机溶剂挥发到大气中,有的甚至超过了 80% 的溶剂含量,不仅浪费了大量的资源,而且造成了环境污染。更严重的是有机溶剂在日光和氧气的作用下会发生化学反应,生成的臭氧在较低浓度下,就会对人体产生不利影响。降低涂料 VOC 排放的一个重要途径就是开发“绿色”环保型涂料,如粉末涂料、水性涂料、高固体分涂料、UV 固化和电子束固化涂料等。高固含量溶剂型涂料是为了适应日益严格的环境保护要求从普通溶剂型涂料基础上发展起来的,其主要特点是在可利用原有的生产方法、涂料工艺的前提下,降低有机溶剂用量,从而提高固体组分。这类涂料是 20 世纪 80 年代初以来以美国为中心开发的。通常的低固含量溶剂型涂料固体含量为 30% ~ 50%,而高固含量溶剂型(HSSC)要求固体达到 65% ~ 85%,从而满足日益严格的 VOC 限制。在配方过程中,利用一些不在 VOC 之列的溶剂作为稀释剂是一种对严格的 VOC 限制的变通,如丙酮等。很少量的丙酮即能显著地降低黏度,但由于丙酮挥发太快,会造成潜在的火灾和爆炸的危险,需要加以严格控制^[2]。

§ 1.2 水基涂料

水有别于绝大多数有机溶剂的特点在于其无毒无臭和不燃,将水引

进到涂料中,不仅可以降低涂料的成本和施工中由于有机溶剂存在而导致的火灾,也大大降低了 VOC。因此,水基涂料从其开始出现起就得到了长足的进步和发展。中国环境标志认证委员会颁布了 HJ 2537—2014《环境标志产品技术要求 水性涂料》,其中规定:产品中的挥发性有机物含量应小于 250g/L;产品生产过程中,不得人为添加含有重金属的化合物,重金属总含量应小于 500mg/kg(以铅计);产品生产过程中不得人为添加甲醛和聚合物,含量应小于 500mg/kg。事实上,现在水基涂料使用量已占有所有涂料的一半左右。水基涂料主要有水溶性、水分散性和乳胶漆性三种类型。作为理想的绿色涂料,它在性能方面具备干燥速度快、附着力强、韧性高、粘结力好、防锈等优点^[3]。广泛适用于家庭装修的各个空间。

§ 1.3 粉末涂料

粉末涂料是一种新型的不含溶剂 100% 固体粉末状涂料。具有无溶剂、无污染、可回收、环保、节省能源和资源、减轻劳动强度和涂膜机械强度高特点。粉末涂料是与一般涂料完全不同的形态,它是以微细粉末的状态存在的。由于不使用溶剂,所以称为粉末涂料。粉末涂料的主要特点有^[4]无害、高效率、节省资源和环保。粉末涂料有两大类:热塑性粉末涂料和热固性粉末涂料。热塑性粉末涂料是由热塑性树脂、颜料、填料、增塑剂和稳定剂等成分组成的。热塑性粉末涂料包括聚乙烯、聚丙烯、聚酯、聚氯乙烯、氯化聚醚、聚酰胺系、纤维素系、聚酯系。热固性粉末涂料是由热固性树脂、固化剂、颜料、填料和助剂等组成。热固性粉末涂料包括环氧树脂系、聚酯系、丙烯酸树脂系。缺点:边角上粉不均一、固化

后涂膜缺陷难掩盖、固化条件高。粉末涂料产品是不含毒性、不含溶剂和不含挥发有毒性的物质,故无中毒、无火灾、无“三废”的排放等公害的问题,完全符合国家环保法的要求;原材料利用率高,一些知名品牌的粉末供应商生产的粉末,其过喷的粉末可回收利用,最高的利用率甚至能达到99%以上;被涂物前处理后,一次性施工,无须底涂,即可得到足够厚度的涂膜,易实现自动化操作,生产效率高,可降低成本;涂层致密、附着力、抗冲击强度和韧性均好,边角覆盖率高,具有优良的耐化学药品腐蚀性能和电气绝缘性能;粉末涂料存贮、运输安全和方便。

§ 1.4 液体无溶剂涂料

不含有机溶剂的液体无溶剂涂料有双液型、能量束固化型等。液体无溶剂涂料的最新发展动向是开发单液型,且可用普通刷漆、喷漆工艺施工的液体无溶剂涂料。无溶剂环氧防腐涂料主要分为两类^[5,6]:一类是以采用中高相对分子质量的固体环氧树脂制成的固态粉末状的粉末涂料;另一类是用反应性活性稀释剂替代溶剂的液态无溶剂环氧涂料。前者的生产、施工和固化与常规溶剂型涂料不同,无溶剂环氧防腐涂料主要是指后者,其理论固体含量达100%,常温固化检测值接近100%,采用GB/T1725测得固体含量也在95%以上。无溶剂液态环氧树脂涂料是一种不含挥发性有机溶剂的环保型涂料。施工时可采用喷涂、刷涂或辊涂。由于不含溶剂,避免了溶剂挥发而造成的火灾危险、溶剂中毒以及污染环境大气的危害,同时也避免了因溶剂挥发而造成的漆膜弊端。实现液态无溶剂环氧防腐的途径是采用反应性活性稀释剂代替挥发性有机溶剂。活性稀释剂具有环氧基,能参与环氧树脂的固化反应,同时还起着降

低涂料黏度的作用。由于活性稀释剂参与反应而避免了溶剂的挥发实现涂料的无溶剂化。用于环氧树脂涂料的活性稀释剂主要有单缩水、双缩水和三缩水几类。

无论从环保还是从安全考虑,发展环保型环氧防腐涂料应是时代发展的要求。高固体分环氧防腐涂料只是一种过渡环保产品。随着无溶剂环氧防腐涂料技术的日益完善,必将逐步取代高固体分环氧防腐涂料。因此无溶剂型环氧防腐涂料和水性环氧防腐涂料应是具有实际意义的环保安全型产品。从目前这两大类涂料存在的问题看,无溶剂型环氧涂料除施工不方便外,其他性能均比水性环氧涂料要好一些。涂料的研究和发展方向越来越明确,就是寻求 VOC 不断降低直至为零的涂料,而且其使用范围要尽可能宽、使用性能优越、设备投资适当等。因而水基涂料、粉末涂料、无溶剂涂料等可能成为将来涂料发展的主要方向。

绿色环保建筑涂料的可持续发展。根据我国建筑业规划和政策,十三五期间我国建筑涂料的应用将不再仅仅体现在简单的装饰防护上,而是会更加凸显出功能性,因此,建筑涂料的发展也需打破现有格局,提升自身品质以顺应时代发展潮流。因此,涂料企业若要开拓建筑涂料在绿色建筑中的应用,应当从以下方面对建筑涂料进行提升。一是需要提高建筑涂料性能,建筑涂料的环保性已经成为市场发展的重要需求。二是应实现建筑涂料功能多样化,建筑节能成为建筑业发展的主要趋势,这就要求建筑涂料具备保温隔热功能,此外,随着消费者越来越关注建筑材料的安全性能,建筑涂料防火功能成为市场需求。三是需实现建筑涂料装饰艺术化,随着人们生活水平的提高,消费者追求时尚、个性、多样的装修风格,从而对建筑涂料的装饰性能提出了更高的要求。四是还需降低建筑涂料 VOC 的排放量。低碳环保风席卷全球,建筑涂料低 VOC 是发展的主流^[7,8]。

从企业的角度理解建筑涂料的可持续发展应该是,使建筑涂料的生产—分配—流通—消费—生产这一循环能够周而复始地进行下去。为了实现这一点,就要求有可持续的生产、优化公平的分配、顺畅快捷的流通和文明的消费,并且要有持续的要素投入。但实现这一循环的必要条件是其所生产的产品是绿色和环保的,因为只有对环境友好的涂料产品,才能具有旺盛的生命力,才能使企业实现可持续发展。因此,开发“绿色环保涂料”是21世纪涂料企业生存发展的前提,具有非常重要的意义,具体表现在以下方面^[9,10]。

减少环境污染,给子孙后代留下一个洁净的空间。目前,大量使用的建筑涂料仍是一个重要的污染释放源,因为,涂料在生产和使用过程中的污染排放不仅会对大气和环境造成破坏,同时,还直接影响着人们的身体健康。任何企业的市场营销活动都是以消费者需求为中心的,随着环境污染的日益严重,环保意识在人们心目中的地位逐步提高,人们在选择商品时把环境指标当作是一个非常重要的因素加以考虑。对涂料产品而言,工厂生产出来的只能算半成品,与其实现最终用途的装饰保护作用的形态之间还存在一个使用过程评价这一特殊的互动环节。因此,涂料生产企业必须迎合消费者的这种购买心理,努力生产“绿色环保涂料”,满足消费者的需求,这样,企业才能最终赢得消费者,提高企业的知名度,在市场竞争中处于优势。

抵制绿色贸易壁垒的影响,促进产品的出口创汇。随着国际上环境保护意识的增强,对国际贸易提出了新的机遇和挑战,各国政府为了实现环保目标以及为了鼓励出口,限制进口,增大国际贸易顺差,采取了多种贸易限制措施。如征收环境进口附加税、环境费,推行国际环保标准等等。这对我国产品的出口创汇将产生深远的影响。因此“绿色贸易壁垒”已成为我国贸易领域难以摆脱的障碍。因此,我们的涂料企业必须

更多地生产“绿色环保涂料”,盯住国际标准,紧跟世界潮流,为我国外贸出口开拓更多、更广阔的绿色市场,实行“绿色市场营销”,努力克服绿色贸易保护障碍,争取更多的外汇。值得注意的是,生产绿色环保涂料产品已为许多企业带来了丰厚的利润,特别是一些拥有先进的涂料生产技术、资金雄厚的大企业,已在这方面走在了前面。生产绿色环保涂料要求企业在技术和设备上的投入,对任何一个企业来说都是一笔不小的费用。因此,从某种意义上来说,激烈的市场竞争已有意无意地利用了绿色技术来淘汰一部分落后原始的小企业和正待建设的小企业,这是市场经济的法则,是企业的可持续发展的必修课^[11,12]。

尽管人们对绿色环保涂料的呼声越来越高,企业也日益认识到要采取主动,积极适应这一发展趋势。但如何行动,或者说如何做到既满足环保要求,又不致增加过高的投资,保证企业的利润和良性发展仍是一个值得研究的课题。由于真正意义上的绿色环保涂料是从事制造、使用、废弃整个过程,都与生态环境相协调,那么绿色环保涂料的设计就不能局限于“末端治理”型的狭义的环境保护,检验产品是否绿色环保也不仅仅是控制涂料的 VOC 那么简单和单纯,而是在产品的整个生命周期中都贯彻环保意识,实现生命周期成本总和最小化。

因此,生产绿色环保涂料应该是采用清洁生产工艺、使用可回收利用的包装以及绿色营销手段等。

生产绿色环保涂料除了要具有以上的工艺和技术外,还与企业的经营管理、政府的政策法规、产品的技术创新、教育培训以及公众参与和监督有着紧密的联系。因为企业的经营管理是生产绿色环保涂料的体现主体,政府的政策法规是生产绿色环保涂料的调控手段,产品的技术创新是生产绿色环保涂料的强大推动力,教育培训和公众参与是生产绿色环保涂料的保障。因此,要确保企业有动力和能力以平和销售绿色环保涂料

产品,还要求政府、行业协会、企业自身、公众等各方采取相应的措施,如宏观上,国家要健全各种规章制度,利用经济手段限制污染产品的生产,鼓励绿色环保涂料产品的开发。建立良好的信息传递机制,促进企业之间的协调竞争。可以通过发展科技咨询中介和服务中介。解决企业在研发绿色产品过程中的信息短缺问题。同时,从博弈论的角度看,建立企业间的协调的竞争秩序,在竞争中合作,合作中竞争,可以避免在目前绿色产品和技术尚不完善的前提下,产生低水平重复和资源的浪费,实现企业间的双赢^[13]。

实行环境标志,公布权威的认证机构,引导消费者购买“绿色涂料产品”。

环境标志通过标志图形、说明标签等形式向消费者指出标志产品与非标志产品行为的判别及标志产品对环境保护的作用;公布权威的认证机构是为了在源头上杜绝假冒“绿色涂料产品”之名坑害消费者的产品在市场上流通。加大科技创新,努力研发绿色涂料产品和绿色技术。目前市场上之所以还有那么多污染的产品在生产和应用,其主要原因是我们的科技水平有限,开发“绿色涂料产品”会导致成本的大幅度提高,所以,必须大力提高科技创新水平。建筑涂料的可持续发展是全面贯彻实施可持续发展战略的一个组成部分,是建筑涂料的发展方向。正确理解和认识绿色环保涂料与可持续发展之间的关系和相互促进机制,对提高我国的涂料生产水平和人们的生活质量有着重要的意义^[14]。

参考文献

[1]朱俊. 环保涂料优势凸显撬动居室家装市场绿动未来[J]. 环球聚氨酯,2016(11):76-82.

[2]关惠生. 助推环保涂料新突破——“金王”牌采暖散热器用环氧聚酯型粉末涂料通过住建部科技成果评估[J]. 中国建筑金属结构,2012

(9):25-26.

[3]徐锐. 聚合物纳米水分散体及塑料环保涂料获基金立项[J]. 中国粉体工业,2011(2):55-55.

[4]刘永庆. 甲壳质-低碳环保涂料印花黏合[J]. 网印工业,2011(2):39-41.

[5]龙斌. 我国独创的天然长效防腐涂料在陕西研发成功[J]. 化工新型材,2010(12):74-75.

[6]刘道春. 绿色环保涂料的种类与趋势[J]. 住宅科技,2011(8):47.

[7]廖文波,魏争,蓝仁华. 绿色环保涂料的发展方向[J]. 广东化工,2009(1):52-55.

[8]司琼,董发勤. 电磁屏蔽涂料:生态涂料新贵[J]. 新材料产业,2010(12):53-55.

[9]张强,朱海龙,程虹. 绿色环保涂料的特性与应用[J]. 化工技术与开发,2015,44(12):32-34.

[10]阿地里江. 绿色涂料的现状与发展趋势[J]. 企业导报,2011(14):100-101.

[11]介江斌,刘艳华. 乳胶漆中 VOC 含量与室内健康[J]. 中国涂料,2004,22(1):22-34.

[12]王贤明,王华进,胡静,等. 环保型防火涂料发展现状[J]. 涂料工业,2002(12):48-49.

[13]肖新颜,夏正斌,陈焕钦,等. 环境友好涂料的研究新进展[J]. 化工学报,2003,54(4):531-537.

[14]王福才. 水性涂料在重卡驾驶室涂装工艺中的应用与对策[J]. 涂料技术与文摘,2014,35(5):25-31.