

功能性单体制备丙烯酸酯乳液 聚合稳定性研究

胡智华^{1,2}, 钱 宇¹, 江燕斌¹

(1. 华南理工大学化工研究所, 广州 510640; 2. 茂名学院化工学院, 525000)

摘 要: 介绍了以功能性单体采用乳液聚合法制备丙烯酸酯乳液。重点论述了聚合工艺、单体加入方式、引发体系、乳化体系、聚合温度、搅拌速率、功能性单体种类和用量以及 pH 值和电解质等因素对丙烯酸酯乳液聚合过程稳定性的影响, 并简要介绍了其控制方法。

关键词: 乳液聚合; 功能性单体; 丙烯酸酯乳液; 聚合稳定性

中图分类号: TQ 433. 436 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253—4312(2003)06—0014—05

0 引 言

在乳液聚合过程中, 凝聚物的形成在乳液生产中具有极大的危害, 它不仅降低了收率, 增加了聚合装置的停机时间(清理凝聚物), 而且加大了各釜间产品的不一致性, 增加了凝聚物的处理费用。因此, 聚合过程的稳定性对乳液制备过程有着重要的影响。乳

液在制备过程中, 内部反应极其复杂, 如果反应过程控制不当或选用的工艺、配方不合适等, 均可能导致凝聚现象的发生。凝聚的形态有多种, 如可能产生一些粗粒子; 有时可能在整个反应器内凝成一团; 更为严重时, 有可能使乳液体系失稳, 从而使聚合过程失败。

乳液聚合过程中凝聚物主要通过 2 种途径形

的膨胀防火涂料, 它们的膨胀发泡机理基本上都是一致的, 都是酸源、气源和碳源三者有机协调的结果。本研究所得结果, 具有一定的普遍意义。

(1)对于膨胀型防火涂料, 涂层在膨胀发泡形成阻隔隔热保护层的过程中, 存在着发泡率与发泡层密实度这一对矛盾, 如何解决好这一对矛盾, 是研究高效优质膨胀防火涂料的关键技术之一;

(2)膨胀型防火涂料阻燃隔热性能优劣的差别, 可用发泡层品质的高低来判别。发泡层的品质不能单用发泡层发泡率大小或发泡层疏密来衡量, 而是由这 2 个方面共同体现。在膨胀型防火涂料的研制过程中, 要获得高质量的发泡层, 应兼顾这 2 个方面, 探索发泡剂与骨架材料的合理配比, 使膨胀发泡层在高度和密度上达到最佳值。

参考文献

[1] Qin Wenqing, Li Feng. The Study and Application of LL Flame

Retardant. Fire and Materials. 1993, (17): 201~203.

[2] 国家防火建筑材料质量监督检验中心. 2001 中国防火建材产品技术手册. 成都: 四川科学技术出版社, 2002.

[3] OU Yuxiang. Fire Retardant—Manufacture, Performance and Application. Beijing Weapon Industry Press. 1997.

收稿日期 2003—02—10

作者简介 覃文清, 女, 副研究员, 1982 年毕业于华东化工学院, 长期从事防火涂料及阻燃材料的产品开发研究和阻燃技术方面的理论研究工作。研究出饰面型防火涂料, 钢结构防火涂料, 电缆防火涂料, 预应力混凝土楼板防火涂料, 隧道防火涂料, 有机、无机防火堵料, 阻火包, 防火密封条等多项科研成果, 分别获得部、省级科技进步奖。目前承担“火灾动力学演化与防治基础”国家重点基础研究项目中的“清洁高效阻燃新技术原理”课题的研究。

通信地址 四川都江堰市 102 信箱

联系电话 (028)87123780 88981355

电子信箱 Xfkyszhs@mail.sc.cninfo.net

成^[1]: 第一, 乳液聚合过程中乳液稳定性的丧失引起乳胶粒的絮凝, 最终形成微观或宏观的凝聚物; 第二, 单体的聚合机理有别于乳液聚合机理, 形成了非乳胶粒型聚合物。本文在对乳液聚合方法合成丙烯酸酯乳液过程中凝聚物形成机理作简要分析的基础上, 重点论述了各种因素对丙烯酸酯乳液聚合过程稳定性的影响, 并简要介绍了其控制方法。

1 实验部分

1.1 实验原料

丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸(AA)、甲基丙烯酸(MAA)、甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)等, 均为新鲜蒸馏的; 十二烷基苯磺酸(DSB)、壬基酚聚氧乙烯(40)醚(NP-40)、异辛基酚聚氧乙烯(10)醚(OP-10)和过硫酸铵等, 均配成一定浓度的水溶液待用。

1.2 乳液聚合

纯单体滴加法: 将部分单体、水和乳化剂在反应釜内预乳化 30 min, 然后加入引发剂, 升温至 80℃反应约 30 min 后, 开始滴加混合单体, 其间补加引发剂, 在 3 h 内滴完。滴完后, 升温至 90℃保温 1 h, 降温, 用氨水调节乳液的 pH 值为 7~8.5, 过滤, 出料。

预乳化单体滴加法: 先将单体、部分乳化剂和水在室温下预乳化制得乳液, 将部分该预乳液、适量引发剂和水置于反应釜中, 在 75~85℃下反应约 30 min, 然后同时滴加预乳液和引发剂水溶液, 在 4 h 内滴完。滴完后, 升温至 90℃保温 1 h, 降温, 用氨水调节乳液的 pH 值为 7~8.5, 过滤, 出料。

2 结果与讨论

2.1 乳化体系的影响

2.1.1 乳化剂类型的影响

乳化剂类型的选择和用量的确定是决定乳液聚合体系稳定性的 2 个关键因素。聚合反应前可分散增溶单体, 形成较稳定的单体乳液; 聚合过程中提供引发聚合反应的场所——单体增溶胶束; 聚合反应后吸附于乳胶粒子表面, 稳定乳胶粒子, 使之不发生凝聚^[2]。一般认为, 采用非离子型表面活性剂为乳化剂的乳液聚合反应, 温度将明显影响聚合反应的稳定性, 因为当温度升高时, 水分子的布朗运动加快, 水合作用减小, 水合保护层遭破坏, 聚合物乳液粒子便聚集成更大的粒子而沉降。如果采用阴离子型表面

活性剂作为乳化剂, 聚合物粒子表面吸附已电离的乳化剂阴离子而带负电, 这种带电的乳胶粒子是靠同种电荷的斥力而稳定的, 因而具有较好的机械稳定性, 但对电解质的稳定性相对较差^[3]。

对于乳液聚合体系, 乳化剂可通过单体与乳化剂的 HLB 值相近的原则或通过单体的乳液稳定性试验来选择, 但对含有强亲水性单体甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)和甲基丙烯酸(MAA)的多元共聚合体系, 稳定的乳化剂体系仍需通过试验确定。为此, 本研究进行了几种类型的乳化剂试验, 如表 1 所示。

表 1 乳化剂类型对乳液聚合反应稳定性的影响

乳化剂类型	反应状况
NP-40	后期絮凝, 搅拌轴有大量凝聚物
DSB/OP-10	反应平稳
DSB/NP-40	反应平稳
DSB	反应器壁结皮严重

注: 实验中乳化剂占单体总量的 3%, 非离子型乳化剂与阴离子型乳化剂的用量比例为 2:1

由表 1 可见, 配合使用非离子型和阴离子型乳化剂可获得较稳定的聚合过程, 且转化率也较高。对机械稳定性不好的乳液, 加大阴离子型乳化剂的用量, 可减少搅拌轴叶片及温度计套管上吸附的凝聚物; 对化学稳定性不好的乳液, 增加非离子型乳化剂的用量, 可减少反应容器内壁结皮等现象。

2.1.2 乳化剂用量的影响

根据 Smith 和 Ewart 理论, 体系中乳胶粒数目 N 与乳化剂总表面积 $\alpha_s \cdot S$ 、自由基形成速率 ρ 、聚合物乳胶体积增加速率 μ 有如下关系:

$$N = K(\rho/\mu)^{\frac{2}{5}}(\alpha_s \cdot S)^{\frac{3}{5}}$$

式中, K ——常数; α_s ——单位浓度表面活性剂的表面积; S ——乳化剂浓度。

该式表明, 乳化剂浓度的大小, 不仅关系到形成胶束的多少, 也直接影响乳胶粒的粒径和乳液的粘度。适量的乳化剂在乳胶粒表面吸附而产生的静电和立体稳定作用是乳液稳定的保证。本研究选择常用的非离子型乳化剂(NP-40)与阴离子型乳化剂十二烷基苯磺酸(DSB)进行实验, 其中阴离子型乳化剂与非离子型乳化剂的质量比为 12~3, 添加量为单体用量的 1.0%~5.0%。不同的乳化剂用量对聚合反应稳定性的影响如表 2 所示。

表2 乳化剂用量对乳液聚合反应稳定性的影响

乳化剂用量/%	反应状况
1	后期大量大粒子生成
2	少量大粒子生成
3	反应平稳
4	后期破乳
5	后期破乳

注: 非离子型乳化剂与阴离子型乳化剂的用量比例为2f

从表2可以看出, 随着乳化剂用量的增加, 体系中形成的胶束数目增多, 引发和反应速度加快, 粒径变小, 粒子的比表面积增大, 粒子间相互作用力增大, 粒子流动的阻力也增大, 造成体系的粘度增大, 稳定性增加; 但当其用量过高时, 形成的粒子过小, 表面能过大, 乳胶粒间的凝聚倾向增大, 乳液稳定性下降。而当乳化剂用量较少时, 乳化剂浓度降低, 胶束数目减少, 粒度增大, 最终生成大粒子, 从而使体系的反应稳定性变差, 乳化剂用量以3%为宜。

2.2 引发剂体系的影响

引发体系对于油性单体乳液的聚合稳定性影响不明显, 但对于含有水溶性官能团单体的聚合体系的乳液聚合稳定性有较大的影响。丙烯酸酯类乳液聚合绝大多数属自由基聚合反应, 常用水溶性过硫酸盐(多用 $K_2S_2O_8$ 和 $(NH_4)_2S_2O_8$)及油性氧化还原引发剂。单纯采用水溶性的过硫酸铵为引发剂, 聚合过程稳定性较差, 并且制备的共聚物乳液有很浓的单体气味, 单体残留量大, 增加引发剂的量, 则易使乳液粒子变粗, 粒径变大, 反应稳定性变差, 甚至生成大量的凝胶而使实验无法进行。而采用油性氧化剂构成氧化还原引发体系时, 可获得较稳定的聚合过程, 但转化率较低。

就同一引发剂而言, 引发剂用量的多少影响着聚合反应的速率和乳液的品质。引发剂的量太少, 不易引发聚合, 反应速率太慢, 剩余单体含量高, 易出现分层; 引发剂的量太多, 聚合不平稳, 控制不当易产生大颗粒^[4]。实际应用中, 较适宜的引发剂量为单体总量的0.3%~0.6%, 其中选用0.3%~0.4%的引发剂量, 可使制备的丙烯酸酯乳液呈现出蓝光, 乳液粒子的粒度小, 乳液的稳定性好。在本研究过程中, 前期使用油溶性的叔丁基过氧化氢—甲醛合次硫酸氢钠组成的氧化—还原引发体系得到稳定的聚合体系; 在滴加结束后, 补加一定量的过硫酸盐引发剂以降低乳液中单体的残留含量。具体实验结果如表3所示。

表3 引发剂用量对乳液聚合反应稳定性的影响

引发剂用量/%	反应状况
0.1~0.2	有黄色液分层
0.3~0.4	反应稳定
0.5~0.6	反应稳定
0.7~0.8	后期大粒子生成
0.9~1.0	全部凝聚

注: 非离子型乳化剂与阴离子型乳化剂的用量比例为2f

2.3 功能性单体的影响

选择带有一定极性基团的多官能单体作为反应性功能单体, 可使共聚物产生轻微的交联, 并形成一定程度的网络结构, 用形成分子网络的化学键代替单纯的分子间作用力, 在一定程度上提高了共聚物的刚性, 且由于极性基团的引入, 提高了共聚物乳液的内聚力。含官能团单体对聚合稳定性的影响因种类而异。对于水溶性的AA、HEMA或MAA, 丙烯酸链节倾向于分布在粒子表面和近表层, 降低了乳胶粒与水的界面能, 它的存在对聚合过程稳定性有利; 但另一方面, 由于水溶性的AA、HEMA或MAA尤其是AA的强亲水性, 在乳胶粒的形成过程中易发生水相均聚, 影响共聚组成甚至使体系失稳破乳^[5]。随着AA或MAA含量的增加, 乳液共聚过程的稳定性增加; 但当其含量超过3%~4%后, 稳定性增加趋势变缓; 随着功能性单体用量的进一步增大, 共聚物乳液的聚合稳定性能又开始下降。产生这种情况的原因可能是: 随着功能性单体用量的增加, 体系中的交联点数目也逐渐增加, 当其用量达到3%~4%时, 体系中交联点数及其分布与引入的极性基团的数量正好处于一个最佳状态; 再增加功能性单体用量, 导致分子间发生交联和形成氢键的几率增大, 体系中的交联度过大, 使共聚物乳液聚合反应体系凝聚而失稳^[9]。

多次的实验结果表明, 采用功能性单体滴加的方法, 在一定的用量范围内(如表4所示), 且控制其滴加速度, 可提高聚合反应体系的稳定性。

表4 功能性单体用量对乳液聚合反应稳定性的影响

功能性单体用量/%	反应状况
1~2	反应基本平稳
3~4	反应平稳
5~6	反应平稳
7~8	有大颗粒
9~10	凝胶

注: 非离子型乳化剂与阴离子型乳化剂的用量比例为2f

2.4 聚合工艺及单体加入方式和速度的影响

2.4.1 聚合工艺的影响

乳液聚合的基本工艺过程目前有间歇聚合、半连续聚合、连续聚合及种子乳液聚合等。在所有聚合方法的聚合过程中, 均有产生乳胶粒子凝聚现象的可能, 有无凝聚物产生以及产生多少与聚合过程中体系的稳定性密切相关^[7]。为了考察聚合工艺对聚合反应稳定性的影响, 本研究采用了3种聚合工艺进行实验, 结果如表5所示。

表5 聚合工艺对乳液聚合反应稳定性的影响

聚合工艺	实验现象
间歇式反应	加入引发剂5 min后, 反应温度迅速升高, 暴聚
半连续式反应	加热过程反应平稳, 后期升温现象不严重
种子乳液聚合	加热过程反应平稳, 后期升温现象不严重

通过实验发现: 间歇式反应经过一段诱导期后, 反应开始进行, 一旦开始反应, 由于热量的转移不及时, 会使反应器内部温度急剧升高, 反应温度一度达到95℃, 内部暴聚, 处于沸腾状态。此时由于反应速率快, 乳化剂不能迅速地吸附到乳胶粒表面以维持乳胶粒的稳定, 乳胶粒子之间的聚结作用力增大, 从而导致凝聚产生使反应失稳。半连续加料和种子乳液聚合不仅可减少水溶性聚合物的产生, 而且可以避免其他聚合反应的出现, 因而聚合稳定性比间歇加料法为好。

2.4.2 单体加入方式与滴加速度的影响

实验研究表明, 预乳化单体滴加法中预乳化使单体混合均匀, 有利于乳液聚合正常进行和共聚物组成均一; 但制备高固含量乳液时, 预乳液的相比较较大, 聚合反应体系的粘度大, 单体转化率低, 乳液贮存稳定性变差。对于纯单体滴加法, 聚合过程中乳液的固含量稳定增加, 乳液聚合反应可以稳定进行, 并且可以得到稳定的聚合物乳液。

据文献[8]介绍, 单体的正常滴加速度略慢于聚合反应速度, 以使加入的物料和回流的冷凝液在反应釜内吸入的热量与聚合反应放出的热量维持平衡。若单体滴加过快, 一定时间内放热量增多, 会形成暴聚, 乳胶粒凝聚, 乳液聚合反应稳定性降低。延长滴加时间, 有利于降低残余单体含量, 提高乳液聚合反应稳定性, 但使生产周期加长。

2.5 聚合温度的影响

聚合反应的最低温度必须保持在引发剂分解诱发温度之上, 以保证游离基的不断供给及反应的连续进行, 否则会发生“停聚”的现象, 导致整个聚合反应失败。丙烯酸酯类乳液聚合反应温度通常控制在回流温度, 预乳液滴加阶段反应温度控制在75~85℃, 聚合反应接近终点时, 回流减少, 反应温度可以上升到90~95℃。聚合温度低于75℃时, 反应速度明显减慢, 滴加的预乳化单体不能很快聚合, 造成体系中单体局部浓度过大, 极易引起暴聚冲釜, 操作难度增大; 若聚合温度过高, 聚合反应速率增大, 聚合物粒子变软粘性增加, 使乳胶粒子间因碰撞而凝聚的可能性增加, 不利于乳化体系的稳定; 聚合反应温度高于85℃时, 乳液内部易产生粗粒子。不同温度区间的实验结果如表6所示。

表6 聚合反应温度对乳液聚合反应稳定性的影响

反应温度/℃	实验结果
70~75	反应时间较长, 后期温度升高, 产生凝聚物
75~80	有蓝光, 较理想
80~85	有蓝光, 较理想
85~90	含部分大颗粒乳胶粗粒子
90以上	凝聚物明显增多, 反应稳定性下降

实验中还发现, 如果聚合体系中同时存在可发生交联反应的含官能团单体, 则聚合温度升高会加快乳胶粒间交联反应速度, 但会降低乳液的聚合稳定性。

2.6 搅拌速率的影响

当搅拌速率过大时, 由于剪切力的作用, 使乳胶粒子具有高速旋转的动能, 粒子的碰撞会使粒子相互聚结在一起; 当搅拌速率过小时, 体系内部不能充分混合, 单体易在反应器上部形成一滞流层, 乳化剂不能把单体充分乳化, 单体不能被充分消耗, 当升温时, 单体内易于发生本体聚合, 大量反应热不能及时导出, 导致反应自动加速, 最终整个反应器内发生凝聚。实验结果表明: 当搅拌速度大于600 r/min时, 易产生大量的泡沫, 从而导致聚合反应失稳; 当搅拌速率低于150 r/min时, 聚合反应后期易于产生大量的粗粒子, 有大块凝胶出现。

一般乳液聚合过程中, 常规搅拌可为体系提供足够的混合作用; 但对大型工业反应器, 适当增加搅拌强度可减少或消除大液滴和单体层的存在, 消除本体聚合引起的凝聚物, 提高聚合稳定性。

2.7 pH 值的影响

一方面, 由于丙烯酸酯类在碱性条件下有水解的倾向, 为了防止单体水解并调节反应速度, 一般要将 pH 值调到酸性; 但另一方面, pH 值的变化对乳化剂的作用又会产生影响, 非离子型乳化剂对 pH 值的变化不敏感, 但阴离子型乳化剂在弱碱性范围内有效, 这又需要在乳液聚合过程中把 pH 值调到碱性。把这一对矛盾关系协调好, 可以使乳液聚合反应平稳地进行下去。实验研究结果表明, 在聚合反应前及聚合反应过程中添加少量的 pH 值缓冲剂溶液, 把反应液的 pH 值调节到 6~7, 可以使聚合反应平稳地进行下去。乳液聚合反应终了时, 为使乳液具有良好的稳定性, 调节乳液有合适的粘度以及防止对容器的腐蚀, 又要用稀氨水在乳液冷却到 60℃以下时把乳液调到碱性, 这时乳液的稳定性将会有明显的好转。

此外, 引发剂的效能也与乳液的 pH 值密切相关。

2.8 其他因素的影响(表 7)

在乳液聚合中, 金属离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 等能使十二烷基苯磺酸(DSB)沉淀而失去乳化作用, 使聚合反应不稳定, 同时金属离子的存在会与自由基反应而降低引发剂效率使聚合物分子结构发生变化。

在乳液聚合体系中, 电解质含量和乳液固体含量增加, 乳液的聚合稳定性会变差, 而且共聚物组成中 MA 与 BA 的比例越大, 聚合过程形成的凝聚物越多。

乳液聚合体系中, 当缓冲剂的用量过大时容易使乳液聚合过程的稳定性降低, 主要可能是因为过量的缓冲剂起到了电解质的作用。

乳液聚合所用的水相比对乳液聚合的稳定性有一定的影响。当采用的水为非精制水时, 反应过程的稳定性降低, 易凝聚; 当水相比较小时, 水相不能将油相包容, 油相彼此连接在一起, 聚合时也会发生凝聚。

当聚合反应过程中混入杂质, 易于成为聚合反应的核心, 也容易产生粗粒子。

表 7 一些相关因素对乳液聚合反应稳定性的影响

实验内容	实验结果
缓冲剂用量> 2%	产生大量粗粒子
配料混入杂质	产生大量粗粒子
仪器壁不净	产生大量粗粒子
采用非精制水	产生大量粗粒子
水与单体比< 1	反应过程易凝聚

3 结 语

(1)单纯用阴离子型或非离子型乳化剂都可能导致反应失稳, 应采用阴、非离子型乳化剂复配使用, 并且乳化剂的量占单体总量的 3%左右时聚合反应最稳定。

(2)对丙烯酸酯乳液聚合体系, 采用油溶性的氧化还原引发体系比用水溶性的过硫酸盐引发体系的聚合稳定性好; 并且引发剂量为单体总量的 0.3%~0.6%时, 聚合反应最稳定。

(3)功能性单体的用量及加入方式影响丙烯酸酯类乳液聚合反应的稳定性。功能性单体适宜的量单体总量的 3%~4%, 采用功能性单体滴加的方法, 并控制其滴加速度, 可使聚合反应体系的稳定性提高。

(4)聚合工艺及单体的加入方式、pH 值过大或过小、反应温度过高($> 85^{\circ}\text{C}$)、体系中电解质的量过大、搅拌速度过大($> 600\text{ r/min}$)或过小($< 150\text{ r/min}$)以及不合适的原料配比及用量等均可导致凝聚而使乳液聚合反应不能进行。

参考文献

[1] 余樟清, 陈焕钦, 李伯耿, 等. 含官能团单体丙烯酸乳液的聚合稳定性. 新型建筑材料, 1999, (4): 33~35.

[2] 赵永金. 影响丙烯酸酯类乳液聚合稳定性的因素及控制方法. 石河子农学院学报, 1994, 12(3~4): 113~116.

[3] 王雅珍, 张毅, 庞显志. 丙烯酸酯乳液胶粘剂的合成与应用. 齐齐哈尔轻工学院学报, 1995, 11(1): 34~36.

[4] 李建宗, 张洪涛. MB 系列静电植绒粘合剂的研制. 粘接, 1987, (5): 11~14.

[5] 郭明, 孙建中, 周其云. 聚硅氧烷/聚丙烯酸酯共聚乳液的合成与表征. 高校化学工程学报, 2002 16(2): 180~184.

[6] 方少明, 冯先平, 程海军. 乳液型丙烯酸酯压敏胶. 粘接, 1996, (2): 13~15.

[7] 耿耀宗. 涂料应用科学与工艺学. 北京: 中国轻工业出版社, 1994.

[8] 史沈明. 丙烯酸树脂乳液聚合稳定性的探讨. 皮革化工, 1994, (1): 22~27.

收稿日期 2003-01-09

作者简介 胡智华, 男, 副教授, 华南理工大学博士研究生

通信地址 广州市五山华南理工大学化工研究所

联系电话 (020)87112260 13809767920

电子信箱 huzhh@scut.edu.cn

Study on Acrylic Luminous Coatings/CAO You-ming, ZHENG Shi-yuan// *TULIAO GONGYE*.—2003, 33(6).—1~3

A luminous coatings has been developed based on acrylic resin as binder, and rare earth zinc sulfide and strontium europium aluminate as luminous pigments. It is shown that the rare earth zinc sulfide based acrylic luminous coatings and strontium europium aluminate based acrylic luminous coatings show good performance, such as easy application, good luminous effects and bright afterglow and long light—decay time, and is a excellent luminous coatings product.

Development of Modified Melamine Acrylic Latex Paint/LI Jiang-nian, WANG De-zhi, ZHANG Mei, et al// *TULIAO GONGYE*.—2003, 33(6).—3~6

Two modified melamine acrylic latex paints, a high temperature baking ($150\sim 155^{\circ}\text{C}$) system and a medium temperature baking ($125\sim 130^{\circ}\text{C}$) system, have been developed based on hydroxyl acrylic resin modified aerosol as film former, and fully or partly methylated melamine resin as curing agent. When the proportion of curing agent reaches $8\%\sim 10\%$ of the film forming resins and P/B ratio 0.29~1.00, the adhesion of the film is grade one, impact 50 cm, hardness over 2H, gloss 70%, warm water ($50\sim 53^{\circ}\text{C}$) resistance 10 h, and good hiding power and application property. This paint can be used in places where gloss is not important, such as metal coils, cans and metal packing drums.

Development of UV Curing Overprinting Varnish/TANG Xun, LI Xi-jian, CHEN Hong, et al// *TULIAO GONGYE*.—2003, 33(6).—7~8

A high performance waterborne UV curing overprinting varnish, based on a waterborne epoxy acrylate (EB) that is formed with epoxy acrylate and maleic anhydride, and a photosensitive and hydrophilic resin EC, has been developed. The influence of solid content on the viscosity and gloss of the varnish are discussed, and the properties of the varnish are given.

Application of Silicone Resin in Heat Resistant Powder Coatings/SONG Lin-yong, XU Wan-jun, YAN Lai-chun// *TULIAO GONGYE*.—2003, 33(6).—9~11

Modification of silicone resin with blending of epoxy resin and incorporation of selected inorganic pigments and fillers can improve dramatically the heat resistance of powder coatings, which can be used in places at over 250°C for long time.

Study on Polymerization Stability as Functional Monomer for Preparing Acrylate Emulsion/HU Zhi-hua, QIAN Yu, JIANG Yan-bin// *TULIAO GONGYE*.—2003, 33(6).—14~18

This article has described the functional monomer containing acrylate emulsion polymerization process, focused on the influence of polymerization technology, charging schedule of monomers, initiator system, emulsifier system, temperature, stirring, varieties and amount of monomers, pH value, and electrolytes on the

stability of polymerization process. The control procedures are given.

Application of Functional Additives in Coil Coatings/ZHU Li, WU Kui-lu, ZHENG Jian-long, et al// *TULIAO GONGYE*.—2003, 33(6).—19~21

Adhesion promoters have been widely used in coil coatings as functional additives. Good adhesion is the foundation for improved outdoor durability and excellent after—fabrication ability. This paper has discussed the uses of adhesion promoters and the effectiveness of various adhesion promoters.

Application of Distributed Control System (DCS) in Production of Alkyd Resin/WANG Shu-wen, SUN Xiao-mei, XIE Wei// *TULIAO GONGYE*.—2003, 33(6).—21~24

With the Distributed Control System (DCS) in high temperature resin production workshop of the reconstruction project of Zhengzhou Paint Manufacturer as an example, this article has described the application of the DCS in production processes of alkyd resin, such as solution mixing, solvent metering, temperature control, etc. and points for attention.

Study on Blending of Silicone Acrylic Emulsions/NAN Xuan, ZHANG Bao-li, KONG Zhi-yuan, et al// *TULIAO GONGYE*.—2003, 33(6).—25~26

The influence of various proportions of high T_g emulsion and low T_g emulsion on the permeation to the substrates and the Minimum Film Forming Temperature (MFT) has been studied, which provides a new concept for the solution of hydrolytic crosslinking problem during the storage of silicone acrylic emulsion.

Corrosion Protection of Underwater Metal Steel Structures with Waterborne Inorganic Zinc Rich Coatings/ZHANG Wen-yuan// *TULIAO GONGYE*.—2003, 33(6).—30~32

The waterborne inorganic zinc rich coatings has combined the advantages of galvanization and aluminum hot dippings, and organic zinc rich paint. This article has described, with the corrosion protection of underwater steel structures with waterborne inorganic zinc—rich coatings in Jiangsu Huaihai Farm as an example, the pretreatment process, and discussed the causes that lead to film cracking during application and the dry and curing schedule, and the selection of top coatings.

Present Status and Further Development of Stealth Coatings for Military Facilities/GUO Qing-quan, CHEN Huan-qin// *TULIAO GONGYE*.—2003, 33(6).—39~42

The stealth coatings for military facilities is a military hi—tech, which has been developed worldwide and enjoy its important position in the stealth military facilities because its unique performance. This article has described the detection mechanism of several commonly used detection devices, and the preparation of single function stealth coatings. It is concluded that the compound stealth coatings is the future development trend.