

# 硅烷在油漆与涂料中的应用

曹坚林, 梁照明

(威来惠南集团中国有限公司, 广州 510620)

**摘要:** 介绍了硅烷在涂料中的各种最新应用, 包括各种硅烷改性水性丙烯酸酯涂料、硅烷增粘底漆、硅烷溶胶-凝胶涂料及硅烷富锌底漆等。对涂料工程师在各种涂料配方中应用硅烷来提高涂料性能具有一定的借鉴作用。

**关键词:** 硅烷, 涂料, 溶胶-凝胶, 富锌底漆, 硅丙乳液

**中图分类号:** TQ264.1+2

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1009-4369(2006)04-0199-05

涂料中常用的硅烷偶联剂的通式为  $YSi(OR)_3$ 。式中,  $Y$  是有机官能团, 可与涂料的基体树脂反应形成牢固的化学键, 从而提高涂层的物理机械强度、附着力、耐久性、耐候性、耐擦洗性、耐划伤性和耐磨性;  $OR$  是烷氧基, 可水解形成硅羟基 ( $Si-OH$ ), 常见的烷氧基有甲氧基、乙氧基和三异丙氧基。烷氧基的水解速度取决于烷氧基的种类和数目、溶液的 pH 值、催化剂和其它因素, 水解形成的硅羟基可与无机基材表面的羟基或其它反应性基团反应形成牢固的  $Si-O-Si$  键, 从而提高涂层的润湿性和附着力, 显著降低填料和颜料的分散粘度, 提高颜料的分散性。

硅烷可以充当聚合单体、增粘剂、溶胶-凝胶涂料原料、防腐蚀涂料原料、填料和颜料的表面处理剂。硅羟基 ( $Si-OH$ ) 和硅烷的有机官能基可以决定硅烷在涂料体系中的作用。一般而言, 甲氧基硅烷比乙氧基硅烷的水解速率快; 氨基硅烷具有自催化作用, 而其它有机官能基硅烷则需要少量的酸催化剂。

## 1 硅烷改性丙烯酸酯涂料

硅烷用于丙烯酸酯乳液和水性涂料的优点有: 提高涂层的耐水性、耐溶剂性、耐擦洗性、耐划伤性、耐磨性、耐久性、抗老化性能、附着力和硬度。

将丙烯酸酯和苯乙烯单体与硅烷共聚, 可合成出硅烷改性的丙烯酸酯乳液, 从而制成可室温

固化的丙烯酸酯涂料。所用的硅烷一般推荐乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷以及甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。该反应为高度放热型反应。

典型的操作是在反应器中先聚合一小部分共聚单体预混合物, 然后从一个缓冲罐中慢慢加入剩余的单体。具体操作步骤如下: 向反应器中加入水、表面活性剂、缓聚剂、5%~10%的共聚单体预混合物(不含硅烷), 加热至制造商所建议的最佳温度, 典型的温度控制在  $65 \sim 75$  ; 向反应器中加入所有的催化剂和引发剂, 控制剩余单体预混合物向反应器中添加的速度, 典型的时间范围为  $4 \sim 6$  h。在单体预混合物尚余 10% 时, 向缓冲罐中加入硅烷, 完全混合后, 继续按所控制的速度向反应器添加; 加完单体预混合物之后, 维持足够的时间以获得最大程度的聚合。

在合成过程中须注意以下几点: 实行延迟单体聚合以提高乳液的性能; 乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷的典型用量均限制在单体总质量的 1% 以下, 更高的加入量有缩短产品贮存期的危险。

### 1.1 乙烯基三异丙氧基硅烷改性醋丙乳胶漆

乙烯基三异丙氧基硅烷是用于交联型醋丙乳

收稿日期: 2005-12-31。

作者简介: 曹坚林 (1976—), 男, 涂料化学工程师。

E-mail: ken\_jl\_cao@hotmail.com

液的乙烯基硅烷单体。该硅烷很容易进入醋丙乳液的主链。使用含有推荐催化剂的配方在固化后可以获得高度交联的坚硬涂层。该硅烷的独特结构使其在水基体系具有很好的稳定性，在涂料凝聚前不会发生反应或交联。含有乙烯基三异丙氧基硅烷的水基涂料在存放一年后仍保持较好的稳定性。

乙烯基三异丙氧基硅烷改性醋丙乳液可为配制无甲醛和单组分的水基涂料方面提供新的选择。这种乳液可用作厨柜、工业和高级家具的木材涂料，家具、固定器具、机器和设备的金属涂料，高性能建筑涂料，塑料用涂料等。

乙烯基三异丙氧基硅烷改性醋丙乳液的典型配方见表 1。

该乳液采用半连续批次工艺制备。把去离子水、表面活性剂 1 和表面活性剂 2、碳酸氢钠和助剂 1 加入到装有冷凝管和搅拌器的反应釜中，加热到 65℃，并通氮气；然后加入过硫酸铵和助剂 2，加入 10% 的单体混合物；种子乳液形成后，把剩余的单体混合物在 75℃ 下于 3 h 内分次加入，在 *t*-过氧化氢叔丁基和甲醛合次硫酸氢钠的存在下继续反应 1 h；过滤前用氢氧化铵调节乳液的 pH 值至 7.5。

表 1 醋丙乳液配方

原料名称	用量/份
醋酸乙烯	385
丙烯酸丁酯	65
乙烯基三异丙氧基硅烷	46.6
水	439
表面活性剂 1	26.5
表面活性剂 2	3
碳酸氢钠	2
助剂 1	2.5
过硫酸铵	1.8
助剂 2	3.6
<i>t</i> -过氧化氢叔丁基	0.1
2% 甲醛合次硫酸氢钠	25
合计	1000.1

将该乳液配制的乳胶漆涂覆在经过磷酸锌处理的钢片上；不烘烤或在 120℃ 下烘烤 20 min，并在 23℃、相对湿度 50% 条件下进一步固化 7 天，制成 2 mm 厚的涂层。醋丙乳胶漆的性能见表 2。

表 2 醋丙乳胶漆的性能

项目	硅烷改性		未改性
	2 周	6 个月	2 周
乳液固体质量分数/ %	53	53	51
乳液中各组分摩尔分数/ %			
醋酸乙烯	86	86	86
丙烯酸丁酯	10	10	14
乙烯基三异丙氧基硅烷	4	4	0
催化剂	1	1	1
室温固化涂膜的性能			
60 光泽	76	56	85
铅笔硬度	4B	6B	3B
胶带附着力	5B	4B	0B
丁酮擦洗次数/ 次	116	137	24
120 固化涂膜的性能			
60 光泽	84	70	87
铅笔硬度	4B	5B	5B
胶带附着力	5B	4B	5B
丁酮擦洗次数/ 次	106	160	26

乙烯基三异丙氧基硅烷改性醋丙乳胶漆在室温贮存 15 个月后，没有结晶或凝胶现象。

## 1.2 硅烷改性丙烯酸酯乳胶漆

硅烷改性丙烯酸酯乳液的典型配方见表 3。

表 3 硅烷改性丙烯酸酯乳液的典型配方

原料名称	用量/份
甲基丙烯酸甲酯	242.2
丙烯酸丁酯	120
甲基丙烯酸	2.6
乙烯基三异丙氧基硅烷	49.6
水	499.4
表面活性剂 1	44
0.15% 硫酸	6
过硫酸钾	3
<i>t</i> -过氧化氢叔丁基	0.1
2% 甲醛合次硫酸氢钠	30
合计	996.9

该乳液同样采用半连续批次工艺制备。在装有搅拌器、温度计、滴液漏斗和氮气通气口的 1 L 反应器中，加入去离子水和表面活性剂 1，加热至 65℃ 并通入氮气；加入 0.15% 硫酸铁溶液和过硫酸钾，搅拌 5 min。在另一烧瓶中，预混合丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸和乙烯基三异丙氧基硅烷单体，制成单体混合物。

在 65℃ 下，加入 10% 的单体混合物 (41.44 g) 和甲醛合次硫酸氢钠的 2% 水溶液 (3.0 g)，搅拌 15 min；剩余的单体混合物 (372.96 g) 和甲醛合次硫酸氢钠的 2% 水溶液

(27.0 g) 在 65 °C 下于 3 h 内分次加入, 在  $t$  - 过氧化氢叔丁基和 2 % 甲醛合次硫酸氢钠的存在下继续反应 1 h; 使用浓缩的氢氧化铵溶液调节硅烷改性丙烯酸酯乳液的 pH 值至 7.5, 然后过滤。

将该乳液制备的乳胶漆涂覆在经过磷酸锌处理过的钢片上; 不烘烤或在 121 °C 烘烤 20 min, 并在 23 °C、相对湿度 50 % 条件下进一步固化 7 天, 制成 2 mm 厚的涂层。丙烯酸酯乳胶漆的性能见表 4。

表 4 丙烯酸酯乳胶漆的性能

项目	硅烷改性		未改性
	2 周	6 个月	2 周
乳液固体质量分数/ %	45	45	43
乳液中各组分摩尔分数/ %			
丙烯酸丁酯	26	26	32
甲基丙烯酸甲酯	67	67	67
甲基丙烯酸	2	2	2
乙烯基三异丙氧基硅烷	6	6	0
121 °C 固化涂膜的性能			
60 °C 光泽	88	80	84
铅笔硬度	2H	2H	B
胶带附着力	5B	5B	5B
丁酮擦洗次数/ 次	>400	>400	20

乙烯基三异丙氧基硅烷改性丙烯酸酯乳液在室温下贮存 6 个月后, 没有结晶或凝胶现象。制成 2 周的乙烯基三异丙氧基硅烷改性丙烯酸酯乳液于室温下固化, 在涂覆施工 7 天后, 获得 376

次的丁酮擦洗次数。

## 2 硅烷底漆

硅烷偶联剂在改善两种不相容的材料之间(如金属、玻璃与有机聚合物之间)的粘接力方面是非常有效的。

作为增粘剂, 硅烷偶联剂通过一个硅烷“桥”, 将涂料和基材以化学链的形式结合起来, 可以改善涂层的粘接力、耐久性、耐热冲击性、抗湿性、抗腐蚀性。

硅烷也可将填料和颜料颗粒与聚合物母体以化学键联结起来, 从而改善涂层的强度。这取决于不同硅烷的有机官能基团的作用。部分有机功能硅烷可以引起憎水作用, 使填料或颜料在涂料中的分散性得到改善。

当基材中含有化学反应基团, 如羟基或氧化物基团(在玻璃和许多金属上)时, 使用硅烷偶联剂作增粘剂可以发挥极大的效用。也可以采用特殊方法(如电晕处理)在聚合物上产生羟基。硅烷偶联剂在用于促进粘接时, 最佳效果是用硅烷作为底涂, 然后再涂刷涂料。尽管硅烷偶联剂和配方中其它组分之间的反应问题常常会导致其它问题的产生, 但硅烷偶联剂有时仍被当作增粘剂使用。

表 5 是根据应用经验得出的指导性硅烷底漆配方。

表 5 硅烷底漆配方

硅烷偶联剂种类	硅烷质量分数	丙二醇单丁醚质量分数	水的质量分数	冰醋酸的质量分数
	/ %	/ %	/ %	/ %
- 环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷	1.0	88.8	10.0	0.2
乙烯基三甲氧基硅烷	1.0	94.0	5.0	
乙烯基三乙氧基硅烷	1.0	93.8	5.0	0.2
甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷	1.0	93.8	5.0	0.2
- 氨基三乙氧基硅烷 <sup>1)</sup>	1.0	98.5	0.5	
N - - 氨基 - - 氨基丙基三甲氧基硅烷	2.0	93.0	5.0	

注: 1) 溶剂为异丙醇。

表 5 显示, 要得到很好的基材表面润湿效果, 不同组分包括硅烷、溶剂、助剂以及催化剂的选择以及用量的确定是很重要。

每个配方都含有 1 % ~ 2 % 的硅烷偶联剂, 这对无机基材的改性来说足够了。无机基材在处理之前必须经过清洁与除脂。溶剂必须经过选

择; 溶剂与水的比例必须由实验确定, 从而能保证在无机基材上得到透明、肉眼看不见的涂膜。硅烷底漆可以采用普通的方法施工。大多数硅烷底漆可在室温下固化; 但经甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷底漆处理的基材需要在室温下放置 10 min, 然后再在 150 °C 下放置 30 min。基材只

有在硅烷底漆完全固化后才能涂面漆。

配制硅烷底漆溶液的步骤：加入溶剂；如果需要，加入水和水解催化剂（冰醋酸）；缓慢加入硅烷并搅拌；连续搅拌 1 h。配制好的硅烷底漆溶液应为清澈透明至浅黄色溶液。由乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷配制的硅烷底漆溶液必须在配制 15 h 后才能使用。

向溶剂里加入氨基硅烷是一个放热反应，溶液温度会升高至 50 左右。

不同基材推荐使用的硅烷/硅烷底漆及使用期见表 6。

表 6 不同基材推荐使用的硅烷/硅烷底漆及使用期<sup>1)</sup>

硅烷偶联剂种类	基材		使用期 / d
	铝	钢 铜 玻璃	
- 环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷			50
乙烯基三甲氧基硅烷			15
乙烯基三乙氧基硅烷			15
甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷			15
- 氨基三乙氧基硅烷			5
N - - 氨基 -			5
- 氨基三甲氧基硅烷			

注：1) 推荐使用； 不推荐用于浸涂。

### 3 硅烷溶胶 - 凝胶涂料

溶胶 - 凝胶涂料已成功应用于硅石、金属以及塑料基材很多年。对于传统的无机涂料来说，溶胶 - 凝胶涂料以很薄的涂膜厚度表现出以下优异性能：高硬度，耐划伤性以及耐表面擦伤性；耐温度性；耐溶剂性以及耐酸性。硅烷溶胶 - 凝胶涂料具有很广泛的应用领域，已成功地用作光学玻璃涂料、可剥性涂料、耐划伤涂料以及耐高温涂料等等。硅烷溶胶 - 凝胶涂料特别适合的基材是玻璃和铝，附着力好的配方还可以应用到镀锌钢以及塑料上。

硅烷的水解速率很容易受以下因素的影响：水/硅烷的比例；pH 值；催化剂的种类；温度以及溶剂类型。在酸性条件下水解，低水/硅烷比例时，水解产物为弱支化的聚合物溶胶，其贮存期有数月；在碱性条件下水解，低水/硅烷比例时，水解高度缩合的、像颗粒一样的溶胶；中性条件水解时，水解产物的结构会在上述两种极端模型之间。硅烷的烷氧基水解（水与烷氧基的

之比为 0.2 ~ 0.4 1) 时，将会生成具有反应性的硅羟基的溶胶；硅羟基进一步缩合，就会形成 Si—O—Si 结构。

在实验中推荐使用施工棒，湿膜厚度为 4 ~ 12 μm，施工之后，随着溶剂的挥发，会形成凝胶。根据配方的不同，对应选择热固化或辐射固化。其它的体系可以进行室温潮气固化。通常使用乙氧基硅酸酯。

烷基硅烷，特别是甲基或丙基硅烷很适宜制备溶胶涂料。就算是正硅酸乙酯存在下，都可以借助于烷基硅烷的烷基来控制溶胶涂料的柔软性。可以在溶胶涂料配方里加入少量的长碳链烷基硅烷或苯基硅烷来提高涂膜的憎水性能。苯基硅烷的加入可以很好的影响涂料的成膜性以及涂膜的热稳定性。

溶胶涂料中加入少量的氟烷基硅烷可以得到额外的憎水、憎油性能。

氨基硅烷可以在溶胶 - 凝胶涂料里用作润湿剂。使用氨基硅烷通常会形成碱性溶胶，这种碱性溶胶在环境潮气下可室温固化。

溶胶涂料在制备和应用之间须有时间间隔，因为溶胶涂料的水解和缩合反应要在制备之后几个小时才能达到平衡。溶胶涂料是无色透明的。

#### 3.1 以正硅酸乙酯为原料

将质量分数为 30% 的正硅酸乙酯和质量分数为 68.4% 的乙醇加入到烧杯里，边搅拌边加入 5.2% 稀盐酸水溶液（pH 值为 1.5）；几秒钟后得到透明无色液体；再继续搅拌约 15 min，得到固体质量分数为 11% 的液体。此液体的贮存期大于 6 个月；制成后必须放置 24 h 时才能使用。在室温静置 10 min，然后在 200 下烘烤 5 min，可以在铝材上得到厚度为 1 mm 的无色透明涂膜。该涂膜在水里放置 24 h 没有任何变化。

#### 3.2 以甲基三乙氧基硅烷/正硅酸乙酯为原料

水解催化剂磷酸（磷酸的质量分数为 85%）的用量为质量分数为 60.0% 的甲基三乙氧基硅烷和质量分数为 10.0% 的正硅酸乙酯质量的 0.11% 中；加入甲基三乙氧基硅烷、正硅酸乙酯、溶剂乙醇及质量分数为 6.0% 的异丙醇，边搅拌边滴加磷酸水溶液，在 5 min 内滴完；浑浊的液体会在 5 min 内变澄清，温度也会上升约 10 ；继续搅拌 6 h；最终溶胶涂料的 pH 值约为

4, 固体质量分数为 16%, 室温下的贮存期约 2.5 个月。

溶胶涂料制成后 24 h 内不能应用。室温放置 10 min, 200 °C 烘烤 10 min 后, 可以得到厚度约 1 mm 的无色透明涂膜。该涂膜在水中放置 24 h 没有变化。

此配方的涂膜可以提供更好的柔韧性和憎水性。

### 3.3 以甲基三乙氧基硅烷/氟系烷基硅烷为原料

加入质量分数为 5.0% 的异丙醇、质量分数为 6.2% 的水、质量分数为 0.1% 的盐酸, 边搅拌边加入质量分数为 73.7% 的甲基三乙氧基硅烷和氟系烷基硅烷, 约 3 min 后, 得到清澈液体; 继续搅拌 15 min, 得固体质量分数为 27% 的涂料。

该涂料需要在制备 24 h 后才能使用。室温放置 10 min, 200 °C 下烘烤 5 min 后可以在铝板上得到无色透明涂膜。该涂膜在水中放置 24 h 无变化。

若使用苯基硅烷, 可以得到热稳定性更好的涂膜。

### 3.4 以甲基三乙氧基硅烷/正硅酸乙酯/硅溶胶为原料

硅溶胶是纳米颗粒的二氧化硅以溶胶形式分散在水中形成的溶胶体系。硅溶胶应用在溶胶-凝胶涂料中可以改善涂膜的耐刮和耐擦性能。

加入一半甲基三乙氧基硅烷(质量分数为 56.7%) / 正硅酸乙酯(质量分数为 29.5%) 混合物, 边搅拌边加入质量分数为 12.5% 的硅溶胶, 强烈搅拌下加入质量分数为 1.3% 的硫酸(浓度 37%), 几分钟后, 水解反应开始, 体系温度上升至约 70 °C; 加入剩余的硅烷, 在 70 °C 下继续搅拌 1 h。

该溶胶涂料在室温下的贮存期为 2 个月, 外观是微乳白色液体, 有效反应成分为 38%。180 °C 下干燥 10 min 后可在铝材上得到透明耐刮的薄涂膜。如果降低干燥温度, 干燥时间相应延长。

### 3.5 以 $\gamma$ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷/氟系烷基硅烷为原料

依次加入质量分数为 26.5% 的  $\gamma$ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、质量分数为 2.7% 的氟系烷基硅烷、质量分数为 44.2% 异丙醇、质量分

数为 26.5% 的水和质量分数为 0.1% 盐酸 (HCl 质量分数为 37%), 搅拌 24 h, 体系由浑浊液体变成清澈液体。

该溶胶涂料必须在制备 48 h 后才能使用, 贮存期为 3 个月。室温放置 10 min、200 °C 下干燥 10 min 后, 可在铝材上得到无色、有光泽的涂膜。涂膜厚度约为 1 mm, 接触角大于 90°。

### 3.6 以 $\gamma$ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷/甲基三乙氧基硅烷/正硅酸乙酯为原料

依次加入质量分数为 30.0% 的甲基三乙氧基硅烷、质量分数为 30.0% 的  $\gamma$ -环氧丙氧丙基三甲氧基硅烷、质量分数为 22.4% 丙二醇甲醚、质量分数为 7.5% 的水和质量分数为 0.1% 的盐酸(浓度 37%), 调节溶液 pH 值至 1.5, 浑浊液体会在 2 min 后变澄清。水解过程中体系温度会上升 5~10 °C。

该溶胶涂料必须在配置 48 h 后才能使用。室温放置 30 min 后, 涂膜仍然为液体; 200 °C 下干燥 10 min 后, 可得到厚度为 0.1~0.2 mm 的涂膜。

此配方专用于镀锌钢片的涂覆。

### 3.7 以氨基丙基三乙氧基硅烷/正硅酸乙酯/环氧树脂为原料

在带搅拌器的烧瓶里加入质量分数为 26.0% 的环氧树脂、质量分数为 17.0% 的正硅酸乙酯及质量分数为 17.0% 的乙醇, 搅拌 10 min 后, 加入质量分数为 40.0% 的  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷; 继续搅拌 4 h, 体系温度上升 5~10 °C。

产品为清澈橘色液体, 贮存期为 1 年; 加入流平剂可以得到更好的流平效果和附着力。溶胶涂料制备后 24 h 才能使用。在相对湿度为 50% 的环境中放置 12 h, 得到无色透明的干燥涂膜(指触干燥时间为 2 h), 涂膜厚度约 3 mm。水中放置 24 h 后涂膜无变化。此涂膜在聚氨酯、铜及玻璃上也有很好的附着力。

## 4 硅烷富锌底漆

在隔绝潮气的情况下向聚硅酸乙酯 [ $w(\text{SiO}_2) = 40\%$ ] 和  $N$ - $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷中加入锌粉, 可制成单组分富锌底漆, 而不会引起反应。在完全密封、没有潮气存在的条件下, 基于聚正硅酸乙酯和  $N$ - $\gamma$ -氨基

基- - 氨基三甲氧基硅烷等载体的单组分富锌底漆具有非常优异的贮存期。这种富锌底漆在涂布之后,树脂载体立即与环境中的潮气反应,发生水解和缩合反应,固化形成硬涂膜。传统面漆可以很容易地涂布在该富锌底漆漆膜上。这种单组分富锌底漆在以下情况下可以很好的保护钢材免受腐蚀。在富锌底漆的固化过程中,温度及

湿度是两个最重要的参数。

说明:本文部分数据来源于通用电气有机硅公司和德固萨公司的一些公开资料,数据可靠性与这些公开资料相同。数据的处理采用一些基本的方法,所得结论仅供参考。

## 研发动态

### 硅宝公司集成电路专用封装胶项目通过验收

2006年5月16日,四川省经济委员会在成都组织专家对成都硅宝科技实业有限责任公司承担的2004年四川省重点技术创新项目集成电路专用封装胶进行了验收。专家组认为该项目在专用聚合物的合成、填料的选择处理及工艺技术的研究方面取得了突破,产品达到了Q/71304249-7·006—2005标准的要求,导热系数达到了 $2.4\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 。(曾永红)

### 聚醚改性三硅氧烷湿润剂

广州市润研化工有限公司试制出具有超扩散能力的聚醚改性三硅氧烷湿润剂,经中山大学测试,其0.1%水溶液的表面张力为 $20.7\text{ mN/m}$ 。其显著特点是即使是0.03%的水溶液,也能在憎水表面迅速湿润扩散,扩散面积是相同浓度的非有机硅表面活性剂的20~30倍;因此,用于农药、除草剂水性配方中时,能大大提高其对植物叶茎的湿润扩散面积,明显降低农药、除草剂的用量,对于减少公害、保护环境,具有重大意义。目前,该产品已投入中试批量生产。(周涛)

### 石刻保护用有机硅-丙烯酸酯涂料

安徽大学的聂王焰等人以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯等为原料,通过种子乳液聚合法制得石刻文物用有机硅-丙烯酸酯乳液涂料。通过正交实验得到的优化工艺条件为:甲基丙烯酸甲酯15g,丙烯酸丁酯15g,丙烯酸羟乙酯15g,丙烯酸1.0g,甲基三乙氧基硅烷5g,复合乳化剂用量为单体总质量的6%,引发剂用量为单体总质量的0.3%。乳液的粘度为 $5\sim 6\text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,固体质量分数为30%,成膜性好;固化后的附着力为1级,铅笔硬度为 $5\sim 6\text{ H}$ ,耐水性实验96h无变化,耐洗刷性超过3000次,经耐酸性、耐

碱性、耐盐雾性试验后涂膜完好。

### 耐沾污性硅丙外墙乳胶漆

天津灯塔涂料公司的刘建颖以有机硅改性丙烯酸酯(硅丙)乳液为主体成膜物质,添加助剂和颜料等,制得耐沾污性外墙用硅丙乳胶漆。涂料中硅丙乳液的质量分数为35%~59%,颜填料质量分数30%~45%,成膜助剂2.0%~2.6%;涂料在容器中无硬块,搅拌后呈均匀状态,施工时涂刷二道无障碍,低温稳定性良好,表干时间低于1h;涂膜耐水性和耐碱性实验168h无异常,耐洗刷性超过15000次,耐人工气候老化性超过1000h,粉化实验为0级,变色实验为1级,耐沾污性小于3.2%,5次循环耐温变性实验后无异常。

### 高耐候性有机硅改性丙烯酸酯涂料

新疆灯塔屯河公司的酒新英针对新疆地区环境的特殊性,采用有机硅和丙烯酸酯拼用的方法,制得高耐候性有机硅改性丙烯酸酯外墙涂料。涂料在容器中无硬块,搅拌后呈均匀状态,施工时涂刷二道无障碍,低温稳定性良好,表干时间低于2h;涂膜经耐水性和耐碱性实验180h后无异常,耐洗刷性超过10000次,经耐人工老化性实验1000h不起泡、不剥落、无裂痕,耐沾污性不超过7%,5次循环耐温变性实验后无异常。

### 有机硅改性丙烯酸酯微乳液

第二炮兵工程学院的李淑娟等人运用非离子复合乳化剂和助乳化剂,通过包壳反应合成出具有不同有机硅含量的有机硅改性丙烯酸酯微乳液。当微乳液中有机硅的质量分数为3%~12%时,乳胶粒的粒径为 $10\sim 30\text{ nm}$ ;随着乳液中有机硅含量的提高,乳胶膜常温下的玻璃化转变温度和高温下的耐热性、耐化学腐蚀性提高。

$n$  ( $C_4H_9Br$ ) was 1 : 1. 2 : 1, reaction time was 3 hours.

**Key words:**  $n$ -butyl triethoxyl silane, tetraethoxyl silacane,  $n$ -bromobutane, magnesium

**Study on blending of silicone rubber and SBS.** HE Chuan-lan, ZHAO Qi (China Academy of Engineering Physics, Mianyang, Sichuan 621900). *Youjigui Cailiao*, 2006, 20 (4): 191 ~ 194

**Abstract:** The technical feasibility for the preparation of the composites with the blending of silicone rubber and SBS to was studied. The effects on the mechanical properties of the composites induced by blending parameters and composite constitutes were also studied. The experiment results indicated that the composites had a better compatibility when the content of SBS was 10%, blending temperature was 140 to 150, and blending time was 15 minutes to 20 minutes. When SBS blended with silicone rubber, it could improve the tensile strength of the silicone rubber. As the mass fraction of the SBS was 5% to 20%, its breaking elongation kept the same. The induction of SBS could improve the hardness and tensile strength of silicone rubber/SBS blended rubber sponge, and changed the form and structure of the abscess, which also the main factors arouse the change of hardness and tensile strength of silicone rubber/SBS blended rubber sponge. Its compressive property was fell too.

**Key words:** silicone rubber, SBS, blending, tensile strength, sponge

**Synthesis of fluoro-silicone emulsion.** FENG Lei<sup>1</sup>, WANG Xiu-xia<sup>2</sup>, FENG Shen-yu<sup>1</sup> (1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan, Shandong 250100; 2. Institute of Polymer Science, School of Materials Science and Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027). *Youjigui Cailiao*, 2006, 20 (4): 195 ~ 198

**Abstract:** The fluoro-containing monomer was prepared from fluocaprylic acid. Heptamethylcyclotetrasiloxane was synthesized by methylchlorosilane and dimethylchlorosilane. Then fluocyclosiloxane was synthesized by the additive reaction of fluoro-containing monomer and heptamethylcyclotetrasiloxane. The fluoro-silicone emulsion was synthesized by fluocyclosiloxane, D4 and emulsion. The synthetic route of fluoro-containing monomer, synthetic process conditions and performance of fluoro-silicone emulsion were discussed, and fluoro-silicone emulsion was characterized by infrared spectrum. When using dihexyl benzene sulphonate and OP-10 as composite emulsion, AIBN as initiator, the stirring rate of agitator kept 1500 r/min, temperature 65, time 6 hours, the

property of fluoro-silicone emulsion was stable. Its mass fraction was 20%, while that of fluocyclosiloxane was 15%. The cotton treated by fluoro-silicone emulsion had hydrophobic and oleophobic property.

**Key words:** heptamethylcyclotetrasiloxane, fluoro-silicone emulsion, emulsion polymerization, fluocaprylic acid, siloxane

**Application of silane in paint and coatings.** CAO Jiar-lin, LIANG Zhao-ming (Walex Group, Guangzhou, Guangdong 510620). *Youjigui Cailiao*, 2006, 20 (4): 199 ~ 204

**Abstract:** The latest applications of silane in coatings, including varies silane modified aqueous acrylic coatings, silane tackified base coatings, silane sol-gel coating and silane zinc base coatings, etc. It could be a reference in improving the properties of coating by the addition of silane in the recipe for the engineers.

**Key words:** silane, coating, sol-gel, zinc base coatings

**Progress on silicone industry of foreign countries in 2005.** ZHOU Qin, ZENG Xiang-hong, TAN Jun, ZHANG Ai-xia (Chenguang Research Institute of Chemistry Industry, China Bluestar, Chengdu, Sichuan 610041). *Youjigui Cailiao*, 2006, 20 (4): 205 ~ 211

**Abstract:** According to the public information in silicone industry of foreign countries in 2005, the market status during 2005 was analyzed. The development of several famous silicone companies was introduced and the new products research in the field of silicone was discussed.

**Key words:** silicone, silicone rubber, silicone resin, silicone oil

**Development and application of silicone materials.** LI Hantang (South Shuguang Research and Design Institute of Rubber Industry, Haohua Group, Guilin, Guangxi 541004). *Youjigui Cailiao*, 2006, 20 (4): 212 ~ 217

**Abstract:** It was introduced the market, development, performance, application and future trend of silicone material.

**Key words:** silicone, market, product, trend

**The Blending technology of mixed silicone Rubber (IV).** HUANG Wen-run (Chenguang Research Institute of Chemistry Industry, China Bluestar, Chengdu 610041, Sichuan). *Youjigui Cailiao*, 2006, 20 (4): 218 ~ 223

**Abstract:** The preparation of several kinds of the mixed silicone rubber for rubber roller was introduced, which includes low hardness the mixed silicone rubber for rubber roller, low siloxane the mixed silicone rubber for rubber roller, paper feeding the mixed silicone rubber for rubber roller, and the mixed silicone rubber for industrial rubber roller.

**Key words:** mixed silicone rubber, rubber roller, general, paper making