

# 水溶性高分子涂料的发展

金凤有 刘利军

(绥化学院化学与制药工程系 黑龙江绥化 152061)

**摘要:**水性涂料是以水溶性树脂或不同类型的分散树脂为基料的涂料。在特定的历史条件下,水性涂料不仅制造过程不使用溶剂、施工过程不排放有机溶剂而且完全符合国际流行的“四E”原则,因而水性涂料的发展,呈现了极为良好的前景,水溶性高分子化合物的发展很快,现已具有一定的生产规模,最近,已形成水溶性高分子化合物工业。

**关键词:**水溶性;高分子;水性涂料

**中图分类号:** TQ63 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-8490(2007)01-0183-03

进入21世纪,环境保护愈来愈受到世人的关注。溶剂型涂料含有大量的挥发性有机溶剂(VOC),在使用过程中排入大气,不仅破坏环境,危害人们健康,同时也浪费资源,浪费能源。因而各国都以法规的形式限制VOC的排放,如美国的66法规、1990年的“联邦空气净化法”、1994年的“欧盟指令”,我国政府也于1989年12月颁布了环境保护法以及最近我国的“绿色”标志颁发规定等,这些都是在限制VOC的排放。所以不排放VOC或排放量严格限制在规定的涂料可称为“环保涂料”,市场也称为“绿色涂料”。目前,一般将水性涂料、粉末涂料、高固体分子涂料及辐射固化涂料称为环保涂料。

## 一、水溶性高分子涂料的形成

水溶性高分子化合物又称水溶性树脂或水溶性聚合物,是一种亲水性的高分子材料,在水中能溶解或溶胀而形成溶液或分散液。水性涂料是以水溶性树脂或不同类型的分散树脂为基料的涂料,因而也常称为水基涂料。水性涂料的基本组成为不同形式的水性树脂、颜料及填料和有关助剂。在施工应用过程中以水做稀释剂。

水溶性高分子可以分为天然水溶性高分子,半合成水溶性高分子和合成水溶性高分子三大类。

天然水溶性高分子以植物或动物为原料,通过物理过程或

物理化学的方法提取而得。这类产品最常见的有淀粉类、海藻类、植物胶、动物胶和微生物胶质等。藻蛋白酸钠、阿拉伯胶、胍胶、骨胶、明胶、干酪素、黄耆胶等都是这类天然化合物的代表。人类使用这类化合物已有上千年的历史。

半合成水溶性高分子由天然物质经化学改性而得。改性纤维素和改性淀粉是主要的两大类。常见的品种有:羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、磷酸酯淀粉、氧化淀粉、羧甲基淀粉、双醛淀粉等。这类半天然化合物兼有天然化合物和合成化合物的优点,因而具有广泛的应用市场,产量很大。但是在国外,这类产品发展速度已有所减慢。在我国近年来这类产品发展速度极快。

合成类水溶性高分子有聚合类和缩合类两种。聚合类产物有聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚氧化乙烯、聚乙二醇、聚马来酸酐、聚乙烯吡咯烷酮等,缩合类产物有水溶性环氧树脂、酚醛树脂、氨基树脂、醇酸树脂、聚氨酯树脂等。合成水溶性高分子不管在国内还是国外,都是发展最快的品种。尽管它的历史只有几十年,却已经具有相当大的生产规模。更值得强调的是它的品种、数量远远超过天然和半合成物。

水溶性高分子的亲水性,来自于其分子中含有的亲水基团。最常见的亲水基团是羧基、羟基、酰胺基、胺基、醚基等。这些基团不但使高分子具有亲水性,而且使它具有许多宝贵的性能,如粘合性、成膜性、润滑性、成胶性、螯合性、分散性、絮凝

\* [收稿日期] 2006-12-01

\*\* [作者简介] 金凤有(1959—),男,黑龙江呼兰人,绥化学院化学与制药工程系教授。

性、减磨性、增稠性等。水溶性高分子的分子量可以控制,高到数千万,低到几百。其亲水基团的强弱和数量可以按要求加以调节,亲水基团等活性官能团还可以进行再反应,生成具有新官能团的化合物。上面三种性能使水溶性高分子具有多种多样的品种和宝贵性能,获得越来越广泛的应用。它被称为功能高分子,属于专用化学品的范畴。

随着国际范围内的能源紧张和环境保护法进一步完善,VOC排放将进一步受到限制。例如,北美实施了VOC排放总量的限制,并制订了对待特定溶剂(如二甲苯、甲苯、甲基异丁基酮、甲乙酮)停止使用的消减计划。在这样一个特定的历史条件下,水性涂料不仅制造过程不能使用溶剂、施工过程不排放有机溶剂,而且要完全符合国际流行的“四E”(经济、环保、高效、性能卓越)原则,因而,水性涂料的发展呈现了良好的前景。水溶性高分子化合物的发展很快,现已具有一定的生产规模。最近,已形成了水溶性高分子涂料工业。

## 二、水溶性高分子涂料的发展过程

涂料工业属于近代工业,但涂料本身却有着悠久的历史。中国是世界上使用天然树脂作为成膜物质的涂料——大漆最早的国家,这从河北蒿城县台西村商代(约公元前17世纪至公元前11世纪)遗址中发现的一些漆器残片可以证实。

最简单的水性涂料是石灰乳液,大约在100年前就曾有人计划向其中加乳白亚麻仁油进行改良,这恐怕就是最早的乳胶漆。这种涂料直到现在还在使用,而在1952年前后,某些文献就把它称之为乳液涂料。

从20世纪30年代中期开始,在德国以聚乙烯醇为保护胶体的聚醋酸乙烯酯乳液已被作为涂料颜料加以使用。由于战争带来的油料紧张,而使这种新涂料的用量迅速增长。

战后,在乙炔工业发展较早的加拿大,也首先发展了这种涂料,主要在建筑方面试用。而随着乳液的颜料混合性和施工性的改良,很快得到了正式使用。

第二次大战中,美国合成橡胶生产大量过剩,不得不考虑多余设备的利用问题。研究结果发现,苯乙烯60%—67%,丁二烯40%—33%的乳液适用于涂料。从1945年开始,这种产品的产量急剧增长,可是丁苯乳胶漆由于耐候性不太好,因此其用途一般限于室内。聚醋酸乙烯酯涂料在美国开始生产要比丁苯乳胶漆来的晚一些,然而随着乳液价格的降低,需求量的迅速增长。以聚醋酸乙烯酯作为基料使用时必须进行增塑,但由于增塑剂有蒸发、迁移等缺点,所以在1953—1954年前后,醋酸乙烯酯共聚物乳液也开始使用。起初是与大约15%的顺丁烯二酸二丁酯或反丁烯二酸二丁酯的共聚物为主。醋酸乙烯酯与丙烯酸酯的共聚物,在二次大战中德国已经有所研究,并看

到了它的优越性,可是由于丙烯酸酯价格昂贵、产量有限,故实际上基本没有应用。纯丙烯酸乳液,从20世纪50年代开始,在欧洲和美国就已有销售,最早的商品是Bohm&Hass公司的BhqplexAc33,但同样由于价格昂贵,其产量没有太大增长。

进入60年代,在所发展的乳状液中,突出的是醋酸乙烯酯——乙烯,醋酸乙烯酯与高级脂肪酸乙烯共聚物有所发展,产量也有所增加。

70年代以来,由于环境保护法的强化、限制有机溶剂及有害物质的排放,而使油漆的使用受到多方限制。制造油漆的原料75%来自石油化工,由于西方工业国家的经济危机和第三世界国家调整石油价格所致,在世界范围内,普遍要求节约能源和节约资源。基于上述原因,水性涂料,特别是乳胶漆,作为代替油产品越来越引起人们的重视。一些先进国家正以惊人的速度发展这一产业,当时在美国已占商业销售涂料总金额的60%;在西德占涂料总产量的39.2%,美国占33%。近10多年来乳胶漆的年消费量仍以8%~9%的速度增长。作为乳胶漆基料的乳液合成技术飞速发展。但合成的新型乳液,从本质上讲,属于非交联型,因而难以根除体系固有的缺陷。因而又开发了交联乳液,所谓交联乳液即是在乳液聚合中向大分子链引入可实现交联反应的功能团。以使涂料在施工干燥成膜过程中,发生化学反应而形成高度交联的三维网状结构,从而得到满足工业涂料所需的各种性能的产品。

另外胶乳型互穿网络聚合物(LIPN)的出现为乳胶漆的开发展现了美好的前景。所谓LIPN是多步乳液聚合方法合成的一种亚微观聚合物的胶乳复合物。LIPN的胶粒一般也具有核/壳结构或层状结构,所不同的是网络自身尚有一定程度的交联,且核/壳层间聚合物链可在相当范围内互相贯穿。这样使其在许多方面表现出优异的性能,如成膜性、流变性、玻璃转变范围等,因而广泛地用于制造特种涂料,特别是消噪减振阻尼涂料。

70—80年代作为当代水性涂料的代表——乳胶漆得到了一定的发展,但推广应用却进入了低谷。乳胶漆要和风行全国的106内墙涂料进行价格竞争,其结果身败名裂,甚至被相当部分的建筑商和装饰业所否定。风行一时的瓷砖又把外墙乳胶漆的市场夺去了大半。

90年代中期以日本立邦为首的多国大型涂料公司进入我国市场,真正揭开了现代水性建筑涂料新篇章。

## 三、水溶性高分子涂料的发展趋势

(一)水溶性高分子涂料向高能低污染化结合方向发展。

水型涂料发展的前期阶段,强调的是实现水性化、分散体系的稳定与施工问题等,对于涂膜性能未能全面达到或超过同

类溶剂性涂料。而偏重于适应环保法规要求,牺牲了个别性能。但从20世纪80年代中、后期开始,国外强调低污染化和达到高性能的两个目标结合研究。如超耐久性的溶剂型氟涂料问世不久,日本几大涂料公司就开始水型氟树脂涂料的研究,到90年代已有正式水性氟涂料品种推向市场。开展涂料新品种研究开发,即不能再走“先污染,后治理”的老路,也不能犯“重环保、轻性能”的错误。近10年来,高装饰、超耐久性、多功能的水性涂料品种在国外层出不穷。如超耐候性的水乳化氟硅外墙涂料;防锈时间在20年以上的水性高锌量涂料;空调换热片用亲水、耐水的特种水乳化涂料;高装饰型轿车涂料水性化已达100%等。例子很多,不胜枚举。国内关于限制涂料VOC的法规虽然出台较晚,但也开始考虑把水性化和高性能两个目标结合起来研究发展。

## (二) 水溶性高分子涂料向健康型涂料方向发展。

以往在讲水性涂料优点时总是强调以水为介质,有的文章甚至说是“绿色涂料”,这是在误导不明真相的消费者。水性涂料中真的无VOC、无HAP?回答是否定的。不管是水乳液型,还是水稀释性分散体,由于使用助溶剂、共溶剂、成膜助剂等,都有VOC问题。

同时也要看到,只有水性涂料最具有潜力逼近零VOC标准。现代合成与分散技术不断更新,自乳化分散技术正在不断向完全不用助溶剂目标接近,少用或不用成膜助剂乳液也在推广与改进之中。2000年德国颁布的水性内墙涂料蓝天使环境标志RALUZ102-2000规定VOC含量1.05g/L,相当于有机

溶剂含量0.07%。这已离零VOC标准不远。国内涂料市场上有时也有零VOC内墙水性涂料产品宣传,至少说明国内涂料界在往这个方向努力。尽管整个水性涂料达到零VOC标准的历程还很远、很坎坷,但水性涂料是达到这个目标最有希望的一类品种。

水性涂料不仅要强调降低VOC与HAP值,同时要具备改善环境卫生的功能,如引进纳米等新材料,赋予防毒、灭菌、发生阴离子、净化空气的功能,这是国外内墙装修用的水性涂料的发展方向,国内也有类似的品种在宣传推广。尤其是现代人日益重视健康与珍爱生命,向健康型涂料方向发展是必须得到重视的。

近年,人们把水性高分子作为精细化工的骨干产品之一,越来越受到人们的重视。它的应用范围几乎涉及到人所能涉及的任何领域。水溶性高分子与其它精细化工产品一样,是一类设备投资低、技术密集度高的产品。它的生产规模不象石油化工那样大型化。这是因为,这类产品大多作为添加剂使用,使用量一般都在百分之几,甚至百万分之几,同时,这类产品一般都要针对不同的用途,提供不同的牌号,形成一系列产品,以满足客户的不同要求。所以,单系列生产装置的能力不宜过大,以利改换牌号。但是,水溶性高分子生产的规模也不宜过小,每个品种都有一定的经济规模,目前世界上一般的规模在几千吨甚至几万吨/年不等,视品种而异。

[责任编辑 郑丽娟]