



# 無機聚合塗料之發展及應用

黃志弘／國立臺北科技大學建築系 教授

吳家和／國立臺北科技大學資源工程研究所 研究生

鄭大偉／國立臺北科技大學資源工程研究所 特聘教授

隨著環保意識逐漸抬頭，不同國家或地區相繼制定出塗料產品的認證標準，限制有機塗料之應用範圍與生產，進而促進無機塗料的發展。本文就無機聚合塗料的功能性，包含防火性、防水性、防腐蝕性、抗微生物腐蝕性、修補性、隔熱性、被動輻射散熱性、黏著力來源，顯示無機塗料材料巨大的性能潛力，並對其目前存在的問題做一整體性的回顧。並期望未來有更多相關研究可使無機聚合塗料邁向商品化。

## 前言

市售常見的塗料，在生產及使用上會添加大量的溶劑、顏料和助劑等有機化合物，短時間內可能造成人體危害<sup>[1,2]</sup>，而有些經長期的排釋放，逐漸地汙染環境<sup>[3]</sup>；甚至造成揮發性有機物逸散，造成人體健康威脅。由於在生產合成過程中使用大量的資源，例如生產合成樹脂會消耗煤和石油，同時排放大量CO<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>等<sup>[4]</sup>。隨著環保意識逐漸抬頭，「永續發展」、「健康環境」成為人類發展總目標的情況下，不同國家或地區也相繼制定出塗料產品的認證標準，限制有機塗料之應用範圍與生產，進而促進無機塗料的發展。

無機聚合材料係一種新興之環保材料，歸因於其良好的物理性質、原料取得容易、低碳排放、製程不需高溫燒結；物理性質如低密度<sup>[5,6]</sup>、耐火及絕熱特性<sup>[7]</sup>、抗腐蝕性<sup>[8]</sup>、耐久性<sup>[9]</sup>等；無機聚合材料原料多為工業副產品<sup>[11-13]</sup>，且在常溫即可形成無機聚合結構<sup>[10]</sup>，相較於其他須特定條件才可生成之材料如波特蘭水泥，無機聚合材料能耗低且環保<sup>[14,23]</sup>。無機聚合材料的應用範圍廣泛，從磚<sup>[15,16]</sup>、陶瓷<sup>[17,18]</sup>、混凝土<sup>[19]</sup>至複合材料<sup>[20-23]</sup>皆有所發展，其中，也涉及到本文所提的塗料產業。本篇將介紹無機聚合塗料的發展、功能性、黏著力來源以及目前存在的問題。

## 無機聚合塗料的功能性

由於無機聚合材料本身的優越性能，已有諸多實例將無機聚合技術應用於塗料領域中。根據 Scopus 網站統計，從 2011 迄至 2020 年，共計 190 篇與無機聚合塗料相關之文獻，其中又以防火方面研究數量最多，黏著性次之。彙整前人文獻可知，無機聚合塗料多使用工業副產品（如燃煤飛灰及高爐爐石粉）<sup>[24-26]</sup>以及變高嶺土<sup>[27-30]</sup>，其原料容易取得、成本低廉且環保、製造工藝簡單，如 Lv 等人以固態矽酸鈉和變高嶺土進行調配得一乾燥塗料粉末，該粉末與水混拌即可製成塗料；其與波特蘭水泥<sup>[25,26,30]</sup>、金屬<sup>[32-36]</sup>、木質<sup>[37]</sup>等基材間皆具有良好的黏著力，其中又以矽酸鹽類材料具有最佳的化學結合性能。無機聚合塗料除裝飾和基本的保護作用外，根據需求還可開發出不同的功能性，大致可分為防火性<sup>[24,31,40]</sup>、防水性<sup>[41,43]</sup>、防腐蝕性<sup>[25,27]</sup>、抗微生物腐蝕性<sup>[26,42]</sup>、修補性<sup>[29,30,39]</sup>、隔熱性<sup>[32,33,38]</sup>、被動輻射散熱性及其他功能等。

## 防火性

防火塗料為廣泛使用的性質之一，其作用是塗覆於可燃基材上，除了與普通塗料相同的裝飾和表面保護作用外，當遇到火焰或者熱輻射時，防火塗料能夠迅速發

生物理、化學變化而隔絕熱量，阻止火焰蔓延，達到一定程度的阻燃作用；另外當塗覆於鋼鐵等金屬構件或者混凝土等非金屬構件表面時，除具防銹、耐酸鹼、耐鹽霧和防腐蝕等作用外，當遇火時能夠隔絕熱量，降低構件表面溫度而使構件具有防火作用。

Wang 等人<sup>[40]</sup>將粉末型  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  和  $\text{KOH}$  與聚二甲基矽氧烷 (PDMS) 混拌以製備無機聚合塗料；由於無機聚合結構具有良好的熱穩定性及耐燃性，改善 PDMS 易燃之特性；而 PDMS 具有良好的彈性、分散性及化學穩定性，改善無機聚合結構强度高而脆之特性，可吸收更多來自燃燒過程中的熱應力，且提升  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  之含量會使塗層緻密且光滑。

Wang 和 Zhao<sup>[24]</sup>以鉀系鹼性溶液分別與漂珠和爐石粉進行混拌，並採用溶膠-凝膠法製備二種阻燃塗料。實驗結果顯示，在燃燒過程中，其阻燃效果主要源於 C-S-H 鍵結脫氫產生  $\text{H}_2\text{O}$ ，且在塗層表面生成緻密且連續的焦炭，其具有隔絕熱量及抑制揮發物的形成和逸出。

Watolla 等人<sup>[31]</sup>以變高嶺土、矽灰、氧化鋁及鈉系鹼性溶液製備發泡型的鋼板防火塗料。根據實驗結果顯示，塗料在固化過程中會部分發泡，其發泡性能來自於矽灰在鹼性環境中反應釋放之氫氣；在防火性測試中，厚度僅 6 mm 的塗層可將鋼板基材背部達  $500^\circ\text{C}$

的時間延遲 30 分鐘以上，歸因於該塗層具有玻璃發泡陶瓷之特性。

Wang 和 Zhao<sup>[45]</sup>以矽灰、鉀系鹼性溶液及膨脹型石墨製備防火塗料。根據實驗結果顯示，膨脹型石墨與無機聚合結構可共同達到阻燃的效果，歸因於燃燒時，膨脹型石墨可膨脹形成具有大量層狀結構的保護層；而無機聚合結構焦化形成的玻璃/陶瓷緻密結構，也具有一定的保護效果。

### 防水性

在長期處於水中或受到水作用的環境下，塗料的防水和耐水性能必然十分重要。無機防水塗料能有效抑制濕氣進入，主要透過塗層本身的疏水性來防止水分穿透。

郭文毅等人<sup>[43]</sup>之專利—含疏水性粉體之營建工程材料之改質技術，透過改質營建剩餘土石方與水攪拌後經一陽離子界面活性劑及一表面改性劑改質後，經去除水分及研磨處理而製成含疏水性粉體。

Liu 等人<sup>[41]</sup>以變高嶺土、鈉系鹼性溶液及石英砂製備無機聚合砂漿，塗裝於鐵片表面，再塗裝長鏈甲基-氫矽氧烷 (PMHS) 於表面並以  $120^\circ\text{C}$  固化，最終形成有機矽奈米絲結構 (Silicone Nanofilaments) 之防水塗層。由於無機聚合砂漿本身的多孔結構，當中尚留有鹼性溶液。如圖 1 所示，每個孔隙的末端如同反應槽。當

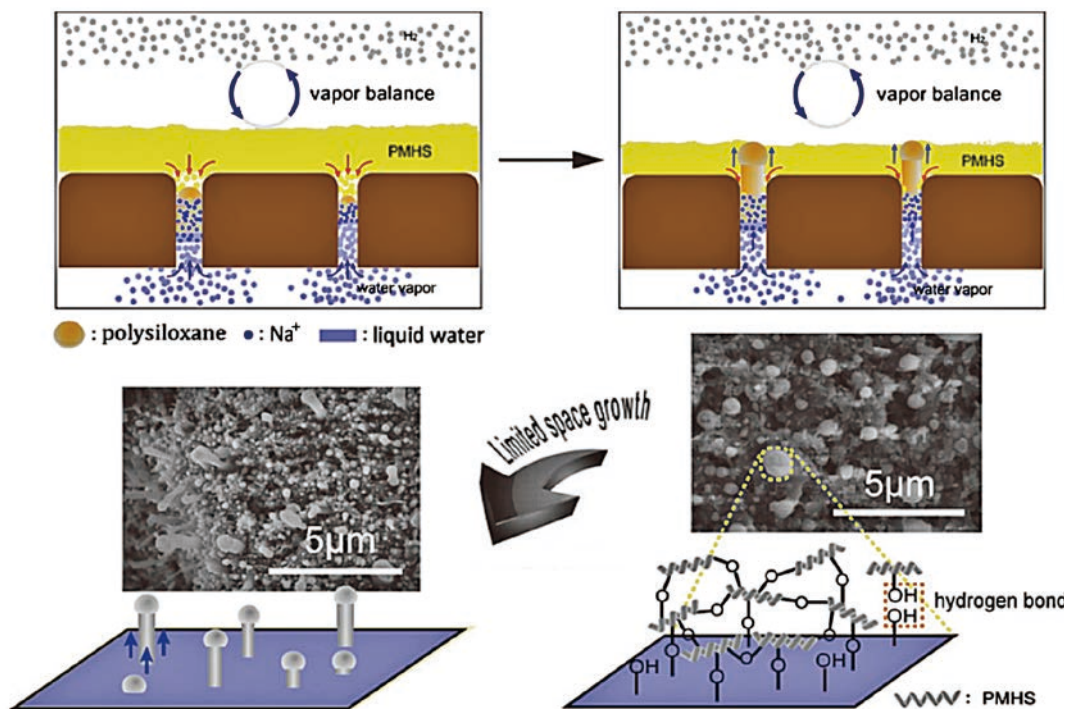


圖 1 無機聚合砂漿表面形成有機矽奈米絲結構之機制示意圖<sup>[41]</sup>

PMHS 塗裝於無機聚合砂漿表面時，少量的 PMHS 可與孔隙中的鹼性溶液產生水解聚合反應。隨著水解產物 (PMHSO) 增加，PMHSO 重新聚合並沉澱，形成有機矽奈米絲的成核點。當塗層保持在 120°C 的密閉環境中，水分會快速從無機聚合砂漿內部釋放，使密閉環境達飽和狀態。此時，在氣液平衡下，表層擴散的水氣將凝結使孔隙中的水氣可繼續釋放，使 PMHS 進行更多的水解聚合反應。在蒸氣壓和毛細作用下，以成核點向外生長許多奈米結構的有機矽，最終形成具有防水性的有機矽奈米絲結構。根據實驗結果顯示，該塗層具有約 161° 的接觸角和 2° 的滾動角的超疏水性。

### 防金屬腐蝕性

在工業發達國家，腐蝕造成的直接經濟損失外，因腐蝕而造成的停車、效率降低、成本增高、生產過程中能源的惡性損耗、產品品質的降低以及人身安全事故、資源和能源的過度消耗等的間接損失則更為巨大。金屬的防腐蝕方法很多，如改變金屬本身、電鍍、暫時封存等。但從技術和便利等方面考慮仍以塗料塗裝最為經濟、可靠和易於翻新維修。塗料主要透過形成低孔隙率之緻密保護層及利用電化學法達到防止金屬腐蝕之效果。

UUGEI 什億科技有限公司<sup>[46]</sup>研發出 U&U900 金屬防腐披覆，以爐石粉、燃煤飛灰及鉀系鹼性溶液製成塗料，適合沿海地區、溫泉區、工業區等受到鹽硫化物、酸、鹼性環境或工業環境。

Li 等人<sup>[47]</sup>以變高嶺土、鈉系鹼性溶液及鋅粉製備水性無機富鋅塗料，作為鋼鐵基材的保護塗料。根據實驗結果顯示，含有 55 wt% 的球形鋅粉和 25 wt% 的層狀鋅粉之塗層具有良好的防金屬腐蝕性，其歸因於鋅及鐵之間的氧化電位差，形成陰極保護；層狀結構也提供一定的阻隔作用。

Aguirre-Guerrero 等人<sup>[25]</sup>以鋼筋混凝土為基材，以變高嶺土及燃煤飛灰各別與波特蘭水泥粉製成防腐蝕砂漿塗料。根據實驗結果顯示，塗裝塗料之基材皆有較低的氯離子滲透性、較高的電阻率；在耐濕冷熱循環試驗中，變高嶺土基無機聚合塗料有較佳的耐候性，歸因於變高嶺土低孔隙率。

Zhang 等人<sup>[27]</sup>利用變高嶺土、爐石粉、PP 纖維及 MgO 膨脹劑混合製成海洋環境混凝土防腐蝕塗料。根據實驗結果顯示，當爐石粉添加量大於 10% 時，可降低塗層的滲透性，同時也提高流動性，此歸因於爐

石粉與變高嶺土相比，其較小的比表面積導致用於潤濕顆粒表面的鹼性溶液相對減少，換言之，更多的鹼性溶液可以改善塗料流動性，且更易與混凝土基材反應；當變高嶺土添加量大於 30% 時，收縮變大導致裂紋產生；然而 PP 纖維可大幅降低收縮率；MgO 膨脹劑可提高塗料的體積穩定性。該塗料降低了波特蘭水泥的孔隙率與平均孔徑大小，從原本的 29.5%、平均孔徑 50 nm 降至 22.3%、平均孔徑 10 nm，歸因於無機聚合塗料的緻密結構。

### 抗微生物腐蝕性

牆壁表面和內部的微生物（如細菌及黴菌等），其繁殖造成的環境污染不利於人們的身心健康早已引起重視，尤其在潮濕的建築物內、外牆面、溫暖且潮濕的車間、倉庫、貯藏室等處的牆面、地面、頂棚等。微生物會以驚人的速度生長繁殖，在很短的時間內就使塗層受到侵蝕而長黴，導致塗層褪色，沾汙以至脫落。在此種情況下就必須採取抗微生物腐蝕性之措施。其中，塗裝具有光觸媒材料之塗料可達到牆壁抑菌及自潔的功能。以二氧化鈦為例，經紫外光照射後，二氧化鈦可吸收光子的能量，使其電子從基態位置躍遷至高能階，過程中產生一對自由電子 - 電洞對。在氧氣或水氣存在的狀況下，該電洞可產生氧分子或羥基 ( $\text{OH}^\cdot$ )，具強氧化能力；該電子可產生過氧化氫或超氧分子 ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ )，同樣具有很強的氧化能力。該氧化能力可分解微生物的蛋白質、脂質、碳水化合物及核酸等一些有機物質，以達到抑菌及自潔的功能。由上述可知，光觸媒材料並不適合添加於有機塗料，反而適合添加於無機聚合塗料。

Tuntachon 等人<sup>[26]</sup>使用燃煤飛灰、奈米級二氧化鈦（銳鈦礦相：金紅石相 = 4 : 1）及鈉系鹼性溶液製成無機聚合漿體，該漿體對藻類和真菌具有抵抗力。根據實驗結果顯示，添加 5wt% 的奈米級二氧化鈦時，通過其光催化之特性，且在不影響無機聚合反應的情況下，在照光時產生強氧化自由基，抑制微生物的生長。

Roghianian 和 Bantia<sup>[42]</sup>先對膨潤土進行預處理，在其中加入氧化鋅及抑菌顆粒，再將該膨潤土、燃煤飛灰及鈉系鹼性溶液混拌，製成下水管道之抗微生物腐蝕性塗料。由於下水道之混凝土表面長時間暴露在酸性及生物腐蝕的環境中，細菌可將硫化物氧化為硫酸，進而破壞混凝土結構，甚至鏽蝕內部鋼筋。根據生物腐蝕加速試驗結果顯示，無機聚合塗層的微結構

僅發生微小變化，且鋅並未明顯溶出，代表著抑菌顆粒有被無機聚合漿體包裹，使其保有良好的離子交換能力，進而延長混凝土的壽命。

## 修補性

由於無機聚合材料與波特蘭水泥材料具有良好的黏著力，同時又具有如前節所提之良好的防金屬腐蝕性。綜合二者性能，無機聚合塗料也適用於鋼筋混凝土之裂縫修補。

De Koster 等人<sup>[29]</sup>以變高嶺土、鈉系鹼性溶液製成無機聚合塗料，並利用高壓噴霧造粒將該塗料包覆具有癒合效果的細菌顆粒，以製備混凝土修補劑，可避免水及有害物質進入裂縫對混凝土產生降解及鋼筋腐蝕。細菌在有水環境會開始活化，並產生碳酸鈣填補裂縫。然而，當細菌過早與水反應，則在未進入裂縫時就開始活化，降低修補效果。該無機聚合塗料可將細菌芽孢顆粒良好的黏著於裂縫內壁，同時保護細菌顆粒不會過早活化。

Montes 和 Allouche<sup>[39]</sup>以燃煤飛灰、鈉系鹼性溶液及細粒料製成無機聚合砂漿，應用於混凝土管線修補。根據實驗結果顯示，與波特蘭水泥砂漿相比，無機聚合砂漿具有較佳的耐腐蝕性，且經酸性環境加速試驗後仍具較高之抗壓強度；材料中的 CaO 高含量可能為導致耐蝕性下降之關鍵原因，然而卻提供一定的抗壓強度。

Petr 等人<sup>[30]</sup>利用變高嶺土、鉀系鹼性溶液及細粒料製備低黏度且高強度的黏結劑，且可用外徑為 1mm 的注射針注入裂縫。根據實驗結果顯示，當黏結劑中添加 30% 水，灰砂比為 1，且矽鋁比為 1.5 時，其黏度低於 1 Pa·s 且抗壓強度達 88.1 MPa；在黏結劑中添加細粒料可消除固化過程中收縮引起的裂紋；與未加細粒料的黏結劑相比，其具有相似的抗壓強度且更高的彈性係數（2 至 3 倍）。

## 隔熱性

建築能耗占總能源消耗的 30%~40%，其中絕大部分用於製冷設備如空調<sup>[42]</sup>，故建築絕熱塗料因其經濟性，逐漸成為新的建築節能措施。隔熱塗料除上述建築物之隔熱（絕熱）功能外，尚可應用於工業基材之

隔熱。隔熱效果主要歸因於塗層本身的高孔隙率及特殊的光學性質（如在可見光波段的高反射能力）。

Zhang 等人<sup>[32]</sup>利用變高嶺土、鈉系鹼性溶液、絹雲母、滑石粉、二氧化鈦及中空玻璃微球製備無機聚合隔熱塗料。根據實驗結果顯示，添加 12% 二氧化鈦及 6% 的中空玻璃微球，可使塗層在可見光波段具有超過 90% 的反射率；透過自製加熱裝置，該塗層相較於未塗裝之金屬基材，其表面溫差可達 24°C。

Temuujin 等人<sup>[34]</sup>利用燃煤飛灰製作低碳鋼板的隔熱塗料。根據實驗結果顯示，當整體的矽鋁比為 3.5 時，該塗層與基材的黏著力達 3.5 MPa；根據 Australian standard 1530.4 測量塗層的隔熱特性，在 5°C/min 之加熱速率，且最高 900°C 條件下進行試驗，該塗層具有 9 分鐘的絕熱能力，歸因於燃燒過程中無機聚合材料之結構脫水及其多孔結構。若增加塗層厚度更可提升隔熱能力。

Sakkas 等人<sup>[38]</sup>使用 Fe-Ni 爐渣及鉀系鹼性溶液製成無機聚合漿體，作為混凝土隧道內襯的隔熱層。根據實驗結果，在市售的耐火產品中，該無機聚合漿體具有良好的孔隙率（40%）和吸水率（18%）；在嚴苛的隧道火災規範之 RijksWaterStaat（RWS）試驗下，該隔熱層與混凝土之界面，其溫度保持在 280°C 以下，比 RWS 試驗要求低 100°C；經 RWS 試驗後，隔熱層其結構完整且無明顯破損。

## 逸散性

傳統有機塗料為追求塗層的保護及緻密性，常添加低沸點且易逸散的有機化合物<sup>[48]</sup>。當應用於油漆、傢俱、裝潢材料等時，隨時間會釋放具毒性的揮發性有機化合物（VOC）。無機聚合塗料與傳統有機塗料極大的化學特性差異在於其逸散性能上。Alves 等人<sup>[49]</sup>在大學餐廳的室內空氣品質上檢測，證實有機塗料在空氣品質的巨大污染影響。

若有機塗料中含有如甲醛等致癌有害物質，情況將更為嚴重。Kim 等人<sup>[50]</sup>針對空調暖房中，甲醛逸散狀況做了檢測，不但證實有機塗料具有逸散有害物質的特性，其逸散量更隨溫度上升更形惡化。有機塗料使用對於使用者在室內空氣品質上，形成巨大健康威脅。

因此，各國紛紛訂定環境相關規範，如美國環

保署於 1998 年公布的《National Volatile Organic Compound Emission Standards for Consumer Products》、香港於 2007 年公布的《空氣污染管制（揮發性有機化合物）規例》、歐洲於 2008 年提出的《European Solvent Emission Directive》及新加坡於 2008 年提出的《Environmental protection and management act》等，明確限制揮發性有機化合物（VOC）和有害空氣污染物（HAP）之排放，進而使低 VOC 的塗料相關文獻及專利（51-53）相繼而生且倍受重視。

取代傳統的溶劑型丙烯酸塗料，水性丙烯酸塗料具有較低的 VOC 排放，然而，其低黏著強度、成本昂貴、固化時間較長等限制了實際應用<sup>[54]</sup>。Watanabe 等人<sup>[55]</sup>利用溶膠-凝膠法合成水性丙烯酸/二氧化矽混合物作為黏著劑，其形成的蜂窩狀陣列結構具有良好的耐溶劑性。

傳統的防腐塗料常使用多層環氧/聚氨酯有機材料作為黏著劑，其在固化過程需添加具高 VOC 含量的異氰酸酯；Díaz 等人<sup>[56]</sup>以環氧-矽氧烷混合物作為黏著劑以避免異氰酸酯的使用，達到防腐蝕效果也降低 VOC 之排放。Xu 等人<sup>[57]</sup>將矽酸鋅粉末添加至矽酸鉀溶液以製備無機富鋅防鏽塗料，其具有良好的黏著強度、防腐蝕性且低 VOC 排放<sup>[58]</sup>。UUGEI 什億科技有限公司<sup>[46]</sup>則以爐石粉、燃煤飛灰及鉀系鹼性溶液製成水性無機防腐塗料，其 VOC 含量僅為 0.796 g/L。

除此之外，交泰興有限公司代理之德國 KEIM 無機礦物塗料<sup>[59]</sup>，係以矽酸鉀溶液作為黏著劑，添加天

然礦物及無機色料，以開發多色的建築塗料，其 VOC 含量小於 1 g/L。

對於未來健康室內空氣品質確保，Khanuja 和 Agarwal<sup>[60]</sup>主張多樣科技必須被應用到塗料工業，包括抗菌技術、水性塗料、光觸媒技術。其中無機塗料基於其技術簡易及經濟性，也具有巨大潛力。

### 被動輻射散熱性

有別於隔熱性，被動輻射散熱性係透過塗料具有特定波長的遠紅外線（8~13 μm）特性，該波段又稱為「大氣窗口」（sky window），可將熱輻射至太空而不易被大氣層吸收，構成「輻射冷卻」效果，本團隊將之應用在建築外殼塗料、都市道路鋪面上，可降低室內溫度甚至減緩都市熱島效應。

本團隊研究以變高嶺土、鉀係鹼性溶液及具有被動輻射散熱能力之材料，製備二種顏色的建築物外殼散熱塗料。根據實驗結果顯示，如圖 2(a) 所示，白色塗料係使用天然之鎂鋁矽酸鹽礦物製成，其在大氣窗口之發射率達 0.92；黑色塗料則使用工業副產品之煉鋼爐石，其發射率達 0.95；將白色塗料作為面層，黑色塗料作為底層，其雙層結構之塗層在模擬日照之建築物實驗中，相較於無塗裝之混凝土基材，該塗層約可降低建築物屋頂 6°C、牆內 5°C 及室內 2°C。白色塗料的被動輻射散熱功率如圖 2(b) 所示，約為 20 W/m<sup>2</sup>，並隨塗層表面溫度下降而逐漸降低。

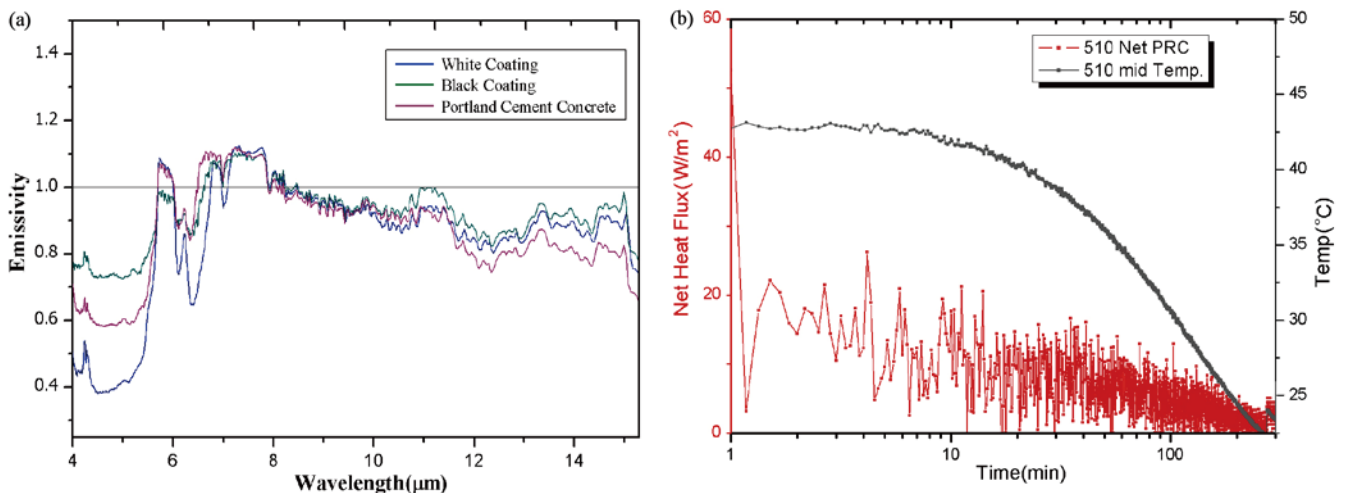


圖 2 (a) 黑、白色塗料之發射率分析及 (b) 白色塗料之被動輻射散熱功率

## 耐候性

有機塗料其成分以碳氫化合物為主，長期暴露於戶外，會受紫外線、溫度、濕氣等影響而逐漸降解及風化，慢慢失去保護作用，最終轉變成  $\text{CO}_2$  和水<sup>[61]</sup>。無機聚合塗料在固化過程中會形成連續性網狀結構，且成分以鍵能較強的矽鋁酸鹽為主<sup>[62]</sup>，故有較佳的耐候性。

石玉英等人<sup>[63]</sup>以二氧化鈦、高嶺土、絹雲母、矽灰石及矽氧烷 / 丙烯酸酯混合物製成具自潔性能的建築外牆塗料。根據實驗結果顯示，該塗料經 1,000 小時之人工耐老化性試驗後表面無發生掉粉現象，且耐洗刷性可超過 5,000 次。

交泰興有限公司代理之德國 KEIM 無機礦物塗料<sup>[59]</sup>，實際應用於淡水紅毛城之外牆修復。由於淡水氣候多雨，紅毛城飽受牆面塗料剝離、掉色及漏水之苦，塗裝該塗料兩年後之牆面，與原先塗裝並貯存於室內之色版比較，無明顯色差或掉色，顯示無機聚合塗料的良好耐候性。

本團隊研究之建築物外殼散熱塗料，塗裝於黑鐵片及水泥砂漿板上，並根據 CNS15200-7-4 進行耐濕冷熱循環 10 天之試驗。根據實驗結果，如圖 3 所示，該塗料經試驗後並無起粉或剝落之現象。

## 其他功能性

無機聚合材料的輕質和化學穩定性，使其具有應用在需面對惡劣環境的航太業及汽車產業。然而，無機聚合材料過高的機械性能、低韌性、高孔隙率皆限制其發展。其中，孔洞在反應過程中會引起收縮且殘留應力，

為裂紋產生的主要原因。

Rahman 等人<sup>[64]</sup>欲克服上述問題，在無機聚合材料中添加奈米級碳化矽鬚晶 (SCW) 及 Nextel 610 纖維 (99%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )，限制了裂縫的產生和擴展，改善無機聚合材料脆性和短梁層間剪切強度。根據實驗結果顯示，添加 4% (體積) 的 SCW，可有效改善短梁層間剪切強度，使無機聚合材料的 I 型斷裂韌性提高 113%；此外，SCW 有效地改善纖維及無機聚合材料的界面強度。

針對改善混凝土的耐久性，除改變原有混凝土的成分，將塗料應用於混凝土表面也是一種方法。無機聚合塗料除具備防金屬腐蝕性及抗微生物腐蝕性，通常也具有抗化學侵蝕性。

Tahri 等人<sup>[65]</sup>以燃煤飛灰及鹼性溶液製成抗化學侵蝕性之砂漿塗料。根據實驗結果顯示，在強酸環境中的混凝土試體，塗有環氧樹脂塗料者其抗化學侵蝕性最佳；然而考慮成本及效益，無機聚合砂漿塗料其成本比環氧樹脂塗料低 70%。

Wiyono 等人<sup>[66]</sup>利用燃煤飛灰、鈉系鹼性溶液及火山泥製成無機聚合塗料。根據實驗結果顯示，塗有塗料之混凝土試體，其氯離子滲透係數較低且在酸性環境中有更佳的耐久性。

Papakonstantinou 和 Balaguru<sup>[67]</sup>研究指出，混凝土內部含有水分，經一段時間會形成蒸氣壓力，若該壓力無法釋放而囤積在混凝土內部，日久易造成結構損壞。使用一般常見之有機塗料，則該蒸氣壓力無法釋放並造成塗層分層。根據 200 次耐濕冷熱循環試驗結果顯示，塗有無機聚合塗層的混凝土試體，該試體的韌性及抗彎強度並無明顯變化；塗層也無發現裂痕或剝落。

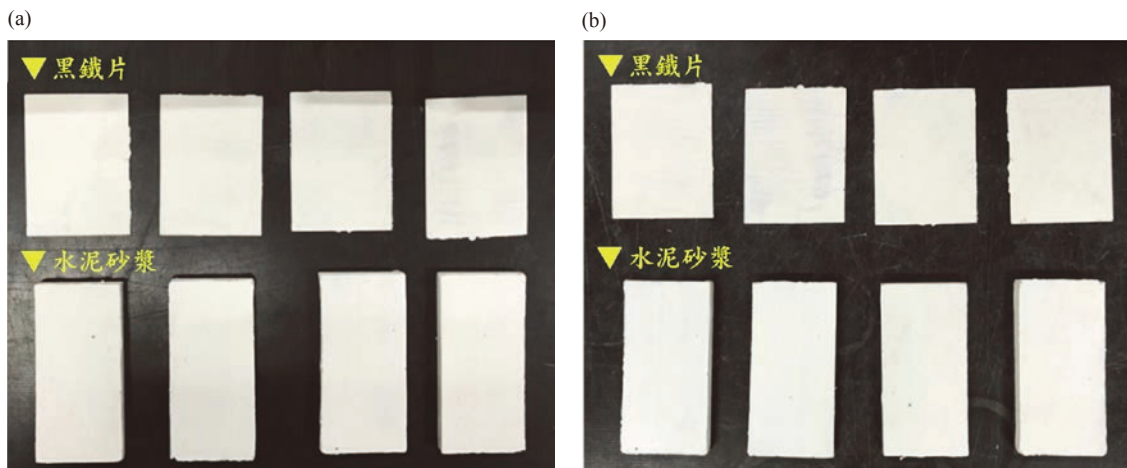
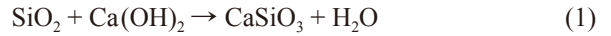


圖 3 白色塗料外觀：(a) 為耐濕冷熱循環試驗前；(b) 為耐濕冷熱循環試驗後

### 無機聚合塗料的黏著力來源

本團隊研究之建築物外殼散熱塗料，以不同比例之鉀系鹼性溶液與奈米級二氧化矽水溶液，探討其對二種基材黏著力之影響。根據實驗結果顯示，如圖 4 所示，經 CNS15200-7-4 長期性能 – 耐濕冷熱循環之試驗後，在波特蘭水泥砂漿與鐵片上之塗層其外觀並無起粉或剝落，而黏著力僅略微下降；其中又以鉀系鹼性溶液與奈米二氧化矽水溶液之比例為 5:5 可於混凝土及金屬基材提供一定強度的黏著力。

一般來說，無機聚合塗料與多孔無機基材具有良好的結合性能。例如，矽酸鹽類（波特蘭水泥）與矽酸膠類無機塗料具有良好的結合性能，因其可滲入多孔性的無機矽酸鹽基材中，且能夠和基材中的物質進一步發生化學反應，生成新的無機矽酸鹽而沉積於孔隙中，如化學式 (1) 所示。因此可知，無機塗料與基材的結合是牢固的化學結合。



式中， $\text{Ca}(\text{OH})_2$  是水泥水化過程中  $\text{CaO}$  的產物，生成物  $\text{CaSiO}_3$  是矽酸鹽水泥的主要成分，也為一種凝膠材料。

Aguirre-Guerrero 等人 [25] 以鋼筋混凝土為基材，以變高嶺土及燃煤飛灰各別與波特蘭水泥粉製成防鏽砂漿塗料。根據實驗結果，二種塗料皆對鋼筋混凝土良好的黏著力，歸因於無機聚合材料中的 C-A-S-H 凝膠，類似於水泥系統中的 C-S-H 凝膠，但該結構中還包含 Al 離子，使塗層與波特蘭水泥混凝土基材之界面更加緊密。

Mu 等人 [68] 以變高嶺土及鈉系鹼性溶液製成無機聚合漿體，並與波特蘭水泥砂漿製成拉伸試體。根據實驗結果顯示，當液固比為 0.9 時，黏著力在 7 天達 0.82 MPa，至 28 天達 0.92 MPa；高液固比意味著低鹼度，不足的無機聚合反應及多孔結構使界面的黏著力變差。

除常見的矽酸鹽類基材，針對金屬材料，無機聚合塗料在金屬基材上的黏著力來源仍有爭議。Yong 等人 [35] 利用變高嶺土及鈉系鹼性溶液製成塗料，塗裝於不鏽鋼及鐵之基材。二種基材本身表面具有氧化層。根據實驗結果顯示，與不鏽鋼基材相比，鐵基材與塗料的反應性更高，歸因於其表面的氧化層具有較多的羥基，而在不鏽鋼表面則具有較多的氧化鉻；根據 XPS 結果顯示，鐵基材的 Fe 3d 軌域增強歸因於基材氧化層中的氧化鐵部分溶解，其中塗料中的  $\text{Al}^{3+}$  可能取代氧化層的  $\text{Fe}^{3+}$ ，甚至與  $\text{FeOOH}$  反應形成鋁酸鐵氧化物。由於  $\text{Fe}^{3+}$  性質類似於  $\text{Al}^{3+}$ ，因此無法從 XPS 光譜中確實檢測 Al-O-Si 轉變成 Fe-O-Si 鍵結，然而該鍵結可能存在於界面上。因此該黏著力來源可能為化學鍵結。

然而，Latella 等人 [36] 利用研磨後的變高嶺土及鈉系鹼性溶液製成塗料，將玻璃基材與不鏽鋼基材黏合。根據 SEM 的能量色散光譜顯示，位於二種基材中間的塗料並不會與玻璃或不鏽鋼基材發生化學反應，其應為物理性黏附。

Temuujin 等人 [33] 將變高嶺土基無機聚合塗料塗裝於不鏽鋼和低碳鋼之基材上。根據研究結果顯示，當塗料整體的矽鋁比為 2.5 且鈉鋁比為 1 時，其與不鏽鋼和低碳鋼黏著力大於 3.5 MPa，其可能歸因於物理性黏附而非化學性；而當矽鋁比為 1 或 2 時，僅獲得低的

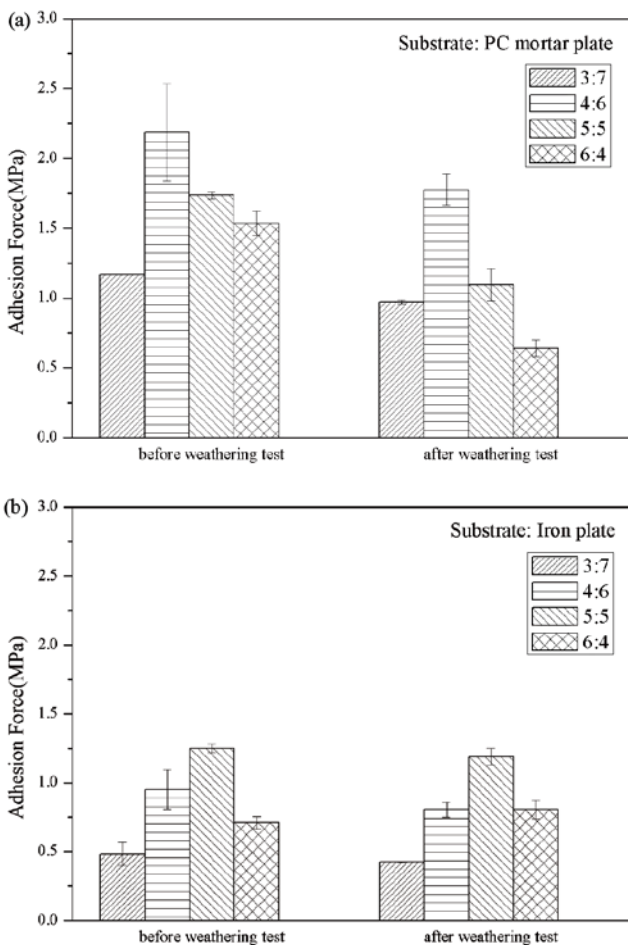


圖 4 塗層黏著力經耐候性試驗之前後對比：(a) 為波特蘭水泥砂漿；(b) 為鐵片

黏著力；在 800°C 煨燒，矽鋁比為 2.5 時，塗層與基材的熱膨脹相似，因而保持了塗層的完整性。

Mao 等人<sup>[44]</sup>利用噴槍噴塗在鋁合金及低碳鋼基材上製備了厚度約為 60 μm 的鈉系變高嶺土基無機聚合塗層。根據實驗結果顯示，在 80°C 下固化的塗層具有良好的微觀結構，而在 150°C 下固化的塗層存在一些裂紋，歸因於收縮和殘餘應力；在浸水試驗中（蒸餾水），在 80°C 和 150°C 下固化的塗層其重量變化小於 2%，代表著該塗層在蒸餾水中具有良好的穩定性。

除探討混凝土與金屬基材，Shamala 等人<sup>[37]</sup>以高嶺土及鈉系鹼性溶液製成無機聚合塗料，塗裝於木質基材。根據實驗結果顯示，NaOH 濃度為影響黏著力之關鍵；當 NaOH 濃度為 8M，黏著力在 90 天達 5.4 MPa；過低的 NaOH 濃度，無法充分反應形成無機聚合結構；過高的 NaOH 濃度，過量的 Na<sup>+</sup> 和 OH<sup>-</sup> 開始與原有的鋁矽酸鹽四面體產生新的鍵結，導致塗料的黏著力降低；然而，該文獻並未提出塗料與基材的鍵結原因。

綜合上述，無機聚合塗料在混凝土基材上的黏著力來源確定為化學鍵結；在金屬及木質基材上，仍未有文獻明確指出黏著力來源為物理性或化學性。然而，根據前人文獻之實驗結果可知，無機聚合塗料在混凝土、金屬及木質基材上皆有一定強度的黏著力，對於本材料在未來工業應用及營造施工具有極大優勢。

## 無機聚合塗料存在的問題

無機聚合塗料以無機聚合反應作為黏著基礎，藉由添加不同材料或形成特殊結構以達到不同功能及應用。然而，其塗料於基材間的黏著力，僅有與波特蘭水泥混凝土基材確認為化學鍵結，其餘基材種類如金屬及木質皆未明確指出鍵結性質。當塗層開始發生剝落時，則代表塗層的保護逐漸失效並在短時間基材會受到侵蝕及損害，同時又需要耗費人力及資金重新塗裝。為避免上述狀況，了解塗層鍵結性質以增加其壽命是相當重要的。

無機聚合塗料之研究多以 A、B 劑的形式製備，其中 A 劑為粉體、B 劑為液體。其工作性質如黏度、流平能力、垂流能力及密著性（塗料與塗料間的黏著力）皆對塗裝的難易程度有所影響。然而至今尚未被深入探討。

無機聚合塗料屬於無機塗料的一種。目前塗料市場大多為有機塗料，僅少數標榜無機塗料，然而其售價昂貴。縱使無機塗料其功效優異，在考量成本效益下，使用者不容易採用高售價之無機塗料，往往仍選擇傳統且塗裝方便的有機塗料。即使短期內無機塗料其功能性優於有機塗料，論長期的成本效益，採用有機塗料的機會仍較高。綜合上述，無機聚合塗料在市場上的實際發展及應用仍受限制，也是未來應改善的重點。

## 結語


無機聚合塗料其原料容易取得、成本低廉且環保，具有極佳永續性及健康性；其製造工藝簡單；其與波特蘭水泥基材間具有良好的黏著力；除裝飾和基本的保護作用外，還可根據需求開發不同的功能性之塗料。未來應針對其工作性質及鍵結性質等方面進行深入研究，同時在材料選擇上需考慮到成本以因應市場。這對無機聚合塗料邁向商品化將會更跨進一大步。

## 參考文獻

1. Guo H., Lee S., Chan L., and Li W. (2004), "Risk assessment of exposure to volatile organic compounds in different indoor environments." *Environmental Research*, Vol. 94, pp. 57-66.
2. Wu X., Fan Z., Zhu X., Jung K.H., Ohman-Strickland P., Weisel C.P., and Liou P.J. (2012), "Exposures to volatile organic compounds (VOC) and associated health risks of socio-economically disadvantaged population in a "hot spot" in Camden, New Jersey." *Atmospheric Environment*, Vol. 57, pp. 72-79.
3. Porwal T. (2015), "Paint Pollution Harmful Effects on Environment." *International Journal of Research*, Vol. 3, pp. 1-4.
4. 徐峰、鄒侯招、儲健（2004），環保型無機塗料，化學工業出版社，第 4-18 頁。
5. Kong D.L.Y., Sanjayan J. G., and Sagoe-Crentsil, K. (2007), "Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures." *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, pp. 1583-1589.
6. Sakulich A.R. (2011), "Reinforced geopolymer composites for enhanced material greenness and durability. *Sustainable Cities and Society*." Vol. 1, pp. 195-210.
7. Provis J.L. and van Deventer J.S.J. (2009), "Geopolymers: Structures, Processing, Properties and Industrial Applications." Woodhead Publishing Limited.
8. Abdullah Z.A., Ma C.K., and Wahid O. (2018), "Structural and material performance of geopolymer concrete: A review." *Construction and Building Materials*, Vol. 186, pp. 90-102.
9. Albitar M., Mohamed Ali M.S., Visintin P., and Drechsler M. (2017), "Durability evaluation of geopolymer and conventional concretes." *Construction and Building Materials*, Vol. 136, pp. 374-385.



10. Mohammadi H.A., Provis J.L., and van Deventer J.S.J. (2008), "One-Part geopolymer mixes from geothermal silica and sodium aluminate." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 47, pp. 9396-9405.
11. Zhang Z., Provis J.L., Reid, A., and Wang H. (2014), "Geopolymer foam concrete: An emerging material for sustainable construction. *Construction and Building Materials*." Vol. 56, pp. 113-127.
12. Toniolo N. and Boccaccini A.R. (2017), "Fly ash-based geopolymers containing added silicate waste. A review", *Ceramics International*, Vol. 43, pp. 14545-14551.
13. Giergiczy Z. (2019), "Fly ash and slag. *Cement and Concrete Research*." Vol. 124.
14. Petrillo A., Cioffi R., Ferone C., Colangelo F., and Borrelli C. (2016), "Eco-sustainable Geopolymer Concrete Blocks Production Process." *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, Vol. 8, pp. 408-418.
15. El-Naggar K.A.M., Amin S.K., El-Sherbiny S.A., and Abadir M.F.b. (2019), "Preparation of geopolymer insulating bricks from waste raw materials." *Construction and Building Materials*, Vol. 222, pp. 699-705.
16. Ouda A.S. (2019), "Development the properties of brick geopolymer pastes using concrete waste incorporating dolomite aggregate" *Journal of Building Engineering*, 100919.
17. Suweni Muntini M. and Ahmadi H. (2018), "Performance of metakaolin geopolymer ceramic for fiber optic temperature sensor." *Materials Today: Proceedings*, Vol. 5, pp. 15137-15142.
18. Kovářík T., Křenek T., Rieger D., Pola M., Říha J., Svoboda M., and Kadlec J. (2017), "Synthesis of open-cell ceramic foam derived from geopolymer precursor via replica technique." *Materials Letters*, Vol. 209, pp. 497-500.
19. Amran, Y.H.M., Alyousef R., Alabduljabbar H., and El-Zeadani M. (2019), "Clean production and properties of geopolymer concrete; A review." *Journal of Cleaner Production*, 119679.
20. Zhou B., Wang L., Ma G., Zhao X., and Zhao X. (2019), "Preparation and properties of bio-geopolymer composites with waste cotton stalk materials." *Journal of Cleaner Production*, 118842.
21. Thakur A.K., Pappu A., and Thakur V.K. (2019), "Synthesis and characterization of new class of geopolymer hybrid composite materials from industrial wastes", *Journal of Cleaner Production*.
22. Sá Ribeiro R.A., Sá Ribeiro M.G., Sankar K., and Kriven W.M. (2016), "Geopolymer-bamboo composite – A novel sustainable construction material." *Construction and Building Materials*, Vol. 123, pp. 501-507.
23. Singh N.B. and Middendorf B. (2008), "Chemistry of blended cements part-I: Natural pozzolanas, fly ashes and granulated blast-furnace slags." *Cement International*, Vol. 6, pp. 76-91.
24. Wang Y. and Zhao J. (2019), Facile preparation of slag or fly ash geopolymer composite coatings with flame resistance. *Construction and Building Materials*, Vol. 203, pp. 655-661.
25. Aguirre-Guerrero A.M., Robayo-Salazar R.A., and de Gutiérrez R.M. (2017), "A novel geopolymer application: Coatings to protect reinforced concrete against corrosion." *Applied Clay Science*, Vol. 135, pp. 437-446.
26. Tuntachon S., Kamwilaisak K., Somdee T., Mongkoltanaruk W., Sata V., Boonserm K., and Chindaprasit P. (2019), "Resistance to algae and fungi formation of high calcium fly ash geopolymer paste containing TiO<sub>2</sub>." *Journal of Building Engineering*, Vol. 25, 100817.
27. Zhang Z., Yao X., and Zhu H. (2010), "Potential application of geopolymers as protection coatings for marine concrete." *Applied Clay Science*, Vol. 49, pp. 1-12.
28. Lv X., Wang K., He Y., and Cui X. (2019), "A green drying powder inorganic coating based on geopolymer technology." *Construction and Building Materials*, Vol. 214, pp.441-448.
29. De Koster S.A.L., Mors R.M., Nugteren H.W., Jonkers H.M., Meesters G.M.H., and van Ommen J.R. (2015), "Geopolymer Coating of Bacteria-containing Granules for Use in Self-healing Concrete." *Procedia Engineering*, Vol. 102, pp. 475-484.
30. Petr K., Aleš S., Petr B., Jan Š., and Jan K. (2020), "Low viscosity metakaolinite based geopolymer binders." *Construction and Building Materials*, Vol. 230, 116978.
31. Watolla M.B., Gluth G.J.G., Sturm P., Rickard W., Krüger S., and Schartel B. (2007), "Intumescent geopolymer-bound coatings for fire protection of steel." *Journal of Ceramic Science and Technology*, Vol. 3, pp. 351-364.
32. Zhang Z., Wang K., Mo B., Li X., and Cui X. (2015), "Preparation and characterization of a reflective and heat insulative coating based on geopolymers." *Energy and Buildings*, Vol. 87, pp. 220-225
33. Temujin J., Minjigmaa A., Rickard W., Lee M., Williams I., and van Riessen A. (2009), "Preparation of metakaolin based geopolymer coatings on metal substrates as thermal barriers." *Applied Clay Science*, Vol. 46, pp. 265-270.
34. Temujin J., Minjigmaa A., Rickard W., Lee M., Williams I., and van Riessen A. (2010), "Fly ash based geopolymer thin coatings on metal substrates and its thermal evaluation." *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 180, pp. 748-752.
35. Yong S.L., Feng D.W., Lukey G.C., van Deventer J.S.J. (2007), "Chemical characterisation of the steel-geopolymeric gel interface." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 302, pp. 411-423.
36. Latella B.A., Perera D.S., Escott T.R., and Cassidy D.J. (2006), "Adhesion of Glass to Steel Using a Geopolymer." *J. Mater. Sci.*, Vol. 41, pp. 1261-1264.
37. Shamala R., Mohd M.A.B.A., Kamarudin H., Yue H., and Jin W. (2019), "Improvement of kaolin based geopolymer coated wood substrates for use in naoh molarity." *Materials Science Forum.*, Vol. 967, pp. 241-249.
38. Sakkas K., Pnias D., Nomikos P.P., and Sofianos A.I. (2014), "Potassium based geopolymer for passive fire protection of concrete tunnels linings." *Tunnelling and Underground Space Technology*, Vol. 43, pp. 148-156.
39. Montes C. and Allouche E.N. (2012), "Evaluation of the potential of geopolymer mortar in the rehabilitation of buried infrastructure." *Structure and Infrastructure Engineering*, Vol. 8, pp. 89-98.
40. Wang Z., Wen G., Liu Q., Huang S., Tang P., and Yu, L. (2020), "Estimating the thermal conductivity of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> slags by equilibrium molecular dynamics simulations." *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 531, 119851.
41. Liu Z.H., Pang X.Q., Wang K.T., Lv X.S., and Cui X.M. (2019), "Superhydrophobic Coatings Prepared by the in Situ Growth of Silicone Nanofilaments on Alkali-Activated Geopolymers Surface." *ACS Applied Materials and Interfaces*.
42. Roghanian N. and Banthia N. (2019), "Development of a sustainable coating and repair material to prevent bio-corrosion in concrete sewer and waste-water pipes." *Cement and Concrete Composites*, Vol. 100, pp. 99-107.
43. 郭文毅、黃忠信、莊漢松 (2013), 含疏水性粉體之營建工程材料, 專利。
44. Mao Y., Biasetto L., and Colombo, P. (2020), "Metakaolin-based geopolymer coatings on metals by airbrush spray deposition." *Journal of Coatings Technology and Research*.

45. Wang Y. and Zhao J. (2019), "Effect of graphite on the flame resistance of silica fume-based geopolymeric coatings." *Materials Chemistry and Physics*, 122088.
46. UUGEI 什德科技有限公司, <http://www.uugei.com/02-01-1.htm>
47. Li X., Cui X., Liu S., Mo B., and Cui L. (2013), "Preparation and characterization of inorganic zinc-rich coatings based on geopolymers." *Key Engineering Materials*, Vol. 537, pp. 261-264.
48. Lovell P.A. and El-Aasser M.S. (1997), "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers." Chapter 14, pp. 467-515, England.
49. Alves C.A., Vicente E.D., Evtuygina M., Vicente A.M., Nunes T., Lucarelli F., and Fraile R. (2019), "Indoor and outdoor air quality: a university cafeteria as a case study." *Atmospheric Pollution Research*, Vol. 11, pp. 531-544.
50. Kim S. and Kim H.J. (2005), "Comparison of formaldehyde emission from building finishing materials at various temperatures in under heating system." *Indoor Air*, Vol. 15, pp. 317-325.
51. Brandenburger L.B., Sickelsteel B., and Owens M.J. (2002), United States Patent No. 6762230B2. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
52. Porzio R.S., Zhao C.L., and Anchor M. (2006), United States Patent No. 7705082B2. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
53. Wallace A., Hook J., and Maroney M. (2005), United States Patent No. 20050249880A1. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
54. Weiss K.D. (1997), "Paint and coatings: A mature industry in transition", *Progress in Polymer Science*, Vol. 22, pp. 203-245.
55. Watanabe M. and Tamai T. (2006), "Acrylic polymer/silica organic-inorganic hybrid emulsions for coating materials: Role of the silane coupling agent." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 44, pp. 4736-4742.
56. Díaz I., Chico B., de la Fuente D., Simancas J., Vega J.M., and Morcillo M. (2010), Corrosion resistance of new epoxy-siloxane hybrid coatings. A laboratory study. *Progress in Organic Coatings*, vol. 69, pp. 278-286.
57. Xu R., He T., Yang R., Da Y., and Chen C. (2020), "Application zinc silicate-potassium silicate coating for anticorrosion of steel bar in autoclaved aerated concrete." *Construction and Building Materials*, Vol. 237, 117521.
58. Francis R. (2013), "Inorganic zinc silicate coatings: Fallacies and facts." *ACA Corrosion & Prevention*, Brisbane.
59. KEIM 德國凱恩礦物塗料, [https://www.keim.com.tw/product\\_info.php?id=671](https://www.keim.com.tw/product_info.php?id=671)
60. Khanuja G. and Agarwal A. (2016), "Advancements in coatings industry to improve interior air quality", *Paintindia*, vol. 66, pp. 51-60.
61. Schulz U. (2009), *Accelerated Testing: Nature and Artificial Weathering in the Coatings Industry*, pp. 101-103, Germany.
62. Cioffi R., Maffucci L., and Santoro L. (2003), "Optimization of geopolymer synthesis by calcination and polycondensation of a kaolinitic residue." *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 40, pp. 27-38.
63. 石玉英、周子鵠、李賚周 (2004), 耐候自清潔外牆塗料的製備, *中國塗料*, 第 24-26 頁。
64. Rahman A.S., Jackson P., and Radford D.W. (2020), "Improved Toughness and Delamination Resistance in Continuous Fiber Reinforced Geopolymer Composites via Incorporation of Nano-Fillers." *Cement and Concrete Composites*, 103496.
65. Tahri W., Abdollahnejad Z., Pacheco-Torgal, F., and Aguiar J. (2017), "Performance on an Alkali-Activated Cement-Based Binder (AACB) for Coating of an OPC Infrastructure Exposed to Chemical Attack: A Case Study." pp. 335-356.
66. Wiyono D., Antoni, and Hardjito D. (2015), "Improving the Durability of Pozzolan Concrete Using Alkaline Solution and Geopolymer Coating." *Procedia Engineering*, Vol. 125, pp. 747-753.
67. Papakonstantinou C.G. and Balaguru P.N. (2007), "Geopolymer protective coatings for concrete." *International SAMPE Symposium and Exhibition*, Vol. 52.
68. Mu S., Liu J., Lin W., Wang, Y., Liu J., Shi L., and Jiang Q. (2017), "Property and microstructure of aluminosilicate inorganic coating for concrete: Role of water to solid ratio." *Construction and Building Materials*, Vol. 148, pp. 846-856. 

一個凝聚產官學土木專業知識的團體

一個土木人務必加入的專業學術團體

一個國際土木組織最認同的代表團體

一個最具歷史且正轉型蛻變中的團體



中國土木水利工程學會  
CIVIL AND HYDRAULIC ENGINEERING



<http://www.ciche.org.tw>  
下載入會申請表

歡迎加入學會

電話：(02) 2392-6325  
傳真：(02) 2396-4260  
e-mail: [service@ciche.org.tw](mailto:service@ciche.org.tw)