

文章编号 1000-5013(2000)03-0271-04

# 耐水性水玻璃复合涂料的研制

陈秀琴 杨少明

(华侨大学化工学院, 泉州 362011)

**摘要** 采用适量氟硅酸钠改性剂和有机胺促进剂对基料水玻璃进行改性, 协调粘性、耐水性和凝胶时间的相互关系. 以磷酸、氧化硅、氧化锌、铝盐、钙盐及钡盐等为原料制备磷硅酸盐固化剂. 用固化剂促进水玻璃的聚合和二氧化硅凝胶的缩合, 并用苯丙乳液作为辅助成膜物质. 然后利用正交法优选配方, 制得耐水性良好、附着力强、耐水的水玻璃复合涂料. 它具有成本低廉、不污染环境和耐老化等特点, 可应用于防火涂料和外墙涂料上.

**关键词** 水玻璃复合涂料, 苯丙乳液, 耐水性建筑涂料

**中图分类号** TU 56<sup>+</sup> 1.65

**文献标识码** A

无机高分子涂料和有机高分子涂料相比, 具有原料丰富、成本低廉、无污染、耐高温和耐老化等优点. 它符合当代建筑材料节能和环保的要求, 应用于防火涂料和外墙涂料上. 70年代初, 日本首先开发了碱金属硅酸盐型和硅溶胶型两种, 后者耐水性较好. 但目前我国硅溶胶的生产大多采用离子交换法, 成本较高. 碱金属硅酸盐以丰富的二氧化硅、氢氧化钠为主要原料, 价格低廉. 国内曾报道过 NW-811 无机外墙涂料、自干型硅酸钠复合建筑涂料的研制<sup>[1~2]</sup>. 无机高分子涂料与有机涂料相比, 耐水性还不够理想, 影响了它的发展. 本文综合多种工艺措施, 提高其耐水性.

## 1 实验部分

### 1.1 水玻璃的改性

将钠水玻璃(40.0 Be<sup>°</sup>20, 模数 3.00, 厦门市化工厂)和钾水玻璃(43.5 Be<sup>°</sup>20, 模数 2.53, 上海市泡化碱厂)按一定比例混合. 选用  $AlF_3$ ,  $Na_2SiF_6$  和三乙醇胺为改性剂, 与水玻璃混合. 在加热搅拌下反应一定时间后备用.

### 1.2 固化剂的制备

采用如下配方(化学组成以质量分数表示, 下同), 以及工艺条件制得固化剂 1<sup>#</sup>, 2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup>.

(1) 配方 1(固化剂 1<sup>#</sup>).  $SiO_2$  0.30~0.50,  $P_2O_5$  0.40~0.60,  $ZnO$  0.05~0.10,  $BaSO_4$  0.05~0.10,  $CaO$  0.15~0.30.  $P_2O_5$  和  $CaO$  在适量水中混均反应, 烘干后再与其余试剂混均.

在 1 300 ℃ 以上恒温, 得到烧结物, 研磨成粉末备用.

(2) 配方 2(固化剂 2<sup>#</sup>).  $\text{CaCO}_3$  0.05 ~ 0.10,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0.30 ~ 0.35,  $\text{SiO}_2$  0.20 ~ 0.30,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  0.10 ~ 0.30,  $\text{BaSO}_4$  0.05 ~ 0.20,  $\text{ZnO}$  0.05 ~ 0.10.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  反应后于 600 ~ 800 ℃ 烧结、粉碎, 再与其余粉末混合. 在 1 200 ℃ 烧结, 然后粉碎.

(3) 配方 3(固化剂 3<sup>#</sup>).  $\text{CaSiO}_3$  0.20 ~ 0.50,  $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2$  0.30 ~ 0.50,  $\text{MgO}$  0.05 ~ 0.20,  $\text{SiO}_2$  0.05 ~ 0.30. 4 种粉末混合均匀, 混合物在 1 000 ~ 1 200 ℃ 烧结, 然后粉碎.

### 1.3 乳液的制备

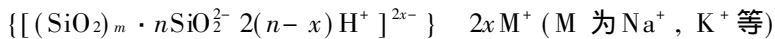
(1) 苯丙乳液的制备. 一定量的水外加乳化剂 OP 0.06 ~ 0.08,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  0.0005 ~ 0.0006,  $\text{NaHCO}_3$  0.0004 和十二烷基硫酸钠 0.011. 将混合物加热至 65 ℃ 完全溶解, 升温至 76 ~ 80 ℃, 在 4 h 内边搅拌边滴加苯乙烯 0.45 和丙烯酸丁酯 0.55 的混合液. 然后, 在 90 ℃ 恒温搅拌 0.5 h. 降温到 30 ~ 50 ℃, 用水玻璃调节至 pH 为 9 ~ 11 再出料, 然后过滤备用.

(2) 聚丙烯酰胺乳液的制备. 以甲基丙烯酸丁酯和丙烯酰胺为单体, OP 乳化剂和十二烷基硫酸钠为乳化剂, 水玻璃作为 pH 值调节剂进行乳液聚合, 得到不同 pH 值的乳液.

## 2 结果与讨论

### 2.1 水玻璃的改性

水玻璃稳定胶体的结构可表示为



固相胶核 ——— 紧密层 ——— 扩散层

胶体离子

扩散双电层

水玻璃改性是为了促进硅氧聚阴离子进一步聚合, 或使某种憎水基团取代一部分水玻璃分子两端的钠离子而提高其耐水性. 改性时必须考虑粘性、耐水性和凝胶时间的相互制约关系. 试验结果表明,  $\text{AlF}_3$  使水玻璃很快凝结;  $\text{ZnO}$  与水玻璃作用缓慢, 可作为固化剂使用而不适合作改性剂. 最佳改性条件为外加 0.01 的, 0.002 的促进剂, 反应时间为 30 ~ 40 min, 温度为 50 ℃. 图 1 为不同氟硅酸钠掺量的水玻璃粘度  $\eta$  随反应时间  $t$  的变化关系. 图中曲线 1 ~ 3 的氟硅酸钠掺量分别为 0.002 5, 0.007 5 和 0.01, 曲线 4 的氟硅酸钠掺量为 0.012.

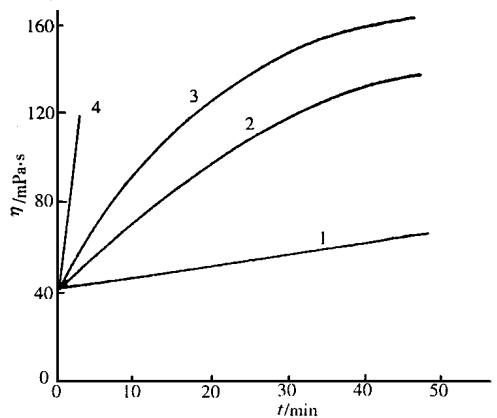


图 1 水玻璃粘度随反应时间的变化关系

### 2.2 固化剂的制备和固化作用

水玻璃在常温干燥过程中, 阳离子通过与硅氧聚阴离子配位起架桥作用. 用多价阳离子化合物作为水玻璃基料的改性剂或固化剂, 以取代  $\text{Na}^+$  和  $\text{K}^+$  离子, 形成不溶涂膜. 同时, 使用能缓慢释放出弱酸的物质作为固化剂<sup>[6~6]</sup>.

多种聚磷硅酸盐可用通式  $\text{MO} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{P}_2\text{O}_5$  表示. 其摩尔比值  $r(r = x/y)$  体现了耐水

基团释放磷酸离子的能力。固化剂与基料成胶时, 聚磷硅酸所释放出来的磷硅酸根离子逐渐与硅酸根离子反应, 形成三维立体网状结构。当比值过低时, 形成的三维立体网状结构封闭不牢, 耐水性不理想; 反之, 比值过高, 则粘性太低, 凝胶过快。另外,  $r$  值还会影响涂膜的强度。 $r$  值太大时, 必将降低水玻璃的  $\text{OH}^-$  浓度、增大表面能, 到一定值时会失去对基质的浸润性。

3 个配方中, 配方 2 制备的固化剂最好, 其  $r$  值约为 0.7。两性氧化物  $\text{ZnO}$  有利于调节这类固化剂的性能发挥。图 2 为固化剂  $2^\#$  的固化作用(硬度  $H$ ) 随时间  $t$  的变化关系。从图中可以看出, 与不添加固化剂比较, 硬度很快随固化时间延长而增大。

2.3 拼用有机高分子成膜物

由于水玻璃胶体和有机乳液均属介稳体系。因此只有在电性能一致时两者拼混, 才能保证混合体系的稳定性, 故采用阴离子型表面活性剂。虽然阴离子型苯丙乳液与阴离子型水玻璃有相同电性, 但两者混合仍可能形成凝胶。这是因为两组份的 pH 值相差较大, 两者双电层都发生较大变化。聚合过程中调节 pH 到弱碱性, 即可解决问题。

2.4 复合涂料优化配方

利用正交法得到优化配方:  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  改性的水玻璃 100%, 改性苯丙乳液 15%, 固化剂 10% (80% 的配方 2 + 20% 的  $\text{ZnO}$ )、云母 65%, 成膜助剂乙二醇、分散剂、消泡剂少量。其中, 用水玻璃、 $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  改性的水玻璃和三乙醇胺改性的水玻璃作为主要成膜物质, 用改性苯丙乳液、SBR 乳液和丙烯酸胺乳液作为辅助成膜物质, 并采用固化剂  $1^\#$ ,  $2^\#$ ,  $3^\#$ 。涂膜的硅酸根溶出率  $S$  随时间  $t$  的变化关系, 如图 3 所示。

按国标 GB 10222-88 测得涂膜的性能, 如表 1 所示。表中  $f_a$  表示附着力(划格法),  $\eta$  为粘度(ISO 杯法),  $f_c$  为遮盖力。

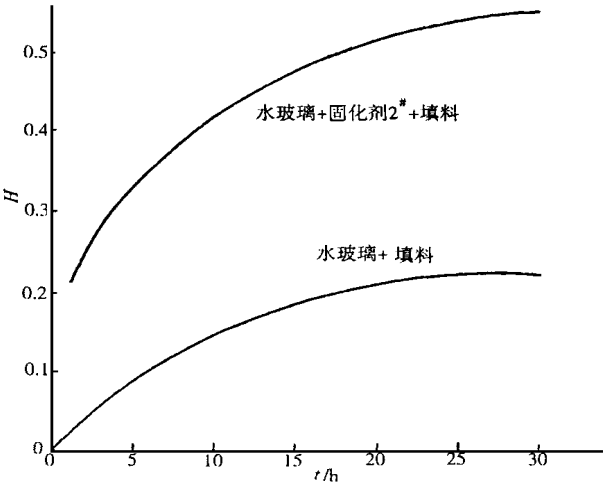


图 2 成膜物表面硬度与固化时间的关系

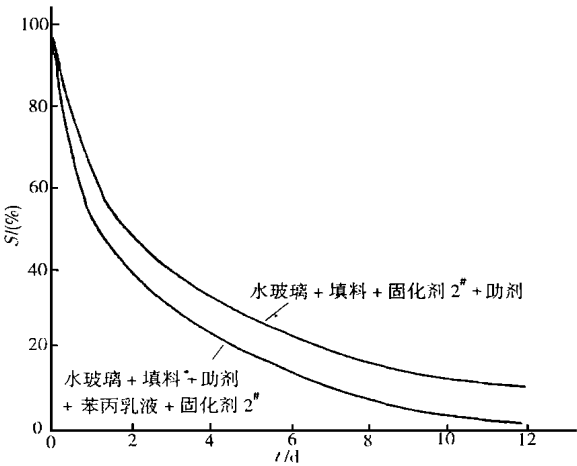


图 3 涂层的硅酸根溶出率与固化时间的关系

表 1 涂膜的性能

$f_a/(\%)$	$\eta/s$	$f_c/\text{Pa}$	贮存稳定性	耐水性	耐碱性
100	50	$2.8 \times 10^4$	180 d 可搅拌, 无凝聚、生霉现象	500 h, 无气泡、软化、剥落现象, 无明显变色	300 h, 无气泡、软化、剥落现象, 无明显变色

### 3 结 束 语

用  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  对水玻璃进行改性. 使用含磷硅酸钠和氧化锌等的复合固化剂, 以及拼用改性苯丙乳液等多种途径, 制备水玻璃复合涂料, 并改善其耐水性. 研制的复合涂料具有耐水性好、附着力强、耐高温和耐老化等优点, 可应用于防火涂料和外墙涂料.

### 参 考 文 献

- 1 张贻鑫. NW-811 无机外墙涂料的研制[J]. 涂料工业, 1985, (6): 6~10
- 2 张 策. 自干硅酸钠复合建筑涂料[J]. 涂料工业, 1993, (1): 15~18
- 3 Langihle K B, Nguyen D, Bernt J D. Constitution and properties of phosphosilicate coatings[J]. J. Mater. Sci., 1993, 28: 4 175~4 182
- 4 Dent-Glasser L S, Alan-Gard J, Lachonski E E. The reaction of zinc oxide and zinc dust with sodium silicate solution [J]. J. Appl. Chem. Biotechnol., 1978, 28(6): 799~810
- 5 德田晋吾, 千庸夫, 酒井贵明. 水 & 系无机质涂料[J]. 科学 & 工业, 1983, 57(5): 183~187

## Preparation of Sodium Silicate Composite Coating with High Water Tolerance

Chen Xiuqin      Yang Shaoming

(College of Chem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** Sodium Silicate as base material is modified by using sodium fluorosilicate in appropriate amount and organic amine as modification accelerator to coordinate the interrelation of viscosity and water tolerance and gelation time. Firming agent is prepared by using phosphoric acid, silicon oxide, zinc oxide, aluminium salt, calcium salt and barium salt as raw materials. The polymerization of sodium silicate and gel condensation of silicon dioxide are accelerated by using the firming agent. Auxiliary film forming matter is made of phenylpropyl emulsion. Then the prescription is optimized by orthogonal method. Thus a sodium silicate composite coating with good water tolerance and strong adhesion is prepared. The coating is characterized by cheap in cost, pollution-free and aging resistant. It can be applied as fire-proofing coating and outer wall coating.

**Keywords** sodium silicate composite coating, phenylpropyl emulsion, water resistant building material