

PCI 中文版

Paint & Coatings Industry

2019年11月
November

本期要目

绿色建筑
数字化转型
木器漆技术

服务于全球的涂料油墨粘合剂生产商和配方设计师

水性技术



A **bnp** PUBLICATION
media

www.pcimag.com
www.pcimagcn.com



新产品
NEW PRODUCTS

推出CATHAY THERM™系列热稳定颜料

CATHAY THERM™包括包膜铁黄(PY42)，锌铁黄(PY119)，锰铁黑(PBk33)，锰铁棕(PBr43)，铁红(PR101)和铬绿(PG17)，分散性能非常优异，能够很容易被打开并分散于生产设备。适用于诸多具有高温要求的应用领域，包括塑料，粉末涂料，高温烘烤漆，卷钢涂料，军用涂料，特种涂料，陶瓷，烧结彩砂等。



国泰工业集团 上海办事处
上海市雁荡路107号雁荡大厦21楼H
Tel:+86 21 6372 3345 Fax:+86 21 6372 5297
Email: info@cathaypigments.cn www.cathayindustries.com

一家涂料树脂公司



认识湛新

湛新是全球领先的涂料树脂和助剂生产商，年销售额约21亿欧元。为建筑、工业、防腐、以及汽车和其它特殊用途的涂料和油墨提供树脂原料。

我们在全球拥有33处生产场地，23个研发和技术支持中心以及5家合资公司，业务覆盖四大洲，服务客户超过100多个国家。

欢迎来与我们相遇，展位号：W2. D05



www.allnex.com



湛新1688旗舰店



扫一扫关注湛新

| 成膜助剂推荐 | 中文名称 | 沸点(°C) | 蒸发速度 (醋酸丁酯=1) | 水溶性@25°C (wt%, 溶剂在水中) |
|----------------------|--------|--------|------------------|--------------------------|
| DOWANOL PNP | 丙二醇丙醚 | 120 | 0.21 | ∞ |
| DOWANOL PNB | 丙二醇丁醚 | 171 | 0.093 | 5.5 |
| DOWANOL DPM | 二丙二醇甲醚 | 190 | 0.035 | 100 |
| DIETHYL GLYCOL ETHER | 二乙二醇乙醚 | 196 | 0.02 | 100 |
| HEXYL CELLOSOLVE | 乙二醇己醚 | 208 | <0.01 | 0.88 |
| DOWANOL DPNP | 二丙二醇丙醚 | 213 | 0.014 | 19.6 |
| DOWANOL DPNB | 二丙二醇丁醚 | 230 | 0.006 | 4.5 |
| DOWANOL PPH | 丙二醇苯醚 | 243 | 0.002 | 1 |
| UCAR FILMER IBT | 醇酯十二 | 255 | <0.01 | 0.1 |
| HEXYL CARBITOL | 二乙二醇己醚 | 259 | <0.01 | 2 |
| DOWANOL TPNB | 三丙二醇丁醚 | 274 | 0.0004 | 4.5 |

(助)溶剂、稀释剂推荐

| | | | |
|--------------------|---------|------------------------|----------|
| DOWANOL PM | 丙二醇甲醚 | DOWANOL PMA | 丙二醇甲醚醋酸酯 |
| ETHYL GLYCOL ETHER | 乙二醇乙醚 | ETHYL GLYCOL ACETATE | 乙二醇乙醚醋酸酯 |
| PROPYL CELLOSOLVE | 乙二醇丙醚 | PROPYLENE GLYCOL ETHER | 丙二醇乙醚 |
| BUTYL CELLOSOLVE | 乙二醇丁醚 | BUTYL CARBITOL | 二乙二醇丁醚 |
| DOWANOL PGDA | 丙二醇二醋酸酯 | PROGLYDE DMM | 二丙二醇二甲醚 |

TICHEM 推荐产品

| | | | |
|------------|------------|-----|-----------------|
| HW-1000 | 非有机硅类高效润湿剂 | EHG | 提高耐黄变性能和漆膜光泽 |
| DALPAD 292 | 0VOC净味成膜助剂 | EEP | 慢干溶剂、利于漆膜表面流平高光 |
| ETB | 低气味乙二醇丁醚替代 | DBA | 超高倍程稀释剂 |

蒂凯姆“费托合成+分子筛吸附分离技术”制异构烷烃—真正无味的溶剂油

| 推荐牌号 | 成分 | 闪点°C | 沸程°C | 芳烃含量PPM | 溴值 | 苯胺点°C | 密度 | 粘度 | 挥发速度 |
|------------|---------|------|---------|---------|-----|-------|-------|------|------|
| TICHEM LX | 异构98.5% | 50 | 171-182 | 10-20 | <10 | 85 | 0.749 | 1.47 | 20 |
| TICHEM L | 异构98.5% | 65 | 183-202 | 10-20 | <10 | 81 | 0.759 | 1.65 | 4 |
| TICHEM M80 | 异构98.5% | 80 | 212-240 | 10-20 | <10 | 86 | 0.781 | 2.13 | <1 |
| TICHEM M95 | 异构98.5% | 95 | 236-270 | 10-20 | <10 | 88 | 0.804 | 2.63 | <1 |

张馨逸

18964538286

xinyi.zhang@titanchem.com

WWW.TITANCHEM.COM

https://4006907790.1688.com

上海市徐汇区石龙路89号泰坦科技园



集团股票代码

泰坦科技:835124

丙烯酸树脂：为您量身定制 跨越亚洲与世界

丙烯酸树脂：溶剂型，水性型，多元醇，粉末涂料树脂

上海博立尔化工有限公司

地址：上海市嘉定区东云街1号（永盛路1218号）仁丰金元大厦5楼

销售热线：021-59953629 传真：021-59951794

电话：021-59951484 59954238

邮箱：9long@9long.com.cn

网址：www.pioneerchems.com





16



22



34

目录

2019年11月

专题文章

- 12 用于水性涂料的三元乙丙橡胶液体 **Lion Elastomers**
- 16 新型单和双组分湿固化乙烯基烷氧基硅烷技术双组分聚氨酯面漆替代方案 **Hexion**
- 22 绿色建筑和可持续消防安全技术——继续前进 **Perstorp**
- 26 涂料行业的数字化转型 **PCI**
- 29 用微乳液聚合法包覆无机纳米粒子制备木器漆用抗紫外-可见光吸收光谱 (UV-Vis) 丙烯酸乳液 **Laval University and FP Innovations**
- 34 高效防腐的含铜微晶玻璃 **Corning Incorporated**

专栏

- 5 编者视角
- 5 广告索引
- 6 市场报告
- 8 国际新闻
- 10 国内新闻



封面图片由gettyimages.com提供



出版/销售部门

集团出版人/ Tom Fowler
 东海岸销售 E-mail: fowlert@bnpmedia.com.
 Lisa Guldán
 中西部/ E-mail: guldán@pcimag.com
 西海岸销售
 美国销售经理 Andrea Kropp
 E-mail: kroppa@pcimag.com
 中国联络处 Sophie +86-21-66873008
 E-mail: Sophie.fu@pcimagcn.com
 Kevin +86-21-66873007
 E-mail: kevin@pcimagcn.com
 罗扬 +86 13701266684
 E-mail: nsmchina@126.com
 欧洲销售经理 Uwe Riemeyer
 Tel: 49-(0)-202-271690
 E-mail: riemeyer@intermediapartners.de
 特刊销售 www.pcimag.com/scs

编辑部

美国编辑 Kristin Johansson
 E-mail: kristin@pcimag.com
 中国主编 Sophie.Fu
 E-mail: Sophie.fu@pcimagcn.com
 中国编辑 Chris.Yin
 特邀编辑 Karen Parker
 及电子快讯编辑 E-mail: parkerpcimag@gmail.com
 美术设计 Clare L. Johnson
 制作经理 Brian Biddle
 E-mail: biddleb@bnpmedia.com

本期轮值编委

盛洪 付绍祥 裴道海

编委

陈进伟 段刚 段琪 黄权 李健 刘际平 刘贤进 刘志刚
 唐磊 王利军 王卫星 伍松 熊荣 熊喜竹 闫福成 杨丽君
 徐凯斌 杨卫疆 叶庆峰 张之涵

BNP Media Helps People Succeed in Business with Superior Information **bnp media**



《PCI中文版》由美国BNP媒体集团出版，在大中华地区发行。BNP媒体集团地址（美国密歇根州）：2401 W Big Beaver Rd, Suite 100, Troy, MI, 48084-3333 电话：+1 248 362 3700 传真：+1 248 362 0317。《PCI中文版》的版权为BNP媒体集团所有，出版号：ISSN 2329-387X。未经出版方许可，禁止部分或全文转载和使用。期刊广告和发行由上海毅捷广告有限公司经营。如果有读者的地址变更，您可以通过以下方式联系PCI中文版：请拨打PCI秘书手机：134 8221 9796（微信同），或传真至：+86-21-56874167，或发邮件至：sales@pcimagcn.com

为推动可持续发展共同努力

涂料趋势与技术会议 (CTT) 刚刚结束, 这是另一个成功的活动。我最喜欢的部分是第二天我们主持的关于可持续发展的小组讨论。小组成员包括LTLB Envirotecture的负责人、GreenBuilder®联盟的技术总监和USGBC LEED的教员Laureen Blissard; AkzoNobel航空航天部门的北美业务总监兼区域总监John Griffin; Covestro北美工业涂料负责人Aaron Lockhart; 福特汽车公司涂料研究技术负责人Mark Nichols博士和Resinate Materials集团公司的研究员Gary Spilman博士。



很高兴在讨论会上, 听到了涂料行业专业人士从价值链、建筑和工业等角度发表的意见和看法, 我们讨论了成本、性能、能源使用、生物基材料、转移效率、废品、回收利用、技术参数、认证、法规、合作等话题, 而且很容易使讨论变得持久而热烈。

我要感谢我们小组成员的参与, 感谢他们抽出时间来到CTT, 与我们的观众分享他们的想法和经验。感谢Covestro对这次讨论现场直播的赞助。若您想观看可持续发展专题讨论会, 或者其他三场CTT会议中的任何一场, 请在 www.pcimag.com/coatings-conference 注册网络研讨会进行观看。■

Kristin Johansson
主编 | PCI

在短短的一个小时内, 我们探讨了很多问题, 主要涉及以下四个主题:

1. 涂料行业若100%实现可持续发展会是什么样子?
2. 阻挡我们实现可持续发展目标的障碍是什么?
3. 我们应该如何合作, 来共同推动可持续发展, 并克服这些障碍?
4. 我们如何看待行业未来的转型?

广告索引

| | |
|--|----|
| CATHAY Industries 国泰..... | C2 |
| http://www.cathayindustries.com | |
| Allnex 湛新..... | 1 |
| www.allnex.cn | |
| TITANCHEM 蒂凯姆..... | 2 |
| www.titanchem.com | |
| Pioneer 博立尔..... | 3 |
| www.pioneerchems.com | |
| Glassven 格拉斯..... | 11 |
| www.glassvenchina.com | |
| Heubach 海博..... | 15 |
| www.heubachcolor.com | |
| ACT Test Panels..... | 21 |
| www.acttestpanels.com | |
| Defelsko Corp..... | 24 |
| www.defelsko.com | |
| PILOT..... | 25 |
| www.pilotchemical.com | |
| Brookfield..... | 18 |
| www.brookfieldengineering.com | |
| King Industries..... | 28 |
| www.kingindustries.com | |
| Shepherd..... | 33 |
| www.shepherdcolor.com | |
| Ystral..... | 43 |
| www.ystral.com | |
| PCI中文版..... | 44 |
| www.pcimagcn.com | |
| YOO-POINT 元邦..... | C3 |
| www.yoo-point.cn | |
| YCK 毅克化学..... | C4 |
| www.yck-chemical.com | |



将精选本刊内容在微信公众平台上分享。
请扫描右侧二维码
即刻开始订阅PCI中文版精彩内容吧!




PPG帮助纪念阿波罗11号登月

HUNTSVILLE, AL – 为了纪念阿波罗11号登月50周年，PPG完成了COLORFUL COMMUNITIES®项目，复制品重现了土星五号火箭的风采，并于美国太空与火箭中心(USSRC)进行了展示。该项目召集了来自PPG、USSRC和波音公司的大约150名员工志愿者，他们在3月份花了半天时间完成了土星五号复制品各个部分的施涂，以及该中心周围其他访问人数众多区域的涂饰工作。该项目在专业承包商的支持下持续到6月，并在周年庆典之前完成。

“多彩社区”项目旨在为世界各地的社区带来色彩和活力，并提供PPG志愿者服务和涂料产品，以及资金支持，例如在阿拉巴马州的亨茨维尔，PPG在那里运营了一个航空航天透明制造设施。

20世纪50年代和60年代是美国探索和创新期。当约翰·F·肯尼迪总统发出将人类送上月球的挑战时，全国人民都积极响应，尤其在亨茨维尔。被



誉为美国火箭之城的亨茨维尔，是“土星五号”(Saturn V)火箭推进系统开发的关键，该火箭将使美国登月。今天，国家历史地标土星五号和位于USSRC的惊人的363英尺高的土星五号复制品也成为了地区标志，象征着上世纪中期太空探索所点燃的创业精神。

PPG公司从其防护、海洋、航空和建筑等涂料中供应了大约340加仑的

专业产品来完成该项目。PPG基金会还向USSRC提供了1.5万美元的航空挑战赛奖学金。

“在PPG，我们知道一层新的油漆和颜色可以给我们的家庭、工作场所和学校带来巨大的变化。PPG公司亨茨维尔工厂经理Tom Meyer说：“在这样一个具有纪念意义和历史意义的建筑上体验新油漆的影响，就像土星五号的复制品一样，是一个千载难逢的机会。我们很自豪能够帮助土星五号的复制品进入未来，激励下一代的探险家和科学家。”

“多彩社区”项目是PPG支持社区的标志性项目，旨在保护和美化PPG在世界各地运营的社区。通过该项目，PPG的志愿者贡献了他们的时间，并用PPG油漆产品来帮助改造社区资产——从粉刷教室，到给产房带来色彩，再到重新设计一个操场等等。自2015年以来，PPG已经完成了200多个项目，影响了30个国家的520多万人。

IPPIC更名为世界涂料理事会

华盛顿 - 美国油漆和印刷油墨协会已更名为世界涂料理事会。这一变化反映出该组织加强了对全球涂料的关注。联合国环境规划署(UNEP)、国际海事组织(IMO)和其他国际机构越来越多地在全球范围来审议涂料问题。因此，世界涂料理事会的目标是扩大其影响范围，加强与各方的联系，使其成为全球涂料行业的代言人。

世界涂料理事会主席、美国涂料协会首席执行官Andy Doyle说：“世界涂料理事会将通过其新身份，继续致力于全球所有涂料行业及其协会成员的发展。”

该理事会提供了一个论坛，旨在就全球涂料行业面临的主要问题和优先事项进行信息交流与合作。为此，理事会的任务是在关键的国际问题上成为涂料行业的代表；监督和沟通涂料行业的重要问题；通过涂料公司和协会在全球范围内的原则和实践，促进产品管理和承担环境责任；就参与机构共同关注的问题，制订政策和表明立场；并在联合国及相关组织担任涂料

和印刷油墨行业的技术专家。

世界涂料协会的成员来自澳大利亚、巴西、加拿大、中国、欧盟、法国、德国、印度、日本、墨西哥、新西兰、南非、土耳其、英国和美国。美国涂料协会目前担任秘书处一职。

了解更多相关信息，请访问www.worldcoatingscouncil.org。

研究预测防涂鸦涂料市场会增长

印度浦那 - Persistence市场研究公司发布了一份报告，预测在2019年至2029年期间，由于发达国家对特殊应用涂料的认识不断提高，抗涂鸦涂料市场将稳步增长。该市场预计到2029年复合年增长率(CAGR)将超过4%。

防涂鸦涂料的出现有望解决在住宅、公共机构和商业建筑墙上不受欢迎的涂鸦艺术，因而会导致该涂料在北美和欧洲等发达地区销售的增长。在过去几年里，这些地区的涂鸦清理

和清除投资总成本在大幅增长。例如，洛杉矶每年的涂鸦清理费用约为1.4亿美元。在欧洲国家，如德国和英国，每年的涂鸦清理费用分别超过7亿美元和15亿美元。这些都导致了北美和欧洲地区对具有成本效益和长效抗涂鸦涂料的需求。因此，北美和欧洲的防涂鸦涂料市场预计在2019年至2029年期间的复合年增长率将超过4.5%。

涂鸦仍然是一个有争议的话题，因为它既是一种主要的破坏形式，也是自我表达的途径。在过去的几年里，涂鸦艺术已经成为各个地区的重要表达方式。因此，抗涂鸦涂料的需求也在增加，这有望推动全球抗涂鸦涂料市场的增长。

研究人员根据生产抗涂鸦涂料所用的材料、耐久性的不同和最终用途的类型，以及世界七个主要地区，对该市场进行了细分。从材料上看，防涂鸦涂料市场将会看到硅树脂和聚氨酯等细分市场的销售增长。根据类型，市场预计将见证永久性防涂鸦涂料丰厚的利润增长，这是由消费者对耐用涂层的需求所驱动的。根据最终用途，预计很大一部分抗涂鸦涂料的消费将来自于商业和基础设施机构。然而，用于保护汽车和运输资产的防涂鸦涂料，预计将在运输市场领域有所增长。

了解报告《全球防涂鸦涂料市场研究：超越基础防护》的更多信息，请访问www.persistencemarketresearch.com/market-research/antigrffiti-coatings-market.asp。

NACD成员在众议院能源和商业小组委员会作证

弗吉尼亚州，阿灵顿 - 全国化学品经销商协会(NACD)成员 Matt Fridley在美国众议院能源和商业委员会环境与气候变化小组委员会前作证，阐述了对化学品设施反恐标准(CFATS)项目进行多年重新授权的重要性。美国国土安全部(DHS)负责管理CFATS，该机构帮助防范针对高风险化学设施的恐怖袭击。Fridley代表NACD作证，他是Brenntag北美公司的CHS安全、健康和安保经理，该公司自1985年以来一直是NACD成员公司。

Fridley在证词中说：“CFATS项目使化学工业和我们的国家更加安全。自2007年项目成立以来，该行业已投入大量资金和培训资源，以加强我们设施的安全。虽然这些资源不一定有助于业务的增长，但它们对于确保我们公司、员工和社区的安全仍然十分重要。”

他接着说：“从一开始，国土安全部在执行CFATS规定时就采取了一种非对抗的、协商性的合理方式。2014年该项目重新授权后，国土安全部对CFATS进行了重大改进。CFATS项目领导层的变化有助于确立与受监管的化学工业以及化学部门协调委员会合作的承诺，从而对美国的化学安全产生了积极影响。”

Fridley总结道：“CFATS项目是联邦政府唯一关注特定化学品设施现场安全的项目，这必须是该项目的唯一目的。NACD和Brenntag北美公司都支持CFATS，并期待在未来几周

和几个月内与立法委员会合作，对这一重要安全法规的重新授权做出努力。对CFATS进行多年的重新授权将提供必要的确定性，并加强化学设施和我们国家的安全。”

宣伟公司为皇家海军最大的军舰提供涂层保护

克利夫兰 - 全球防护涂料的领导者宣伟公司已经为超过一百万平方米的伊丽莎白女王号和其姊妹舰威尔士亲王号提供了各种各样的防护涂料，威尔士亲王号是皇家海军有史以来建造的最大军舰。

宣伟被选中为这两艘船的各种内外表面提供防腐的海洋涂料。主要应用包括外部甲板、泊位空间、通道、潮湿区域、机舱、船舱、厨房和桥梁等。涂层将保证长时间的防腐效果 and 具视觉吸引力的美观效果。

宣伟厚涂环氧富锌底漆在钢材表面具有长效防腐的记录，使得Macropoxy C425v2可以应用于两种载体上。高固体、双组分的Macropoxy M922——含有微粒化的玻璃片和防锈颜料——因为被成功地用于槽衬里。

宣伟Biogard M630V2水性环氧面漆以各种颜色应用于潮湿空间区域，如浴室、厨房、去污空间、洗衣房和机舱舱壁，以及所有站立甲板。水性面漆，包括M770和宣伟Macropoxy M630V2，也以鹅卵石色或白色被用来在船只的不同区域提供一个保护性的漂亮饰面。

2017年12月，伊丽莎白女王号被交付给皇家海军；皇家海军威尔士亲王号的涂料工程将于今年晚些时候完工。



密歇根Metrology短期课程

密歇根州LIVONIA - 密歇根Metrology是解决与表面粗糙度、磨损、光洁度和摩擦等相关问题的专家，将在2019年10月30日至31日在密歇根州利沃尼亚举办的为期两天的课程中分享专业知识。课程内容包括粗糙度、波纹度和形状的测量；表面测量仪器介绍；如何正确设置纹理测量过滤器；数据分析技术和工具概述；表面纹理参数的定义与应用；特定表面纹理技术；与磨损、密封、泄漏和其他功能有关的表面纹理；表面能力、附着力和纹理；干滑动力学；滚动摩擦的特征；润滑的基本原理等。

除了课堂教学，该研讨会还将包括来自Bruker公司和其他公司的表面测量和摩擦学仪器的实践培训。对短期课程感兴趣的您可以在www.michmet.com/classes.htm了解更多信息。■

陶氏技术提升奥运场馆的性能和可持续性

MIDLAND, MI – 距离2020年东京奥运会还有不到一年的时间，奥运场馆的建设正在顺利进行。陶氏化学，是奥运全球合作伙伴，也是奥运会的官方合作化学公司。该公司正在为奥运关键场馆提供绝缘、密封、连接、涂层和保护等解决方案，如奥林匹克体育场、Ariake Arena竞技场、Ariake体操中心、东京水上运动中心等。

“奥运会不仅向运动员们发出挑战，让他们发挥出自己的最佳水平，也激励我们其他人打破常规，带来积极的影响和改变。陶氏以体育为出发点，倾听需求，并贡献我们的材料科学专业知识、创新思维和才能，以帮助打造我们所参与的每一场赛事”，陶氏奥林匹克和体育解决方案公司副总裁Mike Reed说，“与客户一起，让我们感到自豪和兴奋的是，我们将通过技术的实施，为每个人提升



图片由国际奥委会友情提供

2020年东京奥运会的体验。”

陶氏化学一直与客户合作，为新建和临时体育场提供各种解决方案，并为2020年东京奥运会改造现有场馆。这种合作的结果，便是产生了能够满足高性能标准的基础设施项目。

在2020年东京奥运会的几个场馆实施的陶氏化学解决方案，包括用于填充墙、门和窗框之间空隙的密封胶应用的聚氨酯，有助于保持奥运场馆

的温度以及其他可持续性效益；在没有烷基酚乙氧基化物、不添加甲醛或甲醛生成物的情况下，用于外部金属和混凝土表面涂层的丙烯酸乳液，以帮助保护奥林匹克建筑免受腐蚀和水分损害；用于奥林匹克场馆内外墙涂料用的乙二醇醚溶剂；在奥运会场馆的各种管道应用中使用的聚乙烯树脂，具有长期的耐久性，不受环境因素的影响；以及电线电缆用的聚烯烃树脂，为场馆的能源和数据电缆提供保护和耐久性。

2020年东京奥运会总共将有43个场馆——8个新的永久性场馆，25个1964年东京奥运会的改造场馆和10个临时场馆。

有关陶氏与奥林匹克运动合作的更多信息，请访问www.dow.com/en-us/sports/partnerships/olympics。

IGM树脂宣布扩大生产

荷兰WAALWIJK – 在全球业务不断增长的需求和将创新新产品引入市场的动力驱动下，IGM树脂已开始在中国安徽省安庆市开发一个新的光引发剂生产设施。新工厂设计的成品产能超过1万吨，并将逆向整合关键的原材料。该工厂还将包括一个新的实验工厂，并可以灵活的扩大生产能力，以促进引进为主要市场趋势开发的新的光引发剂，包括LED固化，低迁移和水性紫外线技术。该项目将于2019年第三季度开工，预计于2020年第四季度投产。

为了进一步扩大其在全球的地位，并确保最佳的客户满意度，IGM还宣布了意大利Mortara的光引发剂生产工厂进行的两个主要扩容项目，从而使该基地的产能提高25%。

Optima集团打造物流中心

德国，STUTTGART – 7月5日，Optima集团的Optima物流中心正式启用。作为开幕庆典的一部分，Optima集团总经理Hans Buhler将新大楼正式移交给Optima物资管理有限公司总经理Heiko Funk，以及物资管理和全球零部件服务部门的员工。在开幕演讲词中，Buhler和Funk感谢了在场的所有人，感谢他们的贡献，使公司能够在10个月内成功完成该项目。Optima投资了大约2000万欧元，物流中心位于德国Schwäbisch

Hall的Solpark工业园区。新大楼连同所有新的基础设施和最新的IT科技，已于三月初全面投入运作。

温特图尔仪器公司更名

瑞士，温特图尔 – 前温特图尔仪器公司的股东批准了董事会的一项提议，将公司更名为coatmaster AG。新名称反映了该公司的品牌战略，在全球范围内推广其产品。

“作为我们全球营销战略的一部分，对公司重新命名是在我们的品牌Coatmaster下朝着我们全球领先涂料技术迈出的又一步，”联合创始人Nils A.Reinke博士说我们的涂料大师品牌下建立我们全球领先的涂层技术的又一步，”联合创始人Nils A. Reinke博士说。

Chromaflo技术公司收购色浆分散部门

俄亥俄州，ASHTABULA – Chromaflo技术公司收购了南非的Liquid Colours (Pty)有限公司の色浆分散部门，从而进一步加强了Chromaflo技术在撒哈拉以南非洲地区的地位。新收购の色浆分散部门包括用于装饰涂料の色浆销售、工厂内部体系、工业涂料和其他应用的色浆分散和着色剂技术，这些技术将整合到Chromaflo最近在Johannesburg建立的工厂中。未来12个月内，公司会将生产线、技术和人员从色浆分散部

门转移到Chromaflo。

Chromaflo技术的南非业务是Chromaflo亚太地区业务的一部分，总部设在澳大利亚墨尔本Dandenong。Liquid Colours公司前总经理Lyle Peters将执掌Chromaflo Technologies南非公司，Chromaflo的ISC & SSA区域商务总监S. R. Rao将为该部门提供支持。

Element完成项目整合

伦敦 - Element材料技术公司 (Element)完成了对Exova集团公司的品牌重塑和整合。该交易于2017年6月完成，从而创建了一个更有能力、全球范围覆盖和更强技术实力的检测机构。

赢创甲基丙烯酸酯一体化的新起点

德国，DARMSTADT - Röhm公司已经成功完成了对赢创工业业务部门的拆分，赢创工业的甲基丙烯酸酯一体化业务部门已经作为一家独立公司移交给它的新东家Advent国际公司。该公司年收益为19亿欧元，是甲基丙烯酸酯化学品市场的领导者。

随着甲基丙烯酸甲酯创新生产技术的实施，Röhm公司也瞄准了全球技术领先地位。该公司在全球拥有约3900名员工，分布在德国(Worms, Darmstadt, Weiterstadt, Wesseling和Hanau)、中国、美国、俄罗斯和南非等国家的15个生产基地。

“Röhm这个名字代表着品质和开拓精神，” Otto Röhm的首席执行官、创始人、化学家Michael Pack说，他也被认为是甲基丙烯酸酯化学品的创始人。

瓦克的印度技术中心开幕

印度，班加罗尔 - 总部位于慕尼黑的化学公司瓦克在班加罗尔开设了一个技术中心，以加强其在印度的影响力。该中心位于印度南部，将成为瓷砖胶粘剂应用的区域竞争力中心。新的技术中心使瓦克能够为当地的客户提供更好的支持。

这家总部位于慕尼黑的化工公司还宣布，将采取一种新的产品营销模式。该公司现在在CheMondis和PINPOOLS平台上进行气相二氧化硅的销售，这两个在线平台主要供应化学原材料和特种产品。

Bostik收购热熔胶膜专家

新加坡 - 阿科玛全球领先的工业、建筑和消费市场粘合剂专家、阿科玛集团的一部分Bostik子公司计划收购Prochimir公司，这家公司专门从事高性能热熔胶膜的生产。Prochimir公司主要开发和销售用于汽车、建筑、纺织和医疗保健等应用领域的薄膜。

Gelest公司加入AMR挑战

宾夕法尼亚州，MORRISVILLE - 位于宾夕法尼亚州MORRISVILLE的Gelest公司于2018年9月加入了美国政府和疾

控中心发起的抗微生物耐药性(AMR)的挑战项目。AMR挑战项目是通过政府和行业间的行动承诺，为实现加快对抗抗微生物耐药性而做出的努力。

Gelest首席执行官Ken Gayer说：“我们对加入这项全球性的努力而感到兴奋，并将致力于加快我们领先的BIOSAFE®抗菌技术的应用开发，这是一种使用起来非常安全、有效，且产生适应性抗性微生物潜在风险最小的杀菌产品。”

MFG化学公司工厂荣获安全奖

佐治亚州，道尔顿 - MFG化学公司在佐治亚州道尔顿市的三家工厂中，每一家都获得了由佐治亚州劳工部赞助的工作场所安全卓越奖。为了有资格获得该奖项，一个工厂或设施必须在过去的一年里达到至少250个工作日，并且没有因工伤或疾病而产生的休假行为。

PPG宣布收购行为

匹兹堡 - PPG公司已经完成了对Dexmet公司的收购，Dexmet公司是一家为航空航天、汽车和工业等应用表面提供特殊材料的制造商。

Dexmet公司成立于1948年，总部位于美国康涅狄格州的Wallingford，专门从事定制、专业设计、膨胀和穿孔的金属箔和聚合物，主要用于航空航天、能源储存和其他工业应用中的关键应用。

经销商资讯

ChemSpec获得NACD会员资格

俄亥俄州，UNIONTOWN - ChemSpec有限公司最近获得了国家化学品经销商协会(NACD)的正式会员资格，并成功通过了当前三年周期的NACD Responsible Distribution®认证。Responsible Distribution是NACD第三方认证的环境、健康、安全与保障项目，该项目允许其成员在化学品储存、处理、运输和处置的每个阶段展示他们对性能改进的承诺。

Polyscope任命Maroon集团公司为其经销商

俄亥俄州，AVON - Polyscope宣布任命Maroon集团为其Xiran®苯乙烯马来酸酐共聚物树脂和水溶液的美国经销商。“Maroon集团的技术销售团队和以客户为中心的方法，非常适合Polyscope在美国市场的业务，”Polyscope北美销售和业务发展经理Chris Pregler说。

Nordmann加强与范能拓的合作关系

德国，汉堡 - 范能拓最近任命Nordmann公司为其二氧化钛和功能性添加剂产品在德国、奥地利和瑞士的独家经销商。此举将主要影响胶粘剂、涂料和油墨、弹性体、润滑油和塑料市场。■

国内首部生物基涂料标准将出台

10月15日，工信部公布了545项行业标准、33项推荐性国家标准和10项行业标准外文版计划项目，其中：中海油常州涂料化工研究院有限公司、陶氏化学（中国）有限公司主要起草的《生物基乳液内墙涂料》行业标准在列，该标准为推荐标准，计划2021年完成制定。据悉，该标准的制定在我国尚属首次。

《国家危险废物名录》将再次修订

生态环境部公布了《国家危险废物名录(修订稿)》(征求意见稿)，重点针对2016年版《名录》修订后，环境管理中反映比较集中、问题比较多的废物。通过细化类别的方式，保证列入《名录》的危险废物精确性。为便于使用，《名录》修订保持了结构的连续性。

本次修订内容包括：正文内容由9条修改为7条。修订了附表《国家危险废物名录》，其中新增7种危险废物、删减7种危险废物、合并减少8种危险废物。修订了附录《危险废物豁免管理清单》，其中新增13种危险废物。

江淮汽车牵头的2项水性汽车涂料方法标准正式启动

9月17日，由CSTM涂料和颜料技术委员会组织制定的安徽江淮汽车集团股份有限公司牵头负责的《水性汽车涂料产品贮存稳定性的测试及评价方法》、《水性汽车涂料产品循环稳定性的测试及评价方法》的CSTM标准启动会在安徽合肥江淮汽车技术中心会议室顺利召开。

随着中国自主汽车品牌的不断前行，对于水性涂料的研究和应用也将逐步深入，标准法规的建立健全将有利于国内整个行业的良性发展，为推动上下游企业的互通交流提供更好的平台。

四项涂料强标及一项推标审查会召开

9月24—25日，全国涂料和颜料标准化技术委员会秘书处常州组织召开4项强制性国家标准《建筑用墙面涂料中有害物质限量》、《木器涂料中有害物质限量》、《车辆涂料中有害物质限量》、《工业防护涂料中有害物质限量》及1项推荐性国家标准《低挥发性有机化合物含量涂料产品技术要求》的审查会议。来自涂料标委会总会委员及由全国各地的科研机构、生产企业、用户单位、检测机构、行业协会等组成的工作组成员约300名代表参加了会议。

广东省涂料行业协会经销商分会成立

10月16日，“新消费 新零售 新机遇”——2019广东涂料经销商论坛暨广东省涂料行业协会经销商分会成立大会，在东莞举行。

广东省涂料行业协会经销商是在原有商务委员会的基础上发展起来的。会上进行了广东省涂料行业协会经销商分会成立仪式，广东省涂料行业协会经销商分会是为了向消费者普及产品知识、引导消费，帮助消费者持续不断的认知产品，推动整个涂料行业的持续健康发展。

芬琳漆发布“濒危动物色彩”系列新品

芬琳漆的“濒危动物色彩”系列来自于濒危动物的颜色。该系列由9种不同的颜色组成，每一种颜色都代表一种濒危动物。



色彩系列灵感来源中国的大熊猫和小熊猫，其他物种包括暹罗斗鱼、苏门答腊猩猩和西伯利亚虎等。

除引起全球关注外，该项运动的初心是为保护濒危动物物种提供切实援助：每售出1桶该系列芬琳漆产品，芬琳漆将捐赠7元人民币用于保护濒危动物。芬琳漆“濒危动物色彩”系列首先在中国、俄罗斯、芬兰和波罗的海诸国推出，新产品将于2020年春季上市。

飞鹿股份投资4.43亿元在长沙新建水性涂料项目

近日，飞鹿股份投资4.43亿元水性涂料项目在长沙开工。该项目位于望城经济技术开发区，用地面积74.57亩，总建筑面积37872平方米，其中厂房15456平方米，仓库11862平方米。建设内容包括：水性树脂厂房、油性涂料厂房、水性涂料厂房、储罐区等。此外，项目将建成高端水性树脂20000吨/年、高端水性涂料30000吨/年、高固体分油性涂料15000吨/年产能的自动化生产线。

飞鹿股份是国内轨道交通涂料行业第一家上市企业。本次望城项目建成后，预计将飞鹿股份新增年产值6亿元，年税收3000万元。

多乐士干城千色 寻找城市脉动

全球领先的油漆和涂料生产商阿克苏诺贝尔旗下知名品牌多乐士专业，特别邀请来了华东地区著名房地产开发商、建筑行业、设计单位等百余位专业人士聚合肥融创万达嘉华酒店，共同探讨如何让千城有千色的命题，一同寻找城市生命

脉动。

自2004年至今，阿克苏诺贝尔旗下的全球美学中心都会在全球范围内邀请各领域专家，放眼于世界各地最新的社会现象、文化动向以及设计趋势展开跨行业、跨文化间的灵感碰撞，精准解构人们日常生活的色彩需求并挖掘出下一年的流行色。依据色彩方面的研究成果，多乐士专业的色彩服务团队经理郦晓玲，以城市、色彩与生活为主题，向大家介绍了不同城市色彩的个性表达，诠释多乐士专业渲染城市之美，让城市表达出自己情感的主张。



罗姆甲基丙烯酸酯一体化基地十周年庆暨品牌发布会举办

10月14日，罗姆化学(上海)有限公司在沪举办其甲基丙烯酸酯一体化基地十周年庆暨企业品牌发布会。

罗姆甲基丙烯酸酯一体化基地位于上海化工区，总投资2.5亿欧元，于2009年正式投产。2019年8月1日，随着赢创旗下的甲基丙烯酸酯业务被安宏资本收购，罗姆从赢创集团正式剥离成为独立公司，全面管理原属赢创的甲基丙烯酸酯业务，原属赢创的甲基丙烯酸酯一体化基地也正式归入罗姆旗下。该基地每年生产约10万吨甲基丙烯酸酯，此外还生产特种酯类、聚甲基丙烯酸甲酯和热塑性甲基丙烯酸树脂。凭借19亿欧元的年销售额(2018年)和创新型产品，罗姆跻身甲基丙烯酸酯化学领域全球市场领导者行列。



粉末涂料首个私董会宣告成立

为了提高中国粉末涂料行业的整体技术和质量水平，并携手从行业竞争走向行业竞合的大格局。近日，12家中国粉末涂料制造业领军企业的负责人在宁波达成一致决定，成立了中国粉末涂料制造商第一个“私董会”。据悉，这也是涂料领域首个“私董会”。

该组织表示将共同探讨以“绿色，安全，智能”为主题的行业发展方向;定期彼此去各《私董会》成员工厂现场“拍砖”，取长补短，共同提高;适当分享各自技术，合作研发前沿技术项目;定期组织《私董会》成员走出国门与欧美上下游及粉末同行互动，开阔眼界;同时约定，绝不逾越“价格联盟”这一红线。

松井新材拟登陆科创板

湖南松井新材料股份有限公司正式提交了科创板上市申请。该公司主要研发和生产涂料、特种油墨两大类核心产品。

本次上市，松井新材拟募资4.22亿元，主要用于高性能水性涂料建设项目、汽车部件用新型功能涂料改扩建项目、特种油墨及环保型胶黏剂生产扩能项目、公司全球营销网络及信息化建设项目、研发检测中心建设项目、补充公司流动资金等。

双虎联手加拿大公司进军航空及轨道交通等高端涂料领域

双虎涂料与加拿大TS三星公司签署独家代理协议，正式成为TS三星公司在中国的独家总代理，共同开发航空涂料。据悉，技术合作、产品开发、满足高端需求是此次合作的核心。

据了解，TS三星公司非常看好中国巨大的航空及轨道交通涂料市场，也高度认可双虎涂料品牌的影响力、标准的生产环境、精良的工艺装备和与之匹配的技术研发和质量体系保障能力，通过强强联合和资源整合首先实现中国市场的全覆盖，进而扩展到周边及亚洲市场。据悉，随后双方还会进一步加强合作，整合当地资源，在加拿大成立航空涂料研发中心。

GELSIL®

| 光澤控制劑&中性pH值 部分替代二氧化碳 | 光澤控制劑& 鹼性pH值 部分替代二氧化碳 | 增稠劑&部分替代氣相二氧化碳 | |
|--|---|---|---|
| GELSIL® AS-100 | GELSIL® AS-150 | GELSIL® GS-300 | 应用和功能 |
| 硅烷酸钠用于水基和溶剂配方，推荐用于内墙和外墙建筑油漆和粉末涂料。 优势 <ul style="list-style-type: none"> • 易分散 • 低吸油值 • 减少漆基用量 • 对粘度影响小 • 减少二氧化碳用量 • 出色的不透明性 • 提高不透明度 • 高白度 • 良好的耐擦性 • 节约成本 | 硅烷酸钠用于水基和溶剂配方，推荐用于内墙和外墙建筑油漆和粉末涂料。 优势 <ul style="list-style-type: none"> • 快速融合 • 粘度控制 • 防沉降和防流挂 • 最高替代30%二氧化碳 • 高光泽控制 • 出色的不透明性 • 提高白度 • 抗黄变和防紫外线 • 在彩色漆膜中提高着色强度 • 良好的耐擦性 | 非常精细的合成沉淀二氧化碳，用于油漆和涂料配方。推荐用于聚酯纤维胶衣、粘合剂和塑料漆。 优势 <ul style="list-style-type: none"> • 易分散 • 快速融合 • 替代气相二氧化碳 • 减少能源和时间消耗 • 粘度控制 • 稳定效应 • 良好的稳定性和流平性 • 在粉末涂料中抗结块 • 适用于半透明表面 • 大幅度降低成本 | 合成硅烷酸钠 • 建筑油漆 • 粉末涂料 • 底漆和底漆 • 印刷油墨 沉淀二氧化碳 • 聚酯纤维胶衣 • 粘合剂 • 密封胶 • 塑料漆胶 • 油墨 |
| | | | 联系方式 赫中赫士(中国)涂料化工有限公司 中国区(中国)总部 212216 中国 电话: (+86) 511 8852 7008 传真: (+86) 511 8852 6966 电邮: marketing_china@glassven.com 网站: www.glassven.com |

2019年
水性研讨会
PCI技术优秀奖
获得者

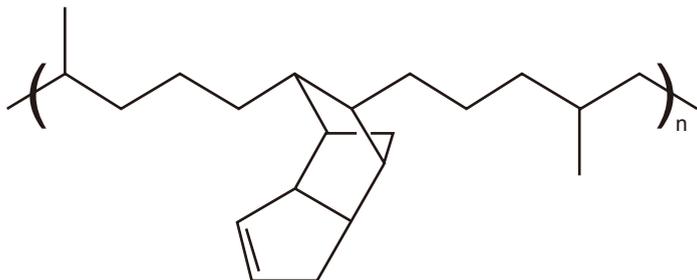
用于水性涂料的 三元乙丙橡胶液体

作者: Gregory J. Brust, 科学家, 三烯应用开发,
Lion Elastomers公司, 洛杉矶Geismar

—△— 元乙丙橡胶 (EPDM) 由于其独特的结构使其易于加工, 已广泛应用于汽车、电线电缆、屋顶卷材和热塑性硫化橡胶 (TPV) 等领域。^{1,2} 通常需要交联工艺来达到所需的化学和物理性能, 并通过硫或过氧化物的掺入, 以及加热和压力的应用来活化交联剂和促进剂。然而, 在某些情况下, 加热引发交联可能产生困难或不利的结果, 因此低温反应便成为了很好的选择。

涂料、胶粘剂和密封剂也是常见的应用领域, 因为橡胶被应用在大面积的薄膜中, 使得弹性体难以加热来进行固化。而三元乙丙橡胶具有优异的防水、防透湿、耐化学和绝缘性能, 大大改善了目前的弹性丙烯酸、聚氨酯和有机硅涂料的性能。这些特性使三元乙丙橡胶非常适合用于屋顶涂料和防腐涂料, 尤其是在低温或高湿度环境中。然而, 要使之变得实用, 必须达到适当的应用粘度、室温交联和具有足够的使用时间。

图1 » L - EPDM的分子结构图。



如果我们看看三元乙丙橡胶工业, 会发现许多关于室温交联的研究内容。光固化已经用几种光引发剂得到了证实, 但对强紫外线(UV)的要求限制了它的应用范围。³ 过氧化物也被使用过, 但这些材料在10小时半衰期时温度要超过50°C, 而且必须在使用前立即进行混合, 使用时间也很短, 因而不利于在涂料中应用。⁴

最近的一项研究发现, 已经出现了两种来自市售低分子量三元乙丙橡胶的配方涂料, 该涂料使用了过氧化物交联机制和阳光紫外线交联机制。^{5, 6} 这两种配方在交联后均保持了良好的EPDM橡胶性能, 包括高机械强度、低温柔韧性、疏水性和对极性基材的附着力。配方在固含、流变性能、固化速度、保存期和操作时间等方面均可满足工业用防护涂料的要求, 生产成本接近市售工业用丙烯酸弹性涂料。这些涂料也被配制成用作液体屋顶薄膜, 并在施工方便、太阳光反射、耐水性和耐候性等方面显示出优于固体三元乙丙橡胶板和丙烯酸弹性涂料的性能。

本文介绍了一种可用于涂料和胶粘剂的液体三元乙丙橡胶水性乳液, 并讨论了其通过过氧化物固化、日光紫外线固化和氧化固化体系的形成途径。虽然机械性能要低于它们的溶剂类型, 但这些低挥发性有机化合物 (VOC) 涂料依旧保持了低温柔韧性、疏水性、优异的附着力和较低的湿气渗透性能。本文还介绍了其与丙烯酸弹性乳液混合使用的情况。

实验

L-EPDM乳液

本研究使用的L - EPDM是一款含有10.5%双环戊

二烯(DCPD)和乙烯/丙烯比为50/50的Trilene® T65产品。简单的分子结构如图1所示。通过动态粘度测定,三元乙丙橡胶聚合物的分子量约为50,000道尔顿,远低于用于批量合成的典型三元乙丙橡胶聚合物的分子量。该L-EPDM以专利文献中描述的方法,并使用特定的表面活性剂在水中分散。⁷

涂料配方与测试

表1列出了本研究所使用的配方。配方A是在在钴和钨催化剂下采用过氧化物进行交联的体系。配方B不含过氧化物。配方C使用了光引发剂作为交联剂。材料的来源也被列出。所有的原材料都未经过进一步提纯处理。

在所有的配方中,分散剂在加入颜料之前都先在水中溶解,然后将颜料混合物以2000rpm的转速在FlackTek SpeedMixer™ 搅拌器中混合,直到均匀分散。如果使用了催化剂,则将其添加到颜料分散浆中,并搅拌2分钟。将Ricon 156, SR-50SR和矿物溶剂在闪烁管中混合至完全溶解,再添加到L-EPDM聚合物乳液中,然后以2000 rpm搅拌至均匀混合。颜料混合物和聚合物乳液以1000rpm的转速搅拌形成涂料。在配方C中,最后添加光引发剂。配方A所使用的过氧化物作为一个单独的组成部分,以避免过早交联。然后对涂料的比重、固体含量和粘度按照标准实验室设备的ASTM标准进行了评估。

涂料使用Gardco湿膜涂布器施涂于三种不同的基材上——钢、玻璃和离型纸——膜厚为0.5 - 1.0 mm。配方A要求在施涂前混合A、B组分。配方A和B的涂料在室温下干燥7天。配方C在室外干燥的阳光下干燥2天,在测试前再在室内干燥5天。在干燥过程中,干燥时间是根据ASTM D1640标准用干燥时间测试仪测量的。干燥后,根据ASTM相关标准和标准实验室设备,对涂料的物理性能进行了评估,包括拉伸强度、断裂伸长率、铅笔硬度、附着力(网格法)、抗冲击强度和湿气渗透率(MVTR)等。

与丙烯酸弹性乳液混合

配方B与陶氏化学的UCAR®3176A和Rhoplex® 2100-EC乳液以5-50重量%的浓度混合。所有样品以2000转/分的速度在FlackTek高速搅拌器中混合,直到均匀分散。使用Gardco湿膜涂布器将涂料涂到离型纸上,膜厚为0.5-1.0mm。对样品进行基材润湿性观察,并测试延伸率和拉伸强度。

结果与讨论

L-EPDM 乳液的性能

这是一种乳白色的液体(固体重量为48%, pH 8.0,

表1 » 三元乙丙橡胶涂料配方。

| 成分 | 原材料 | 制造商 | 重量(克) | | |
|-------------------|----------------|--------------------|--------|--------|--------|
| | | | A | B | C |
| 去离子水 | 溶剂 | | 7.62 | 7.62 | 7.62 |
| DisperBYK® 2055 | 分散剂 | BYK | 0.18 | 0.18 | 0.18 |
| Ti-Pure® R-706 | 颜料 | 杜邦 | 8.95 | 8.95 | 8.95 |
| 10% Co Hydro-Cure | 催化剂 | Borchers | 0.11 | 0.11 | --- |
| 12% Zr Hydro-Cem | 催化剂 | Borchers | 0.15 | 0.15 | --- |
| Ricon® 156 | 液态聚丁二烯 | Cray Valley | 0.76 | 0.76 | 0.76 |
| SR-350 | 助交联剂 TMPTMA | Sartomer | 2.28 | 2.28 | 2.28 |
| 矿物溶剂 | 成膜助剂 | Lard Oil | 3.81 | 3.81 | 3.81 |
| Trilene® 65D | L-EPDM 乳液 | Lion Elastomers | 76.14 | 76.14 | 76.14 |
| Peroxan® PIN | 过氧化物 | Pergan | 1.80 | --- | --- |
| Irgacure® 819DW | 光促进剂 | 巴斯夫 | --- | --- | 1.00 |
| 总计 | | | 101.80 | 100.00 | 100.74 |

图2 » 配方涂料的物理性能

| 测量 | 测试标准 | A | B | C |
|-------------------------|------------|--------|--------|--------|
| VOC (g/L) | ASTM D3960 | 38 | 38 | 38 |
| 固体(重量%) | ASTM D3960 | 48 | 48 | 48 |
| 比重 | ASTM D1475 | 1.01 | 1.02 | 1.01 |
| 布鲁克菲尔德粘度@ 25 °C (mPa*s) | ASTM D2196 | 10,750 | 11,000 | 10,900 |
| 表干时间(小时) | ASTM D1640 | 7.7 | 8 | 6 |
| 完全干燥(小时) | ASTM D1640 | 12.8 | 13 | 8 |
| 冲击强度(in - lb) | ASTM D2794 | > 90 | > 90 | > 90 |
| 抗拉伸强度(MPa) | ASTM D412 | 2.2 | 2.1 | 2.0 |
| 断裂伸长率(%) | ASTM D412 | 92 | 88 | 89 |
| 附着力, CRS | ASTM D3359 | 5B | 5B | 5B |
| 铅笔硬度 | ASTM D3363 | 3B | 3B | 3B |
| 湿气渗透率(perme) | ASTM D1653 | 0.60 | 0.60 | 0.59 |

粒径1-2微米,密度0.9g/mL,粘度~14000 cP,通过布鲁克菲尔德粘度计测量,主轴64, 20 pm, 20°C乳液可以保持一年多的稳定性。如果产生分层现象,L-EPDM颗粒将漂浮,并在容器底部留下一层薄薄的水,但可以通过摇晃或搅拌使其重新均匀化。

配方涂料的性能

表2列出了上述三种配方的湿漆和干膜的性能。

原始乳液的粘度足够低的话,可以泵送,并容易进入配方进行混合。在颜料分散浆里加水,进一步降低粘度,使这些涂料可以很容易地使用常规涂料的施工方法,包括滚涂、刷涂和喷涂等。固化后,所有配方均显示出良好的机械强度和延伸率,表明在弹性材

图2 » 紫外光照射下BAPO的分解。

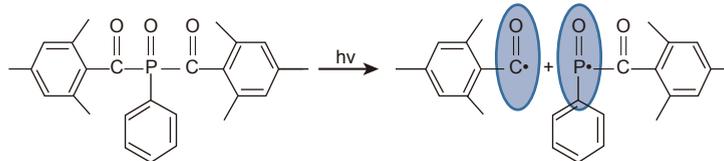


图3 » 光引发剂添加量对固化时间的影响。

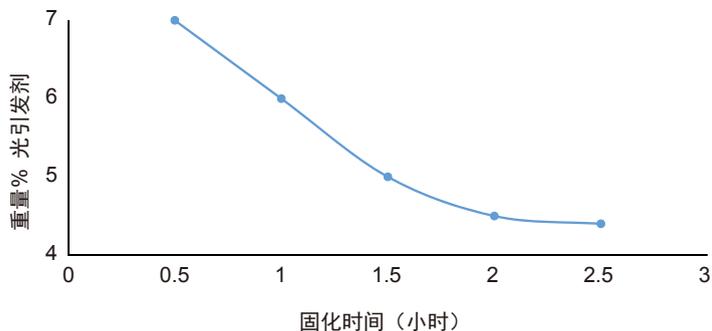
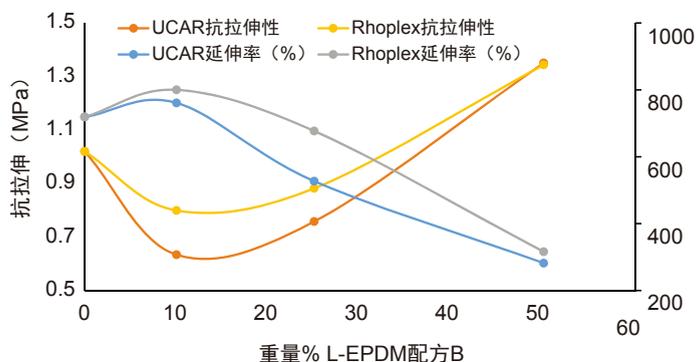


图4 » 三元乙丙橡胶添加量对丙烯酸弹性树脂抗拉伸性能的影响。



料中所需的交联程度已经足够。值得注意的是，所有的配方都具有出色的附着力和高抗透湿性(MVTR)，从而使它们具有很好的防腐蚀性能。

值得注意的是，在配方中加入过氧化物只会略微减少涂层的干燥时间，对最终漆膜的物理性能影响不大。因此，在制备该涂料时，不需要增加额外的过氧化物成本和混合步骤。机械性能的差异可以通过配方的改变来弥补，这也是目前工作的重点。

水性L-EPDM涂料的光交联效果令人关注。选择水分散型的光引发剂Irgacure 819DW是该涂料成功的关键。二酰基磷氧化物(BAPO)类型的光引发剂可以有效固化三元乙丙橡胶聚合物，因为它可以在自然光中常见的UVA波长(315 - 400nm)影响下进行分解(图2)。BAPO无论在表面或在固化中，都能发挥出色的效果，同时不受钛白粉颜料的影响。

光引发剂的添加量也会影响涂料的固化速率。图3显示要达到最佳固化时间，所需光引发剂的量是有限

制的。如果固化太快，施涂器将没有足够的时间来覆盖基材，因此，只需要使用小于4.5重量%的光引发剂即可。光引发剂的添加量对力学性能的影响，是一个正在进行的研究课题。

丙烯酸弹性乳液与水性L-EPDM共混物的性能研究

UCAR和Rhoplex丙烯酸弹性乳液的样品在离型纸上的润湿性很差，并在应用时出现了滴珠状。随着L-EPDM含量的增加，基材的润湿性得到了改善，在添加了50%重量的L-EPDM后，润湿性变得与L-EPDM本身一样好。随着L-EPDM添加量的增加，抗拉伸强度也在增加，延伸率在下降(图4)，表明在此添加下配方形成了一个互穿网络。润湿性和抗拉伸强度的改善，表明L-EPDM可作为弹性屋顶涂料的增强剂。这些结果与之前由Lion公司制备的乳液混合物的结果相似。

结论

尽管从溶剂型涂料到水性涂料，以及在室温下对低分子量的三元乙丙橡胶进行固化存在诸多挑战，但利用过氧化物、氧化和紫外线进行固化的配方体系已被成功开发出来。这些体系可满足人们对粘度、固化速率、机械强度和附着力等应用标准的需求。这些发现也为胶粘剂和密封剂的潜在应用带来了希望。本研究主要演示了L-EPDM在防水屋顶和工业涂料中的应用。■

参考资料：

- 1 Karpeles, R.; Grossi, A.V. EPDM Rubber Technology, Hand book of Elastomers, 2nd Ed., New York, 2001, 845.
- 2 Riedel, J.A.; Laan, R.V. Ethylene Propylene Rubbers, The Vanderbilt Rubber Handbook, 13th Ed., Norwalk, CT,
- 3 Hilborn, J.; Ranby, B. Rubber Chemistry and Technology 1988, 61, 568.
- 4 Dluzneski, P.R. Rubber Chemistry and Technology, 2001, 74, 451.
- 5 Molnar, M.J.; Nelson, D.S.; Fontenot, A.J.; Young, H.W.; Ibay, J.A.; Zhu, Z. U.S. Patent 20140228469 A1, 2014.
- 6 Molnar, M.J.; Fontenot, A.J.; Young, H.W.; Nelson, D.S.; Ibay, J.A. U.S. Patent 20140228506 A1, 2014.
- 7 Zhu, Z. U.S. Patent 9,321,915 B2, 2016.

了解更多信息，请电邮至 greg.brust@lionelastomers.com。

前来展会访问我们！
2019 中国国际涂料展
展台 **W2.D01**

杭州海博颜料有限公司
电话：0573-87631011
联系人：叶小姐 13750765649
邮箱：sales@heubachchina.com

heubach
COMPETENCE IN COLOR

焦点：无锌防腐蚀保护

对于无锌防腐蚀颜料或者无需加注有害标示的颜料，近年来的呼声不断增高。作为全球市场领军者，Heubach 开发出一系列无锌防腐蚀产品，以此提供环保型的解决方案，即使应用于高要求的底漆系统之中。

我们的产品系列：

- | | |
|------------------------|----------|
| › 磷酸钙 CP | - 磷酸钙 |
| › HEUCOPHOS® CMP | - 改性正磷酸盐 |
| › HEUCOPHOS® ACP | - 改性正磷酸盐 |
| › HEUCOPHOS® CAPP | - 改性多磷酸盐 |
| › HEUCOPHOS® SAPP/SRPP | - 改性多磷酸盐 |
| › HEUCOSIL™ CTF | - 离子交换颜料 |

我们的专家将竭诚为您提供帮助，解答所有关于测试、配方和防腐蚀专业知识方面的问题。

www.heubachcolor.com



新型单和双组分 湿固化乙烯基烷氧基硅烷技术 双组分聚氨酯面漆替代方案

作者：Nathalie Havaux, Catherine Romanowska和 Denis Heymans, Hexion Research Belgium SA, Bo Ngiabprasert, Hexion VAD B.V, The Netherlands, Marcelo Herszenhaut, Hexion Inc, USA

基于丙烯酸和环氧-烷氧基硅烷树脂的湿固化面漆已越来越多地作为海洋和防护应用中的无异氰酸酯的替代品。与2K聚氨酯类似，这些体系因其结构和组成的不同，体现出了广泛的性能特征。然而，由于性价比不高，这些替代方案的市场渗透力有限。

本文介绍了基于乙烯基（新）酯和乙烯基烷氧基硅烷单体的一类新的聚合物。通过改变其参数、单体组成和烷氧基硅烷含量，产生了一系列固体含量在70%到100%之间的聚合物，颇具吸引力。

这种技术成本效益高、用途广泛，基于该技术的1K和2K湿固化涂料的性能评估表明，该技术不仅不含异氰酸酯，且具有固含量高、固化速度快、保质期长等优点。这些因素使乙烯基硅烷共聚物成为2K聚氨酯和丙烯酸-烷氧基硅烷的替代品，主要应用于面漆，尤其在防护涂料上。

1. 湿固化烷氧基硅烷

含硅涂料自90年代中期引入以来，扮演着越来越重要的角色。如今，它们被广泛用于各种要求苛刻的钢结构，如海上平台、储罐和管道等。由于其耐久性好，因而特别受欢迎，常用来替代聚氨酯使用。考

虑到Si-O键已经处于氧化态，与有机化合物中的碳-碳键不同，不能进一步被氧化，因此聚硅氧烷[-Si-(O-Si)n-O-]具有很好的耐久性。此外，Si-O键的离解能比C-C键高33%左右。事实上，玻璃是一种巨大的网状聚硅氧烷，它的极端耐久性和耐化学品性很好地说明了聚硅氧烷的优异性能。然而，仅以聚硅氧烷树脂为基础的涂料市场渗透性有限。有机硅涂料通常会将无机聚硅氧烷与有机树脂结合使用^[1]。

如今，大多数领先的防护涂料供应商提供基于环氧聚硅氧烷和丙烯酸聚硅氧烷的含硅涂料。在这两种情况下，无机聚硅氧烷树脂与有机环氧树脂或丙烯酸树脂反应，以平衡和优化诸如粘度、耐久性、粘结强度和附着力等性能^[2]。为了达到最优性能，甲基苯基聚硅氧烷的典型含量为37-77wt%^[2]，使得这些体系的成本过高。

在基于环氧聚硅氧烷的含硅涂料中，环氧乙烷的固化机制通常由氨基硅烷单体（如氨基丙基三甲氧基硅烷）来活化。因此，胺和脂肪族环氧树脂必须分开保存，在涂料施工前进行混合，以避免过早固化（2K）。在涂料混合施工后，环氧和胺的有机交联固化在数小时内发生，环境湿度引发的硅烷基团无机交联固化再随后补充（图1）。有机和无机这两种固化机制相结合，使涂料具有优异的性能。

丙烯酸-硅烷体系仅通过硅烷基团的无机水解-缩合过程进行固化^[3]。这些体系是通过硅烷功能性丙烯酸酯和（甲基）丙烯酸酯单体的自由基共聚来制备的。最

常见的是甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷（MPTMS）与甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和苯乙烯或其他乙烯基单体反应，形成具有侧链烷氧基硅烷基团的共聚物。

硅烷功能性涂料施工后，湿固化过程分两步进行。首先，硅烷与水反应生成硅醇和醇（通常为甲醇或乙醇）。然后，两个硅醇基团缩合形成硅氧烷，释放出一个水分子。因此，在第一步中消耗的水有一半在第二步中被释放，从而确保涂层的更深入的固化。需要一种或几种不同催化剂的混合物来促进这些水解-缩合反应。

理论上，烷氧基硅烷丙烯酸树脂可以很容易地配制成单组分（1k）体系。涂料在施涂到表面，暴露于空气和湿气中时，开始进行固化。然而，涂料配方中使用的颜料和添加剂通常含有一些水分，这些水分会在罐内引发过早固化^[4]。为解决这一问题，人们提出了许多解决办法。一些解决方案是基于除湿剂^[5]使用，而另一些则是使用反应性聚硅氧烷和不含硅烷的丙烯酸树脂的混合物^[6]。

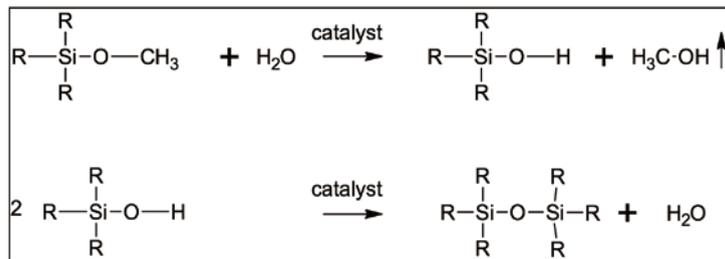
丙烯酸-硅烷聚合物还需要具有足够低的分子量，以达到喷涂所需的低粘度。在室温下使用时，这种低分子量聚合物通常需要很长的固化时间来发展其机械性能。因此，有人建议将这些丙烯酸树脂与聚硅氧烷树脂混合以解决这一问题^[2]。然而，这种解决方案也导致了较高的成本。

尽管1K湿固化烷氧基硅烷-丙烯酸酯具有很高的潜能，但迄今为止，它的市场渗透力还比较有限，部分原因可能来自于MPTMS单体和聚硅氧烷树脂的高成本。Park等人^[7]发现，MPTMS含量高达30wt%的烷氧基硅烷丙烯酸涂料具有优异的抗紫外线和耐候性等性能。

2. 涂料用新癸酸单体

1954年，德国Max Planck研究所的Koch和Huiskens描述了一种单烯烃、一氧化碳和水通过三步化学反应生成具有高度分支的单羧酸^[8,9]。通过这种方法制备的酸，称为Koch酸、Versatic™酸或新癸酸，此类物质可以加入聚合物中。然而，在传统的酯化反应中，它们缺乏足够的反应活性来实现高转化率。所以它们更常用作

图1 >> 烷氧基硅烷涂料的湿固化



乙烯基或缩水甘油基（环氧）酯衍生物（图2）。

50多年来，新癸酸单体在涂料领域得到了广泛的应用，它们以提高乙烯基、丙烯酸、聚酯和其他树脂的性能和质量而闻名。在这些应用中最常见的单体是新癸酸缩水甘油酯和新癸酸乙烯酯，每个分子有三到六个甲基。

这些含大量甲基基团的乙烯基和缩水甘油基单体的化学结构使涂料具有许多吸引力的性能。新癸酸乙烯酯均聚物的临界表面张力可低至24 dyn/cm^[10]，为涂层表面提供高接触角。此外，叔碳结构确保了优异的化学稳定性，而且由于不含芳香烃结构，使其具有优异的抗紫外线性能。新癸酸乙烯酯和新壬酸乙烯酯在树脂和涂料生产商中很有名，其商品名为Veova™10和Veova™9单体。这些单体均聚物的Tg分别为-3和+70°C。

在本研究的框架内，乙烯基和（甲基）丙烯酸酯之间的一个重要区别来自其酯基基团的取向。（甲基）丙烯酸酯的酯基基团是吸电子基的，而乙烯基酯是供电子基的（图3）。这对自由基聚合过程中各自双键的反应有重大影响，后面我们将做探讨。

3. 乙烯基硅烷

乙烯基三甲氧基硅烷（VTMOS）和乙烯基三乙氧基硅烷（VTES）是双官能团化合物，既具有乙烯基官能团，又具有水解敏感的烷氧基官能团（图4）。它们的烷氧基具有较高的活性，因此这些硅烷对水具有极强的反应。产生这种效应的原因是硅原子和α位电子供体之间的电子相互作用^[11]。VTMOS以其高效且价格合

图2 >> 含5个甲基基团的新癸酸缩水甘油酯和新癸酸乙烯酯的典型结构

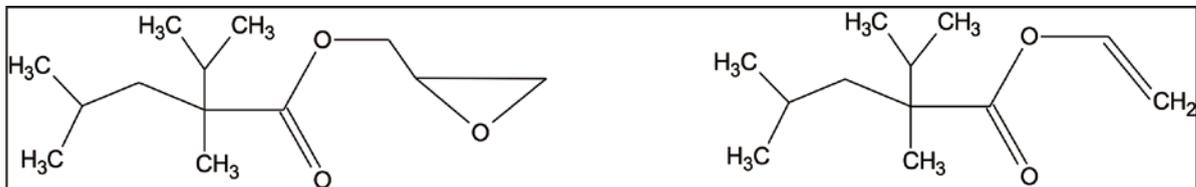


图3 » 乙烯基酯和丙烯酸酯单体的供电子和吸电子效应

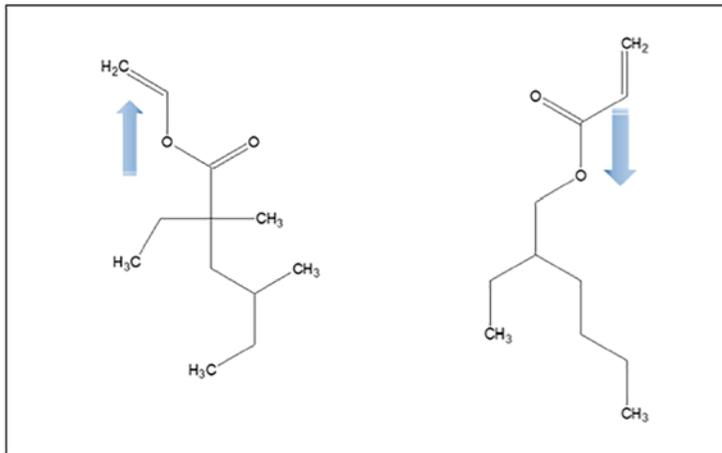


图4 » 常规乙烯基硅烷单体

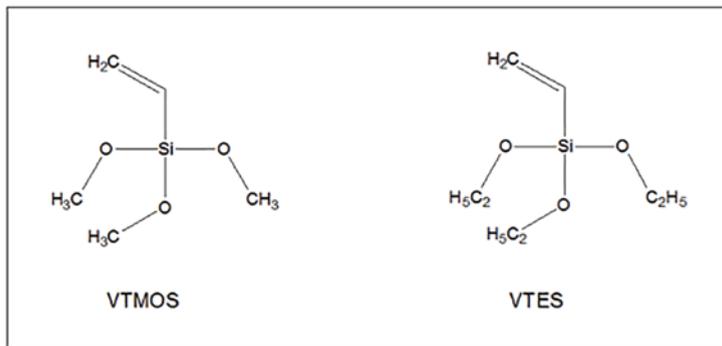


表1 » 乙烯基酯和乙烯基硅烷的理论竞聚率

| Monomer 2 | Monomer 1 Vinyl acetate | | Veova 10 | | Veova 9 | |
|-------------------------|-------------------------|------|----------|------|---------|------|
| | r1 | r2 | r1 | r2 | r1 | r2 |
| Vinyl trimethoxy silane | 0.53 | 1.44 | 0.77 | 1.27 | 0.76 | 1.22 |
| Vinyl triethoxy silane | 0.62 | 1.31 | 0.88 | 1.19 | 0.87 | 1.10 |

表2 » 树脂变量评估

| 变量构成 | 重量 (每一百单体) | 目的 |
|-------------|---------------|------------------|
| 乙烯基硅烷 | 0 - 35 | 交联效果 |
| 甲基丙烯酸硅烷 | 0 - 15 | 更高固化速度 |
| Veova9 | 0 - 100 | 高Tg (+70°C) 乙烯基酯 |
| Veova10 | 0 - 100 | 低Tg (-3°C) 乙烯基酯 |
| 醋酸乙烯酯 | 0 - 60 | 节省成本 |
| 有机过氧化物 | 2 - 6 | 控制分子量 |
| 醋酸丁酯 | 0 - 30 | 控制粘度 |
| 聚合反应 | | |
| 温度 | 80 - 140 °C | 控制分子量 |
| 反应时间 (小时) | 2 - 6 hours | 易加工 |

理的除湿性能为涂料配方设计人员所熟知。

另一方面，乙烯基的反应性相对较低。因此，需要通过自由基聚合将高活性的自由基有效地结合到聚合物骨架中，将VTMOS引入（甲基）丙烯酸酯聚合物的尝试会面临着最终单体转化的严峻问题^[12]。VTMOS与乙烯等活性自由基单体易产生反应是众所周知的，例如，在电缆电绝缘领域。VTMOS与醋酸乙烯酯的共聚物也因同样的原因在乳胶漆领域广为人知。

4. 乙烯基硅烷与乙烯基酯单体的共聚合

为了开始目前的工作，我们问自己是否可以将上述乙烯基硅烷（如VTMOS和VTES）和疏水乙烯基酯结合成价格合理且性能优异的可用于单组分湿固化防护涂料的聚合物。这些单体之间的竞聚率是不清楚的，但我们可以用Alfrey和Price^[13]提出的e和Q方程来进行理论计算。表1显示，计算出的r1和r2实际上非常接近于1。这意味着乙烯基硅烷应均匀地分布在乙烯基酯共聚物主链中。这一重要发现为使用低成本乙烯基硅烷单体作为高性能保护涂层的交联剂开辟了可能性。

5. 实验

下面介绍的树脂将乙烯基烷氧基硅烷单体与新癸酸乙烯酯（Veova 10单体）、新壬酸乙烯酯（Veova 9单体）和醋酸乙烯酯单体进行了结合。其详细的制备过程已在最近的专利申请中进行了描述^[14]。选择这些单体是为了将新癸酸衍生物的疏水性、耐久性等特性与硅烷的湿固化机理相结合。在这项工作的第一部分，我们对用于透明清漆和实色面漆的树脂性能进行了优化。在第二部分，将优化的乙烯基硅烷树脂与商业市场体系（2K聚氨酯和1K丙烯酸-聚硅氧烷）制备成清漆和着色防护面漆进行了对比。

5.1. 树脂优化

评估的变量和树脂的典型性能如表2和表3所示。通过改变乙烯基酯的比例可以控制聚合物的玻璃化转变温度，通过改变工艺条件和使用某些低含量的附加单体可以改变聚合物的分子量。合成的乙烯基硅烷树脂用于生产单组分湿固化清漆。

将各种树脂与催化剂混合，用乙酸丁酯稀释至施工粘度（100 mPas）。然后用线棒制备100μm的湿膜，并在23°C和50%相对湿度下进行干燥。清漆的典型固体含量在65-70 wt%之间。

所有配制的清漆（即使用了催化剂）的保质期至

少为几个月。在某些情况下，在打开了几次的罐中，会在涂料顶部观察到结皮现象，表明它们与空气中的水分发生了反应。然而，涂料的体积粘度保持不变。这一重要的观察结果表明，乙烯基硅烷树脂适用于真正的单组分（1k）涂料。相比之下，市场参考的丙烯酸硅烷树脂制成的清漆，其保质期小于1小时，而参考样品2K聚氨酯的保质期则为2小时。

通过改变树脂的玻璃化转变温度（Tg）和硅烷单体的种类和用量，可以优化固化速度、耐溶剂性和涂层柔韧性。图5显示了在室温下干燥7天后清漆的耐溶剂性（MEK往复摩擦）随硅烷含量的变化。本评估还包括其他含25wt%硅烷，Tg范围介于+60°C至-3°C之间的清漆。不出意料，耐溶剂性随交联单体含量的增加而增加。然而，随着Tg的降低，耐溶剂性也意外地增加了。这可能是由于更高Tg的聚合物的流动性降低而限制了交联密度。

然而，Tg较低的聚合物中的硅烷基团可能有更多的机会交联，从而提高耐溶剂性。这一假设得到了事实的支持，即Tg较低的树脂清漆，其耐磨性更好。进一步测试高温固化涂料的耐溶剂性和耐磨性也支持这一假设。有关树脂性能优化工作的详情已在其他地方进行了介绍^[15]。

5.2. 基准确定工作

在对上述树脂进行优化后，将一系列新树脂配制成透明面漆和实色面漆（表4）。第一种树脂使用了完全疏水的支化乙烯基酯（Veova 9和10单体）和甲氧基硅烷单体制成。在第二种树脂中，由于HSE的原因，乙氧基硅烷取代了甲氧基硅烷。第三种树脂含有甲氧基硅烷和40wt%醋酸乙烯酯，以降低成本。这些树脂清漆的性能和商业化的2K聚氨酯清漆进行了比较。这些树脂的实色面漆与2K商品聚氨酯漆和两种1K丙烯酸-聚硅氧烷涂料进行了比较（表5）。

清漆性能

表5表明，与2K聚氨酯体系相比，乙烯基硅烷体系具有很短的表干时间和很快的早期硬度发展，这些对于专业油漆工来说，都是关键特性，因为它们可以提高生产力。观察到的性能可能主要源于乙烯基硅烷树脂的高分子量与高于室温的Tg。在干燥的前4小时，甲氧基乙烯基硅烷的交联速度较快，确保快速的硬度发展和耐溶剂性能。乙氧基硅烷体系固化的速度较慢，但随着时间的推移也发展出了较好的性能。含有醋酸乙烯酯的成本

表3 » 树脂组成和性能示例

| 成分 | 重量 (kg) |
|-------------------|--------------|
| 乙烯基三甲氧基硅烷 | 20 |
| 丙烯酰氧基 丙基三甲氧基硅烷 | 5 |
| Veova9 | 50 |
| Veova10 | 25 |
| 有机过氧化物 | 4 |
| 醋酸丁酯 | 25 |
| 性能 | |
| 固含 | 80% |
| 分子量 | 12 000 g/mol |
| 粘度 | 10 000 mPas |
| 自由单体含量 | 0.3% |

图5 » 硅烷含量和树脂Tg对清漆耐溶剂性的影响

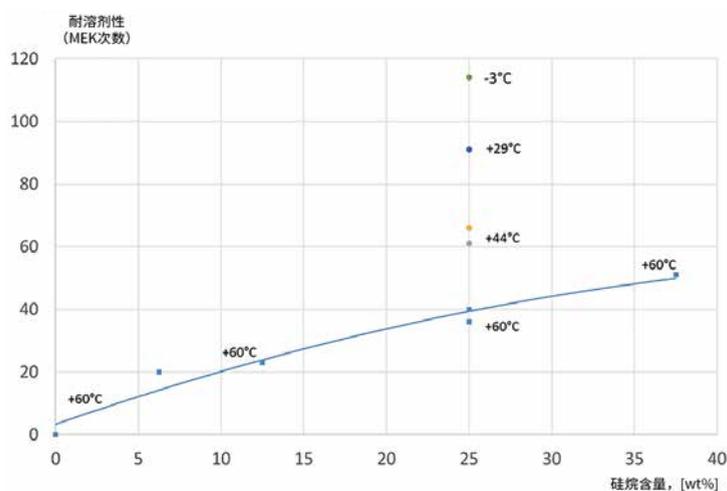


表4 » 对照用液体树脂参数

| | 疏水甲氧基 | 疏水乙氧基 | 成本优化的甲氧基 |
|-------------|--------|--------|----------|
| 组成 | [wt %] | [wt %] | [wt %] |
| 硅烷单体 | 20 | 20 | 20 |
| Veova10 | 28 | 28 | 28 |
| Veova9 | 52 | 52 | 12 |
| 醋酸乙烯 | - | - | 40 |
| 性能 | | | |
| 计算Tg [°C] * | 35 | 35 | 35 |
| 固体份[wt %] | 80.3 | 80.1 | 70.2 |
| 分子量 (重均) | 16 700 | 21 700 | Nd |
| 粘度 [Pas] | 15.5 | 12.4 | 2.2 |

* 仅考虑乙烯基酯单体的 Fox 方程式计算Tg

图6 » 实色面漆的硬度发展

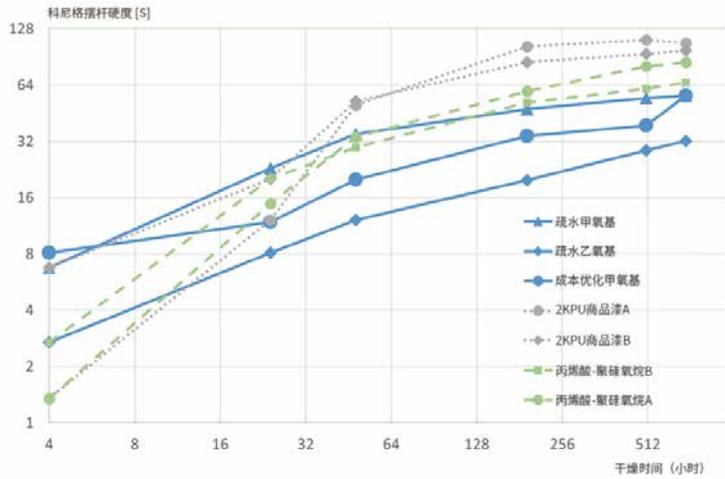
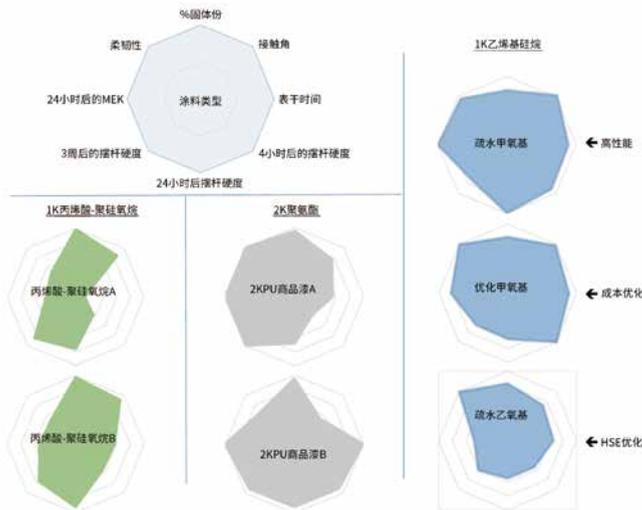


表5 » 乙烯基硅烷和基准涂料的性能

| 性能: | 施工粘度 [mPas] | 施工固含 Wt % | 水接触角 [°] | 表干时间 [分钟] | 摆杆硬度 [s] | | | 耐溶剂性 [双摩擦] | | 三周后的锥形芯棒柔韧性 [mm] | 光泽@60° [%] |
|-----------------------|-------------|-----------|----------|-----------|----------|-------|-----|------------|------|------------------|------------|
| | | | | | 4小时后 | 24小时后 | 3周后 | 24小时后 | 3周后 | | |
| 疏水甲氧基硅烷 | 290 | 64.0 | 91.5 | 8 | 8 | 30 | 75 | 76 | >200 | 不含槽(>25 mm) | 85 |
| 疏水乙氧基硅烷 | 280 | 63.3 | 84.3 | 9 | 1 | 8 | 49 | 59 | >200 | <23 mm | 86 |
| 优化的甲氧基硅烷 | 320 | 60.9 | 80.7 | 10 | 6 | 16 | 50 | 58 | >200 | <5 mm | 85 |
| 商用 2K PU | 260 | 65.4 | 77.4 | 39 | 0 | 12 | 121 | >200 | >200 | <5 mm | 94 |
| 实色面漆 | | | | | | | | | | | |
| 疏水甲氧基硅烷 | 800 | 61.5 | 90.7 | 18 | 7 | 23 | 54 | >200 | >200 | <7 mm | 26 |
| 疏水乙氧基硅烷 | 750 | 65.5 | 81.8 | 24 | 3 | 8 | 29 | 47 | >200 | <5 mm | 40 |
| 优化的甲氧基硅烷 | 750 | 63.4 | 89.3 | 18 | 8 | 12 | 39 | 149 | >200 | <5 mm | 76 |
| 2KPU 商品漆 A (Hexion配制) | nd | 78.4 | 82.8 | 29 | 1 | 12 | 112 | >200 | >200 | <5 mm | 95 |
| 2KPU 商品漆 B (商用涂料) | 1000 | 79.3 | 75.7 | 16 | 7 | 20 | 94 | >200 | >200 | <18 mm | 69 |
| 丙烯酸-聚硅氧烷B | 1150 | 82.3 | 87.5 | 28 | 3 | 20 | 61 | 55 | 160 | 不含槽(>25 mm) | 83 |
| 丙烯酸-聚硅氧烷A | 1450 | 83.2 | 85.6 | 129 | 1 | 15 | 80 | 29 | >200 | 不含槽(>25 mm) | 79 |

图7 » 乙烯基硅烷实色面漆与商用基准涂料的性能比较



优化体系，由于醋酸乙烯酯的极性，耐溶剂性略低。

着色面漆性能

图6显示了乙烯基硅烷树脂（实线）与2K商品聚氨酯（点虚线）和丙烯酸-聚硅氧烷（短横虚线）基准相比较，摆杆硬度的发展。正如预期的那样，两种甲氧基硅烷基面漆在干燥的前几个小时都显示出优异的硬度发展。

三周后，所有聚硅氧烷体系的硬度都低于聚氨酯，更软的乙烯基硅烷体系比商用丙烯酸聚硅氧烷有更好的柔韧性（表5）。在Hexion的实验室中，与相对软的异氰酸酯（HDI三聚体）配制而成2K聚氨酯体系A，三周后表现出了优异的硬度和柔韧性。然而，这是以早期硬度发展（<24小时）为代价的。相比之下，采用相同多元醇配制的商业化的2K聚氨酯B缺乏柔韧性，可能是因为它与较硬的异氰酸酯配制而成以确保更快的早期硬度发展。

图7显示了雷达图上各种体系的性能平衡，很好地表明了这项新技术的多功能性。可见，与商用丙烯酸聚硅氧烷涂料相比，其性能平衡性明显更高。

6. 结论

- 乙烯基硅烷树脂可配制成真正的高性能1K防护涂料，与双组分PU体系不同，使用这些新体系的终端用户在使用前不需要混合。因为真正的1K体系有较长的存储时间，用户不需要对未使用的涂料进行处理。

- 乙烯基硅烷体系不含异氰酸酯。
- 基于乙烯基硅烷树脂的高固体分涂料具有非常快速的早期硬度发展、出色的柔韧性、耐溶剂性和最终硬度。

- 与商业化的1K丙烯酸-聚硅氧烷相比，乙烯基硅烷基防护涂料在各种性能上具有更好的平衡性，且成本更低。■

7. 参考资料

- 1 David Pierre, Dow Corning Belgium, European Coatings Conferences, Nuremberg, 2013
- 2 Erik Graversen, Hempel, International Paint and Coating Magazine, October 2011, 4-17
- 3 R. Iezzi, J. Martin, J. Tagert, P.Selbodnick, J. Wegand and E. Lemieux, NRL review, featured research,

2013, 1, 88-98.

4 Chang et al., PPG Industries Inc, US 4043953

5 S. Nixon et al, Akzo Nobel Coatings International BV, European Patent EP 1 292 650.

6 S. Nixon et al, Akzo Nobel Coatings International BV, European Patent EP 1,587,889.

7 Hong-Soo Park et al., Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81, 1614-1623

8 Herbert Koch and Wilhelm Huisken, Max Plank Institute German patent DE972315C.

9 J. Falbe, New Synthesis with Carbon Monoxide, Springer-Verlag, 1980, ISBN 3-540-09674-4

10 D. Basset, Journal of Coatings Technology, 2001, 73, 43-55

11 Wolfram Schindler, Wacker, European Coatings Conference, 2005 available at https://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6190_EN.pdf

12 D; Paquet et al., Dupont de Nemours, WO 2003078486 A1.

13 T. Alfrey, C. C. Price, J. Polym. Sci, Vol. 2, No. 1, 101 (1947)

14 Heymans D. and Romanowska C., Hexion Research Belgium, EP 3363827 A1

15 M. Herszenhaut, C. Romanowska and D. Heymans, Hexion, SSPC Coatings conference, Orlando, 2019 February 11-14.



Test Panel Technologies
Finish First

www.acttestpanels.com
sales@acttestpanels.com



满足您的一应需求...

金属基材

磷化层

电泳底漆层

清底漆层

可信赖的测试服务！



绿色建筑和可持续消防安全技术——继续前进

绿色建筑正在迅速扩大规模，同时也暴露出一些新问题，比如可持续建筑设计和消防安全之间的关系——将Perstorp公司的生物基季戊四醇用于膨胀型涂料，成为解决该问题的一个方向。

作者：Ryan Schoonmaker，特殊多元醇产品经理，Perstorp AB公司，俄亥俄州，托莱多市

本 月晚些时候将迎来世界绿色建筑十周年，¹该年度活动，旨在提高人们对绿色建筑及其在应对气候变化、创建可持续发展和繁荣社区以及推动经济增长方面之作用的认识。今年的主题，#BuildingLife，探索了我们如何在全球范围内创建一个绿色和健康的建筑环境，并将首次关注整个建筑生命周期的具体排放——包括建筑供应链。

《2018SmartMarket全球绿色建筑趋势报告²》调查了来自86个国家的2000多名建筑师、工程师、承包商、业主、顾问和投资者，发现总体而言，预计到2021年，将有60%的项目是绿色的，且对绿色建筑的需求将继续强劲增长。世界绿色建筑委员会前首席执行官Terri Willis说：“这项研究表明，绿色建筑已被业界视为一个重要的商业利润增长点。此外，在世界范围内，绿色建筑除了具有显著的环境效益之外，还被认为具有其他的影响。”

然而，随着可持续建设的规模开始扩大，材料、产品和设计的变化带来了清洁能源和环境效益，一些新的挑战也正在浮出水面。在有效解决消防安全与可持续设计的关系上，出现了新的研究领域；首先，人们担心可持续设计可能会增加意外火灾的风险或危害，其次，建筑火灾本身也会对环境造成危害。³

尽管可持续设计蓬勃发展，但由于一些新的、非常规的材料、技术和功能还有待时间来证明，这个市场仅处于起步阶段。虽然专家们也谨慎地说，绿色建

筑设计并不等同于火灾和人身安全隐患的增加，但重要的是，绿色建筑的业主和设计师们要了解，这些潜在的新挑战，可能成为建筑选择的直接结果。美国国家消防协会的Robert Solomon说：“我们看到的设计规范没有涉及或甚至还没有考虑到这些。”⁴

特种化学品制造商Perstorp的产品经理Ryan Schoonmaker也有同感。“我们理解并欢迎全球绿色建筑的趋势，我们认为，虽然这个行业还处于起步阶段，但现在已经是需要解决安全问题的时候了。除了可持续设计对环境的所有好处之外，我们还应该考虑使用建筑物的人，以及火灾发生时的情况。”

在可持续建筑领域进行消防安全的主题研究是有限的，一项新西兰惠灵顿维多利亚大学研究人员所研究的项目，主要专注于可持续性绿色建筑的评估，然后使用了一个专家小组的工程师，来根据消防安全和设计知识对这些可持续性绿色建筑进行排序，以减少它们的火灾风险。⁵

专家小组确定，双层幕墙(DSFs)的风险评分最高。⁶用于保温和降温，DSFs是一种建筑系统，由两个表皮或立面组成，形成一个室内外之间的空气缓冲层。这就创造了一个开放的空间，有可能导致幕墙间的火灾蔓延。

中庭——被建筑物包围的大型露天或天窗覆盖的空间——风险得分第二高。⁷这些大的开放空间让更多的自然光进入，节省了能源和成本，但在火灾的情况下，由于空气足，将更容易导致火势的快速蔓延。

Schoonmaker说，这两个可持续特征的建筑都需要较长跨度的支撑梁，这进一步增加了火灾风险。“防火

安全对绿色建筑的结构和材料选择提出了要求，而膨胀型系统可以克服这些要求。”即使是一层薄薄的、符合环保标准的膨胀型涂料结果也会有所不同。”

膨胀型涂料的额外保护

与可持续建筑特别相关的是，Charmor™Pro为市场上现有的季戊四醇提供了一种可再生的替代品，可用于节能建筑。它是一种环保型的多元醇，随时可以加入到现有配方中。基于质量平衡的概念，这是一个部分可再生的产品，旨在减少碳足迹，并支持可再生原材料的可持续采购。产品通过了第三方认证，根据ISCC体系，它主要基于40%和100%的可再生资源。

其他轻质材料也需要添加防火膨胀型涂料。2012年，美国伍斯特理工学院(Worcester Polytechnic Institute)消防工程副教授Brian Meacham与人合著了《绿色建筑的消防安全挑战》，列出了与可持续设计相关的潜在风险。例如，该研究发现，虽然轻质工程木材比传统建筑使用的材料少，但这种地板可能会给消防人员带来风险，因为在火灾条件下，它比传统的木材建筑更容易倒塌。

另一个快速出现的可持续设计的趋势，也涉及木材，这对建筑师和建筑商一样都是令人兴奋的消息，它被称为“大型木材”——是使用木材在摩天大楼作为一个主要结构元素的建造方法。⁹ 使用与混凝土或钢铁制品一样坚固的工程木制品在欧洲已有20年的历史，现在正在其他地方蓬勃发展。一座18层、85米高的Mjösa大厦于今年3月在挪威的Brumunddal正式开放。它是目前世界上最高的木结构建筑，包括酒店、私人住宅和办公空间，也象征着建筑中的环保思想，并证明了高层建筑可以用木材来建造。

设计一个这样大型的木制建筑，对Øystein Elgsaas来说是一个积极的挑战，他是一名建筑师和Voll Arkitekter公司的合伙人。Elgsaas说：“我们希望激励其他同行也以同样的方式来建造和设计。”最近在温哥华也有人完成了一座18层的大型木结构建筑，在伦敦、亚特兰大和明尼亚波利斯也有新的商业大型木结构建筑在进行，在芝加哥也有人建议建造一座80层的大型木结构建筑。

绿色设计也越来越多地为传统建筑问题引入非传统的解决方案。例如，巴林世界贸易中心是世界上第一座将风力涡轮机融入设计的建筑物。240米高的塔楼于2008年完工，该项目获得了多个可持续发展奖，包括

2006年“大型项目中最佳技术使用奖”和“阿拉伯建筑可持续设计世界奖”。

但是，美国国家消防协会的Solomon说，因为像这样的建筑不是改造的，所以在设计的过程中会出现一系列新的问题。“你需要润滑油，又要担心火源，因为一些涡轮机有很长的下风向期，你必须关注它。以及看看你是否有安装制动系统吗？”

从安全的角度来看，膨胀型体系将会在大量的木材、钢材或混凝土可持续建筑中发挥作用，这些建筑采用了可能超出我们想象的尖端设计。除了作为现有季戊四醇的唯一可再生替代品之外，Charmor Pro的可持续效益也得到了ISCC PLUS对Perstorp成分的认证。该组合产品提供与化石燃料相同的高性能，但碳足迹低得多。

Perstorp还推出了一项新的服务，旨在对客户整个业务周期予以支持——从最初的产品需求到市场实施，甚至更多。为了支持客户工作的每一步，Perstorp将主要就以下四个关键领域来提供服务——洞察力和应用，创新和发展，可持续性和支持，以及物流和安全供应。这项服务将指导和鼓励客户参与设计和建造创新的、绿色的、可持续发展的建筑，使最佳效果和最环保成为可能。

改善可持续建筑的努力

在全球范围内，人们正越来越努力地在汇集各种专业知识，以不断改进建筑的可持续性。几年前，在美国举行的一次研讨会上，建筑师、工程师、监管者、研究人员和可持续发展社区的成员聚在一起，讨论了消防安全与可持续设计相结合的挑战和机遇，目的是分享最佳案例，并为未来指明前进的方向。¹⁰

2017年，第三届国际可持续建筑研讨会在迪拜举行，研究人员展示了从智能城市和弹性结构到水和废物管理和生命周期评估的各个方面。组织者希望由此产生的想法能激发新的研究方向，促进不同专家之间的多学科合作。¹¹

今年的世界绿色建筑周将在全球举办数百场活动，以强调安全、可持续性的建筑和施工的重要性，在消防安全问题上，我们应该考虑在整个供应链中使用符合道德的和自然的材料，以及将绿色设计与消防安全相结合，使之相互促进，而不是相互破坏。■

欲了解更多信息，请访问www.perstorp.com。

参考资料:

- 1 <https://www.worldgbc.org/calendar/world-green-buildingweek-2019>
- 2 <https://www.worldgbc.org/world-green-building-trends2018-smartmarket-report>
- 3 <https://link.springer.com/article/10.1007/s40518-0160060-2>
- 4 <https://www.facilitiesnet.com/firesafety/article/GreenBuilding-Design-Can-Pose-Fire-Safety-Challenges--12129>
- 5 https://www.academia.edu/33966717/Sustainable_Building_Features_And_Fire_Safety
- 6 <https://www.academia.edu/33966717/Sustain>

- 7 https://www.academia.edu/33966717/Sustainable_Building_Features_And_Fire_Safety
- 8 <https://www.springer.com/gp/book/9781461481416>
- 9 <http://global.ctbuh.org/resources/papers/3350-TBIN.pdf>
- 10 https://www.researchgate.net/publication/276276508_Fire_Safety_Design_and_Sustainable_Buildings_Challenges_and_Opportunities_Report_of_a_National_Symposium
- 11 <https://www.springer.com/gp/book/9783319643489>

PosiTector® 6000

涂层测厚仪

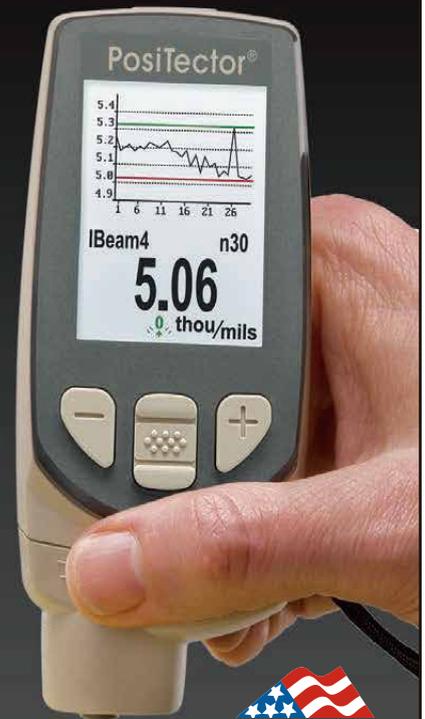
操作简单，经久耐用，测量精确。

- 使用前无需校准——打开即可用
- 探头和机器外壳坚固耐用；机身和探头的保质期为两年
- 所有型号都配有存储卡、统计器、USB端口、Hilo警报器、标准证书，且有快速测量模式
- 配有PosiSoft 软件，可查看并报告数据
- 设备更先进，可与iOS或安卓智能设备连接

1-800-448-3835 • www.defelsko.com

卓越的兼容性！

PosiTector测厚仪适用于所有涂层厚度（6000/200），可使用SPG/RTR型、DPM型、UTG（超声波壁厚测厚）和肖氏硬度等各类探头。



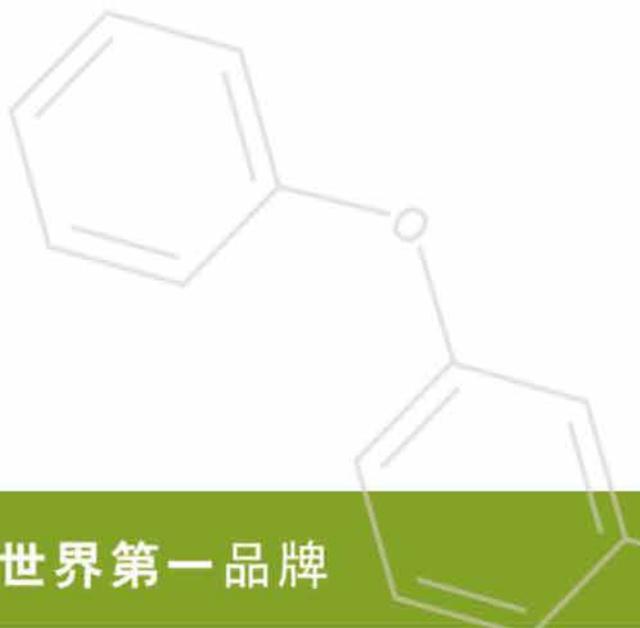
DeFelsko®
The Measure of Quality

DeFelsko Corporation • Ogdensburg, New York USA
Tel: +1-315-393-4450 • Email: techsale@defelsko.com

We're going **further**
with Calfax[®] DPOS.



我们的Calfax[®]专有磺化技术持续发展，因为我们要确保我们作为乳液聚合领域二苯醚二磺酸盐(DPOS)国际领先供应商的地位。如果您与Pilot合作，您将在产品开发道路上走得更远。



Calfax[®]

| 二磺酸盐的世界第一品牌

1-800-70-PILOT
www.pilotchemical.com

Contact us to learn more about our broad product offerings or to request samples.

涂料行业的 数字化转型

作者：Kristin Johansson, PCI杂志主编，密苏里州，特洛伊

数字化转型正影响着全球商业的方方面面——遍及每一个行业。许多油漆和涂料公司正在采用的一个战略便是云软件，它可以加速公司的化学品开发、销售和服务所需的一切。解决方案具体包括：

- 为化学产品设计的可定制的实验室笔记本。它可以实现在一个结构化的和可搜索的数据库里，轻而易举地获得所有的测试计划、产品、试验配方、化学结构、测试结果和实验室报告等。
- 集成的数字实验室。将实验室仪器和其他软件的数据自动连接到一个实验室笔记本上，这样公司就可以加快实验室的执行速度，减少人工数据输入，并确保始终遵循正确的操作程序。
- 销售和服务协作工具。通过它可以使每个人都参与到开发、销售和服务过程中来，并使团队之间

的许多来回步骤自动化，从而加速配方的商业化。

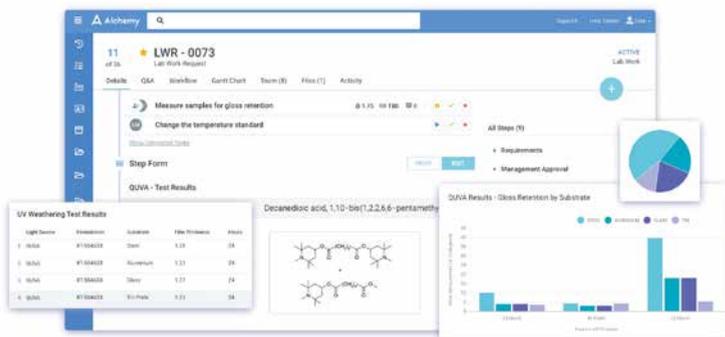
公司可以为特殊化学品行业提供专用的云软件。化学加速软件包括油漆和涂料公司运营的全数字化实验室所需的一切，这样他们就可以增加实验室容量，加速化学创新，促进销售增长。许多公司将这个软件平台视为他们数字化转型战略的基础。他们现在用数字技术收集所有的配方和测试数据，在实验室、销售和服务团队之间实现自动化处理，并建立未来人工智能驱动的化学预测所需的高质量数据库。以下是针对涂料行业的三个案例研究。

1. Chromaflo加快了产品的上市时间， 并可以对市场做出更快的反应

总部位于俄亥俄州的Chromaflo公司自1929年以来一直在开发色浆。该公司拥有超过700名员工，为六大洲的客户提供服务。其核心价值观是质量、速度和服务。作为该技术的早期采用者，Chromaflo的技术团队现在正使用Alchemy的化学加速软件，用来跟踪他们新开发的和需要技术服务的项目、配方、材料、测试和反馈。

在最初的几个月里，Chromaflo发现他们对产品的上市时间可以进行更准确的追踪，同时以更快的处理周期给客户留下了深刻的印象，现在在每个项目的尾声都会形成统一的报告。

Chromaflo的产品开发经理Jerry Powers表示：“Alchemy比我们以前的系统更好更全面，它让我们对整个核心流程的工作追踪变得容易，因此我们可以缩



短单个步骤，加快产品推向市场的时间。”

成功的重点包括：

- 在2019年2月用Alchemy替换了旧的实验室笔记本系统。
- 技术服务团队每年使用新的云软件跟踪和管理数千个颜色配色请求和相关的实验室工作。
- 现在在Alchemy数据库中通过所有的配方和测试数据，可以很容易地进行过滤和搜索，因此加快了在未来的颜色请求中达到完全匹配的过程。
- 自动化计算、流程步骤和批准，以加速端到端的技术服务流程。
- 简化了定制配方工作的审批流程。
- 计划将公司使用的软件平台扩展到北美、欧洲和亚太地区的新产品和服务团队。
- 整合，形成一个闭环控制的技术服务请求和实验室流程，无缝连接实验室和销售团队。

2. DCC LANSO公司提高了服务的敏捷性，并缩短了工作和服务周期

DCC LANSO通过庞大的销售网络，在内部销售和技术团队的支持下，为涂料、油墨、塑料和建材等市场供应颜料。公司已有100多年的历史，具有悠久的创新文化。它的数字化转型战略在Rhode岛技术中心取得了很好的开端。在综合数字实验室使用Alchemy化学加速软件的头两个月里，DCC LANSO实现了引人注目的结果。

该公司的技术服务团队变得更加灵活，能够更快地处理来自销售部门的请求，只需点击一个按钮，便能够在其美国技术中心完成的所有项目提供全面的报告。技术服务实验室团队仍然遵循完全相同的流程，但所有配方和测试数据都通过云软件以电子方式获取。

此外，数据可以直接从实验室的分光光度计提取到Alchemy软件中，大大减少了数据重新输入的时间。

DCC LANSO的技术总监Jadel Baptista表示：“运营一个有Alchemy的数字实验室，是我们数字化转型战略的第一步。我们一些之前不愿意使用该软件的人，现在也支持这个解决方案，因为它很容易使用，将耗时的手动过程自动化了，并以电子方式获取了他们所有的测试结果。”

使用数字实验室解决方案的成功重点包括：

- 北美技术服务团队已经减少了文书工作，停止了实验室的重复工作，并有了所有实验室测试和工作的电子数据库。



技术服务团队根本不需要改变他们目前的工作方式，且所有的实验室工作都可以在软件平台上以电子方式获取，而不是用难以查找到的电子表格文件来保存。

DCC LANSO目前正在运行一个集成的数字实验室，使从实验室的分光光度计测量的结果，直接进入集成的数字实验室解决方案。

该公司将其技术服务提升到了一个更高的水平：他们现在能更快地响应客户的要求，并直接从Alchemy提供全面的样品评估报告。

- 节省了50%的创建每个样品评估报告的时间。
- 公司计划将Alchemy扩展到全球所有的技术服务实验室。

3. Hawthaway对其化学创新过程进行了测试和其他方面的改进

Hawthaway公司对创新和再发明并不陌生。从19世纪中期开始，Hawthaway就一直致力于帮助客户克服化学创新带来的挑战。从生产皮鞋防护涂料，到为汽车、生物医药、建材、维修和纺织行业的客户生产聚氨酯聚合物和复合整理材料，公司多年来在不断发展着。

使用现代化数字技术只是Hawthaway转变业务、确保在下个世纪提供一流客户服务的另一种方式。

“Alchemy有助于使我们的化学家提高效率。当开始一个新项目时，化学家们可以使用Alchemy进行搜索，并参考已经在类似项目中做过的工作和经验。” Hawthaway的总经理Ted Johnson说。

使用化学加速软件的成功重点包括：

- 以往的每周会议内容通常需要从四个不同的系统来获取信息，现在所有的数据都直接来自Alchemy

• 在使用该软件平台之前，过去的配方、测试和技术数据都被保存在纸质笔记本中，很少被引用。现在，化学家们可以通过筛选和搜索过去的测试和分析来启动他们的新项目，而不是每次都从零开始。

• 新聘请的化学家们也可以利用云软件中所有的项目、配方和测试信息，更快地提高工作效率。

• 通过将这些流程和数据转移到Alchemy (CRM、ISO遵从性、项目管理、样本管理、客户投诉等)来替换每个独立的遗留系统。

结论

数字化转型将会在涂料行业留下自己的印记，很高兴看到我们行业的早期采用者们已经使用了云技术来加速他们的创新和服务。■

欲了解更多信息，请访问www.alchemy.cloud。



KING INDUSTRIES
SPECIALTY CHEMICALS

高性能环保涂料助剂

CHINACOAT 2019 Booth W1.D77
第二十四届中国国际涂料展
18-20.11.2019 · 上海 Shanghai

用于水性和高固体份体系的涂料添加剂

酸催化剂

NACURE®

- 155
- 2500

腐蚀抑制剂

NACORR®

- 1151
- 1652

树脂改性剂

K-FLEX®

- 188
- XM-366

聚氨酯催化剂

K-KAT®

- XK-614
- XK-651

新产品

NACURE® XC-2007 | 粉末涂料催化剂

降低固化温度
提高耐化学性

www.kingindustries.com



用微乳液聚合法包覆无机纳米粒子制备木器漆用抗紫外 可见光吸收光谱 (UV-Vis) 丙烯酸乳液

作者: Gabrielle Boivin, Laval大学化学系, 加拿大林产品创新研究院, 加拿大魁北克; Anna M. Ritcey, Laval大学化学系, 加拿大魁北克; Véronique Landry, Laval大学木材与林业科学系, 加拿大魁北克



有紫外线吸收剂 (UVAs)、受阻胺光稳定剂 (HALS) 和杀菌剂的透明清漆可以显著减缓木材的老化过程, 并在一段时间内保持其自然颜色。¹ 然而, 很少有市售涂料能够在施涂两三年之后, 不再需要重涂的。目前, 使用半透明涂料的木材表面需要经常进行表面修整和维护², 因而限制了它的竞争力。涂层中添加剂的过早光降解是导致涂层需要频繁维护的原因之一。目前, 用于保护木材免受紫外线 (UV) 辐射和黑色污渍的透明涂料中使用的添加剂, 大多是机器的, 往往容易光降解, 随着挥发和析出的发生, 降低了它们的长期功效。随着添加剂效率的降低, 涂层和木材会分解, 产生微裂纹或小孔, 从而促进真菌的生长。³ 所有这些, 都会导致木材表面变得不再美观。

改善涂层和木材光稳定的方法, 是用无机金属氧化纳米颗粒取代机器的UVAs, 如ZnO、TiO₂和CeO₂等。^{3, 4} 已有几项研究对这种方法在木器漆中的应用进行了研究。Weichert等人 (2010)⁵和Auclair等人 (2011)⁶证实了纳米氧化锌颗粒在减缓UV固化涂料木材变色和分层方面的有效性。Cristea等人 (2011)⁷也提出了类似的结果, 在丙烯酸色漆中添加氧化锌和二氧化钛纳米颗粒可以减缓光降解。然而, 这些研究也报道了纳米粒子容易聚集和沉淀, 导致附着力不佳的问题。由于纳米复合材料的性能受分散性的影响很大, 因此有必要改善纳米颗粒在涂料中的分散性。

微乳液聚合可以使无机材料在聚合物基体中得到更好的分散, 也可以减少纳米颗粒在漆膜中的聚集。⁸ 微乳液聚合是一种获得有机-无机混合材料的强有力的技术, 其中纳米颗粒被纳入或附着在聚合物颗粒上。⁹ 在我们之前的工作中, 研究表明银纳米颗粒可以有效地被包覆进聚合物基体中, 从而开发出一种能够抵抗黑色真菌的涂料。¹⁰ 本研究的目的是利用微乳液聚合技术来包覆无机UVAs, 以提高木器漆的光稳定性。为了研究氧化锌纳米颗粒粒径的不同性能, 我们选择了三种不同粒径的氧化锌纳米颗粒。将含有无机UVAs的合成乳液与市售含有UV吸收剂的参考配方进行了性能上的比较。通过颜色和光泽保持率、傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 和玻璃化转变 (T_g) 的变化对不同体系进行了比较。

实验方法

从Sigma-Aldrich公司得到了甲基丙烯酸甲酯 (MMA)、丙烯酸丁酯 (BuA) 和丙烯酸 (AA), 并在碱性氧化铝柱上进行纯化, 以去除抑制剂。同样使用了来自Sigma-Aldrich公司的油酸、十六烷 (HD)、十二烷基硫酸钠 (SDS, 99%) 和过硫酸钾 (KPS, 99%)。使用了巴斯夫公司的Tinuvin 1130 (苯并三唑族化合物)、Tinuvin 292 (1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶二酸酯化合物的混合物) 和丙烯酸乳液

表1 » 所选氧化锌纳米颗粒的特性。

| 商品名 | 供应商 | 粒径(nm) |
|----------|------------------------------|--------|
| Finex 30 | Inortech公司 (Terrebonne, 加拿大) | 35 |
| 氧化锌粉末 | US纳米材料研究公司 (美国, 休斯顿) | 10-30 |
| 无 | 内部合成 | 5 |

(Acronal 4110)。氯化锌来自Alfa easer公司，AMP-95来自从ANGUS化学公司。

无机纳米颗粒的合成与功能化

对于该研究，我们选择了三个不同粒径大小的氧化锌纳米颗粒；两个为市场有售的，一个是合成的。其特性见表1。市售纳米颗粒为粉末状。为了使氧化锌粉体在有机相中易于分散，采用油酸对氧化锌粉体进行了功能化。此外，在Mikulski等人的工作下(2016)，¹¹合成了5 nm的功能化氧化锌纳米颗粒。首先，将10 mmol氯化锌和3 mmol油酸添加到100 ml乙醇中。然后，在室温下，向氯化锌溶液中加入氢氧化钠溶液（30mmol于100ml乙醇中），进行剧烈搅拌。将混合物加热至45°C并保持8小时。将合成的油酸包裹的氧化锌纳米颗粒离心搅拌（3000转/分，15分钟，20°C），然后用乙醇纯化三次；随后，将纳米颗粒分散在己烷中。

表2 » 配方与成分组成

| 成分 | NPs 重量%* | UVAs 重量%* | HALS 重量%* |
|---------------------------|----------------|-----------|-----------|
| A Acronal 4110 + 不含NPs的乳液 | - | - | - |
| B Acronal 4110 + 不含NPs的乳液 | - | 2 | 2 |
| C Acronal 4110 + 含NPs的乳液 | 1 ^a | - | 2 |
| D Acronal 4110 + 含NPs的乳液 | 1 ^b | - | 2 |
| E Acronal 4110 + 含NPs的乳液 | 1 ^c | - | 2 |

* 乳液重量

- a 功能化的氧化锌纳米颗粒，35纳米（Finex-30，Inortech公司）
- b 功能化的氧化锌纳米颗粒，10-30纳米（氧化锌粉末，美国研究纳米材料公司）
- c 功能化的氧化锌纳米颗粒，5纳米（内部合成）

图1 » 2000小时人工老化后不同配方的ΔL*值。

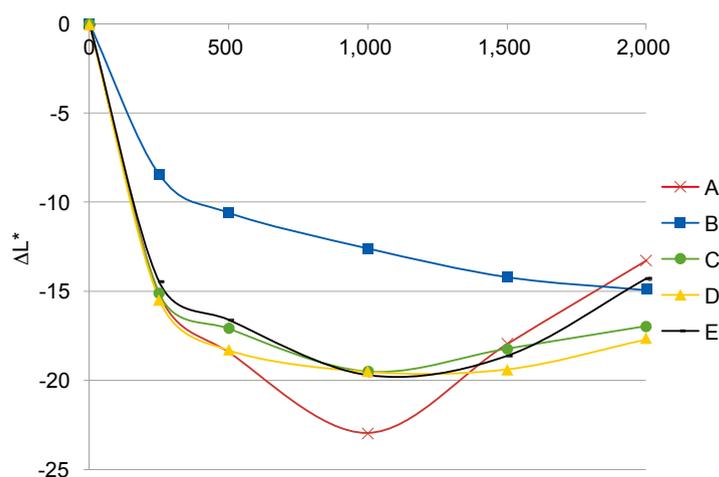
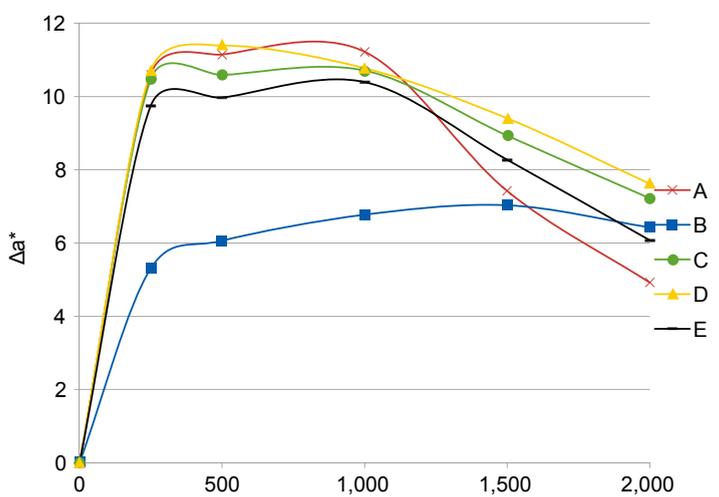


图2 » 2000小时人工老化后不同配方的Δa*值。



乳液合成及配方制备

采用微乳液聚合合法将先前制备的氧化锌纳米颗粒加入到乳液聚合物颗粒中。首先，在烧杯中将单体和1%（单体重量）的疏水剂（十六烷）混合在一起。在第二个烧杯中，将30毫升表面活性剂（SDS）溶解在Nanopure™水中。将含有预定量纳米粒子的有机相添加到水相中，并以机械方式将所得溶液搅拌1小时。用超声波探头以80%的振幅对混合物进行3分钟处理。同时，将2%（单体重量）的引发剂（KPS）溶于8毫升的Nanopure水中。随后，将微乳液和KPS溶液装入三颈圆底烧瓶中，并在氮气下净化20分钟。整个体系在70°C回流下加热3小时。计算各组分的量，得到的总体积为40mL，固体含量为15%。制备了含1%（乳液重量）氧化锌纳米颗粒的制剂。由于合成乳液的固体含量比市售乳液低，因此将合成乳液以1:1的质量比与固体含量在49-51%之间的市售丙烯酸乳液(来自BASF的Acronal 4110)进行混合。制备乳液的最终固体含量为33%。作为参考，用2% Tinuvin 1130 (UVA)和2%Tinuvin 292 (HALS)制备配方 (B)。所有制备的配方如表2所示。

样品制备

将白色杉木[白云杉属，Voss]切成57×57×6mm的样板。用80号砂纸轻轻打磨样板，并在20°C/65%相对湿度下放置2周。用泡沫刷在24个样板上用每种乳液配方涂料 (A至E) 施涂两层 (101-152μm膜厚)，并使其干燥2周。涂料也被施涂在Q板上进行红外光谱和玻璃化转变温度分析。

表征技术

加速老化实验

根据ASTM G155标准，在Q-sun Xe-3 Xenon试验箱（美国Q-Lab公司）中进行加速老化试验。¹²样品在63°C的全日光下循环暴露在黑色面板上，相对湿度为50%，持续108分钟，喷水12分钟，在相同的辐射条件下持续2000小时。辐照度为每平方米0.35瓦特。

采用X-Rite公司的SP60分光光度计，在CIE L*a*b颜色空间下，评估加速老化前后的颜色变化。计算每种配方的 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* 和总颜色变化(ΔE^*_{ab})，并进行比较。

傅里叶变换衰减全反射红外 (ATR-FTIR) 光谱分析

采用ATR-FTIR光谱法研究了不同配方在老化试验后的降解情况。用美国Bruker公司的Tensor 37分光光度计记录了ATR-FTIR光谱。用剃刀从木材样品中去除涂层，对涂层的表面进行了分析。这里报告的光谱是由平均64次扫描的4000至400 cm^{-1} 波数之间的信号和4 cm^{-1} 的标称分辨率产生的。

差示扫描量热分析

采用差示扫描量热仪DCS823e (mettler-toledo公司)研究了纳米复合涂层加速老化前后玻璃化转变温度的变化。将适量的干膜(约15mg)密封在铝样品盘中。在-60°C和100°C之间以20°C/分钟的加热速率进行DSC测量。

结果与讨论

加速老化

图1、图2和图3分别显示了 ΔL^* 、 Δa^* 和 Δb^* 的颜色变化。经过2000小时的加速老化后，所有配方的颜色都变黑了，2%的Tinuvin 1130和292在前1500小时颜色变黑的过程相对缓慢。经过2000小时的加速老化后，配方E呈现出与配方B(含Tinuvin 1130和292)相似的 ΔL^* 值，分别为-14和-13。在试验期间，Tinuvin 1130和292的存在也延缓了样品颜色的变红。然而，经过2000小时的加速老化后，除配方A外的所有配方均呈现出介于6和8之间的 Δa^* 值。在300小时的紫外线照射下，黄变的显著增加是由于聚合物链的光氧化形成了光稳定的黄变化合物。¹³ 500小时后，所有配方都呈现出 Δb^* 值的下降。这种现象可以通过可见辐射分解光稳定的黄色化合物来解释。¹⁴ 加速老化2000小时后，配方B(含Tinuvin 1130和292)和含有1%氧化锌纳米颗粒的

图3 » 2000小时人工老化后不同配方的 Δb^* 值。

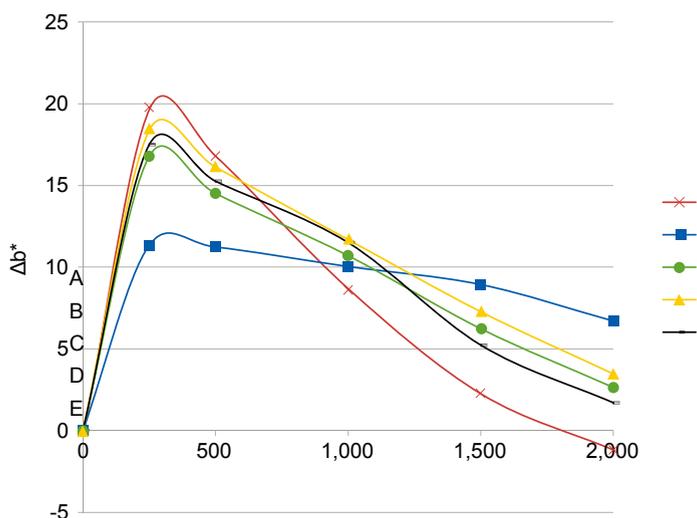


图4 » 配方A在老化前(黑色)和老化后(灰色)的FTIR光谱图。

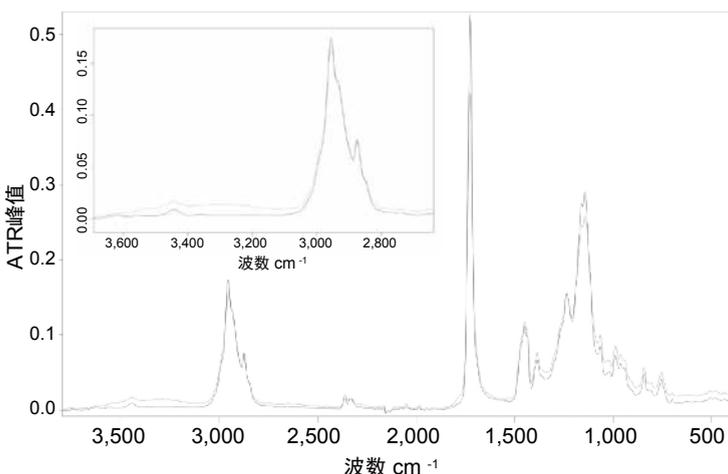


图5 » 在加速老化2000小时后，配方A(蓝色)、B(红色)、C(黑色)、D(灰色)和E(绿色)的FTIR光谱图。

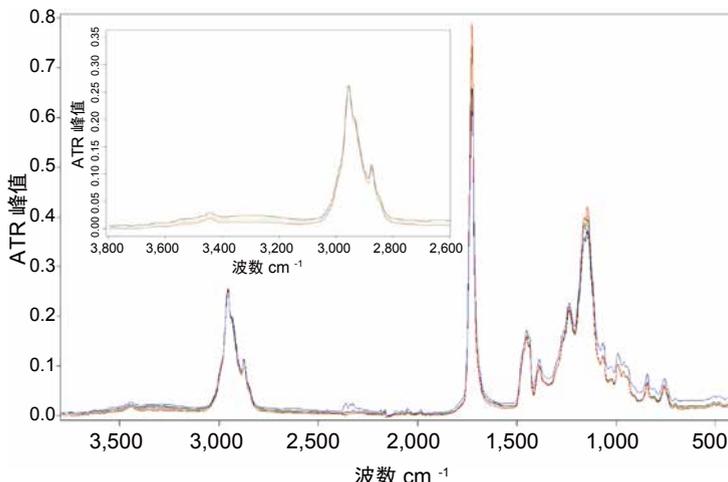


表3 » 各配方在加速老化前后的玻璃化转变温度。

| 配方 | 玻璃化转变温度 (°C) | |
|----|--------------|--------|
| | 老化前 | 老化后 |
| A | 22 ± 1 | 24 ± 1 |
| B | 19 ± 1 | 22 ± 1 |
| C | 21 ± 1 | 23 ± 1 |
| D | 18 ± 1 | 23 ± 1 |
| E | 17 ± 1 | 24 ± 1 |

配方 (配方C、D和E) 的颜色变化相似。

傅里叶变换衰减全反射红外 (ATR-FTIR) 光谱

图4为不含UVA和HALS的配方B的FTIR光谱图。FTIR光谱图显示, 老化样品与未老化样品的主要差异在羟基和羰基延伸的区域, 分别为3320和1720 cm^{-1} 。羟基延伸区域的少量增加表明氧化基团的存在。¹⁵羰基峰的略微变宽也可以通过在聚合物降解机制之后形成了新的成分来解释。FTIR光谱图的这些变化表明, 配方易受紫外线降解, 且聚合物的结构发生化学变化。当观察图5时, 配方B、C、D和E没有观察到相同的化学变化, 这意味着氧化锌纳米粒子的存在阻止了聚合物的光降解, 和Tinuvin 1130和292一样。

差示扫描量热法

丙烯酸乳液配方的光氧化会随着玻璃化转变温度 (T_g) 的增加而增加。这种增加可以解释为C-C和C-O键的断裂, 随后与氢或其他自由基重新结合了。这导致网状结构的增加。各种配方在老化前后的玻璃化转变温度见表3。正如所怀疑的那样, 纳米氧化锌的加入降低了配方的初始玻璃化转变温度, 因为纳米氧化锌起到了增塑剂的作用。加速老化试验后, 所有配方的玻璃化转变温度略有升高。

然而, 通过DSC测得的T_g, 无法断定某一个配方是否可以比另一个配方更好地防止光降解。动态力学分析 (DMA) 被认为是评估玻璃化转变温度和各种配方的力学特性的另一种方法。

结论

本文采用微乳液聚合法制备了不同粒径的氧化锌纳米颗粒, 以提高木材表面透明清漆的光稳定性。经过2000小时的加速老化后, 配方C、D和E呈现出与配方B (含有Tinuvin 1130和Tinuvin 292) 相同的黑色、红色和黄色演变。FTIR光谱图也表明, 配方C、D和E具有与配方B相似的光降解作用。这表明使用无机

UVAs (如氧化锌) 可以有效地对外部透明涂层和下面的木材进行光稳定。然而, 用差示扫描量热法 (DSC) 对T_g的测定并不是决定性的, 因此在进一步的研究中考虑了动态力学分析。未来的工作将需要评估在微乳液聚合和后添加技术之间, 氧化锌纳米粒子在涂料中的分散性。此外, 可能需要进行更长时间的加速老化试验来评估氧化锌纳米颗粒大小是否会影响涂层的光稳定性。■

本论文发表在2019年新奥尔良的水性涂料研讨会上。

参考资料:

- 1 Stirling, R.; Uzunovic, A.; Morris, P.I. *Forest Products Journal* 2015, 61, 359–364.
- 2 Groves, C.K.; McFarling, S.; Gignac, M. *Finishing Properties of Canadian Species for Exterior Applications*. In *Proceeding of the Canadian Wood Preservation Association*, 2002; pp 79–104.
- 3 Evans, P.; Haase, J.; Seman, A.; Kiguchi, M. *The Search for Durable Exterior Clear Coatings for Wood*. *Coatings*, 2015. 5(4), 830.
- 4 Nikolic, M.; Lawther, J.M.; Sanadi, A.R. *Use of Nanofillers in Wood Coatings: a Scientific Review*. *J. Coat. Technol. Res.* 2015, 12, 445–461.
- 5 Weichelt, F.; Emmler, R.; Flyunt, R.; Beyer, E.; Buchmeiser, M.R.; Beyer, M. *ZnO-Based UV Nanocomposites for Wood Coatings in Outdoor Applications*. *Macromol. Mater. Eng.* 2010, 295, 130–136.
- 6 Auclair, N.; Riedl, B.; Blanchard, V.; Blanchet, P. *Improvement of Photoprotection of Wood Coatings by Using Inorganic Nanoparticles as Ultraviolet Absorbers*. *Forest Products Journal* 2011, 61, 20–27.
- 7 Vlad-Cristea, M. S. (2011). *Thèse revêtement nanocomposites anti UV pour le bois à usage extérieur*. PhD, Université Laval.
- 8 Chimenti, S.; Vega, J.M.; Aguirre, M.; Garcia-Lecina, E.; Díez, J.A.; Grande, H.-J.; Paulis, M.; Leiza, J. R. *Effective Incorporation of ZnO Nanoparticles by Mini-Emulsion Polymer*

ization in Waterborne Binders for Steel Corrosion Protection. J. Coat. Technol. Res. 2017, 14, 829–839.

9 Landfester, K.; Weiss, C.K. Encapsulation by Mini-Emulsion Polymerization. In: Caruso, F (ed.) Modern Techniques for Nano- and Microreactors/-Reactions, p. 1–49. Springer, Berlin (2010).

10 Boivin, G.; Ritcey, A.; Morris, P.I.; Landry, V. Black Stain-Resistant Acrylic Latexes for Wood Coatings Applications. In Proceeding of the International Research Group on Wood Protection the 48th Annual Meeting, Ghent, Belgique, 2017; Document no. IRG/WP 17-40786.

11 Mikulski, J.; Sikora, B.; Fronc, K.; Aleshkevych, P.; Kret, S.; Suffczynski, J.; Papierska, J.; Klopotoski, L.; Kossut, J. RSC Adv. 2016, 6, 44820–44825.

12 ASTM G 155-00. Laboratory Apparatus; Degradation of Materials. “Practice for Operating Xenon-Arc Light Apparatus for Exposure on Nonmetallic Materials”, Annual Book of Standards, Section 14, vol. 14.04, 2000 (Easton, MD ASTM, 2000).

13 Queant, C.; Landry, V.; Blanchet, P.; Schorr, D. Synthesis and Incorporation of Poly (Methyl Methacrylate) Microspheres with UV Stabilizers in Wood Clear Coating Binder. Journal of Coatings Technology and Research 2017, 1–12.

14 Lemaire, J. (1996). Predicting Polymer Durability. Chemtech: 42–47.

15 Chiantore, O.; Trossarelli, M.; Lazzari, M. Photooxidative Degradation of Acrylic and Methacrylic Polymers. Polymer, 2000, 41, 1657–1668.

为何首选薛特颜料？



The Shepherd Color Company
We Brighten Lives

作为全球领先的复合无机颜料生产商，我们的产品为许多应用领域提供稳定而持久的颜色。



更专业



更好的性能



更高的附加值

这就是薛特颜料！

shepherdcolor.com



我们让生活
多姿多彩

高效防腐的含铜微晶玻璃

作者: Timothy M. Gross, Joydeep Lahiri, Avantika Golas, Jian Luo, Florence Verrier, Jackie L. Kurzejewski, David E. Baker, Jie Wang, Paul F. Novak, 和 Michael J. Snyder, 康宁公司, 纽约, 康宁

医院感染和耐药菌株的出现, 使临床和经济都面临重大的挑战。^{1,2} 虽然良好的卫生习惯是控制感染的基础, 但新证据表明, 基于金属铜的持续杀菌抗菌表面可以减少微生物带来的危害, 降低感染风险。³ 铜的多重作用机制, 包括破坏基因组和质粒DNA的能力,⁴ 解释了它对诸如耐抗生素的“超级细菌”等病原体的长期抗菌效果。^{5,6} 以铜为媒介的细胞损伤和毒性机制包括直接的细胞膜损伤、芬顿反应生成活性羟基自由基、铜离子通过配体相互作用进入细胞, 导致RNA和DNA功能破坏。⁵⁻⁷ 虽然确切的机制尚不清楚, 但在模拟固体表面微生物污染的试验条件下, Cu^{1+} 离子对细菌的毒性比 Cu^{2+} 离子大得多。⁸⁻¹⁰

自美国环境保护署在2008年引入了一项新的测试标准以来, 金属铜的抗菌性便受到了人们的广泛关

注。^{11,12} 美国环境保护署规定, 只有通过该标准的产品才能获得对人类病原体有效的声明, 因该标准与传统测试不同, 它是对污染的真实模拟。^{6,13} 我们想要制造一种与常用表面和涂料相容的含铜添加剂, 使之能够在EPA的测试条件下有效杀灭 $\geq 99.9\%$ 以上的细菌, 同时保持铜的广谱功效和耐药菌株的低发生率。^{5,14}

我们介绍了一种碱性铜铝硼磷硅酸盐微晶玻璃材料, 它是一种具有高抗菌性能 Cu^{1+} 离子的可持续生效系统。由于涂料的普遍性, 我们将其作为第一个案例来进行应用演示。根据美国环境保护署的测试方法, 我们发现含铜微晶玻璃粉末的涂料在金黄色葡萄球菌、铜绿假单胞菌、克雷伯杆菌和大肠杆菌等细菌上减少了 $\geq 99.9\%$ 的菌落数量。含铜微晶玻璃由于具有良好的毒理学表现和铜的广谱抗菌性, 在现有的涂料有机杀菌剂方面具有优势。与对空气和湿度敏感的亚铜化合物不同, 含铜微晶玻璃的杀菌剂具有环境稳定性, 并易于在水中分散。我们的工作给大家展示了一种有效的、多功能的杀菌剂, 在涂料和塑料中具有潜在的应用前景。同时也证明了合理的玻璃设计是合成功能性纳米材料的有效途径。

结果和讨论

铜玻璃和铜微晶玻璃成分

我们假设, 玻璃对气态氧^{15, 16}的优异阻隔性能可以使对环境不稳定的 Cu^{1+} 离子变得稳定, 从而对含铜玻璃进行了研究。铝硅酸盐玻璃中的铜在 Cu^{1+} 状态下含有 $> 70\%$ 的铜,^{17, 18} 由于玻璃中的一价离子可以通过与 H_3O^+ 离子,^{19, 20} 的离子交换过程来提取, 因此该体系是设计抗菌玻璃的一个光明起点。熔化后的初始成分为 $60\text{SiO}_2\text{-}20\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}20\text{CuO}$ (见“方法”一节)。该玻璃(样品A)的成分分析如表1所示。我们采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)对总铜进行铜氧

表1 » 铜玻璃和含铜微晶玻璃的成分。

| 成分分析 (mol%) | 样品A | 样品B | 样品C | 样品D | 样品E | 样品F |
|-----------------------------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|
| 二氧化硅 | 65.47 | 68.58 | 70.53 | 69.23 | 66.25 | 60.12 |
| 氧化铝 | 22.45 | 16.20 | 10.10 | 0.00 | 1.96 | 1.67 |
| 氧化铜 | 3.02 | 2.00 | 2.16 | 3.43 | 2.61 | 3.98 |
| 氧化亚铜 | 9.06 | 8.31 | 8.19 | 8.39 | 10.06 | 14.64 |
| 氧化钾 | 0.00 | 4.91 | 9.03 | 9.46 | 6.21 | 6.98 |
| 五氧化二磷 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 5.26 | 5.38 |
| 三氧化二硼 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 9.49 | 7.63 | 7.23 |
| 一价铜离子/总铜 | 0.86 | 0.88 | 0.86 | 0.80 | 0.86 | 0.88 |
| 晶体种类 | 无 | 黑铜矿 | 黑铜矿和赤铜矿 | 赤铜矿 | 赤铜矿 | 赤铜矿 |
| 颜色 | 黑色 | 黑色 | 棕色 | 黄色 | 橙色 | 橙色 |
| 相分离 | 否 | 否 | 否 | 否 | 是 | 是 |
| 灭杀对数值 (EPA方法 ⁷) | <1 | <1 | >2 | >2 | >4 | >5 |

化还原分析, 对总Cu⁺进行Cr/Cu氧化还原反应, 结果表明铜玻璃中Cu⁺与总铜的比值为0.86。与以前的铜还原实验不同的是,²¹ 熔化不是在还原性气氛下进行的, 也不是用成批的还原剂进行的。从配料材料中的Cu²⁺到最终玻璃中的Cu⁺, 铜的还原是由于高熔点和玻璃成分的还原条件。富含高场强阳离子(如Si⁴⁺和B³⁺)的玻璃成分对玻璃熔体中的多价离子有很强的还原作用。²² 不幸的是, 当玻璃被研磨成粉末并混合到涂料中时, 并没有显示出预期的抗菌效果。我们假设Cu⁺ (r = 0.60 Å)²³ 的小离子尺寸将限制以较大的H₃O⁺ (r = 1.4 Å)²⁴ 作为萃取机理的离子交换反应。当玻璃从熔化状态冷却时, 随着Cu⁺等改性离子的离子场增强, 玻璃网的氧堆积密度增加, 将导致改性离子周围的间隙变小。由于带电物质间的扩散需要电荷中性,²⁵ 当较大的离子不能进入较小、较高的离子周围形成的位点时, H₃O⁺/R⁺ (R = Li、Na、K、Cu等)离子的交换会被有效地中止。图1显示了通过分子动力学模拟所获得的60SiO₂-20Al₂O₃-20Cu₂O和60SiO₂-20Al₂O₃-20K₂O组成的两个模型玻璃的结构(见“方法”一节)。这些结构说明了限制H₃O⁺离子与Cu⁺离子交换, 而不限制与K⁺ (r = 1.4 Å)²⁴ 离子交换的空间, 与实验观察到的一致。²⁶ 因此, 虽然最初的三元玻璃含有大量的Cu⁺离子, 但没有有效地从玻璃中提取出这些离子的抗菌活性的机制。

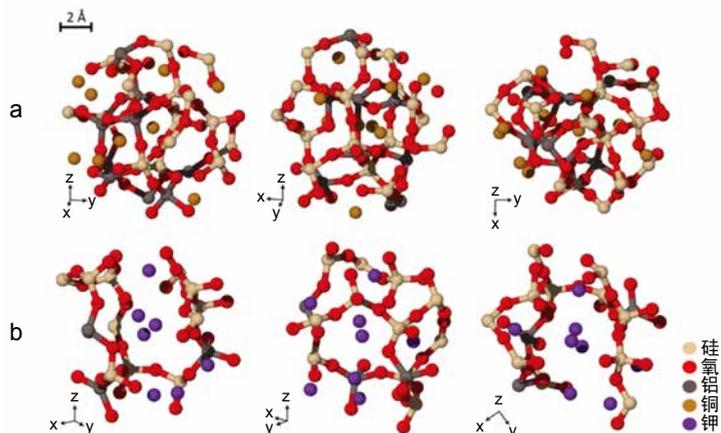
为了使含Cu⁺的玻璃具有杀菌作用, 我们思考了一种新的方法。其概念为设计一种玻璃, 并将该玻璃的相分离为一个高耐久性的基体相和一个包含一价铜的低耐久性的第二相。我们降低了玻璃中Al₂O₃的含量, 并用K₂O、B₂O₃和P₂O₅来代替。在大多数玻璃体系中, Al₂O₃会抑制相分离, 而添加碱性氧化物、B₂O₃和P₂O₅则有相反的效果。²⁷ 几次迭代(样品B-F, 表1)的结果如表1所示。Cu⁺/总铜的比值在所有样品中大致保持不变(0.80.9); 我们认为, 所有样品共同的高熔点和含硅量多是造成这一比例的原因。低含量的钾(样品B)不足以显著提高抗菌效果; 当约10 mol%的Al₂O₃被K₂O(样品C)替代时, 我们观察到杀菌效果有所增加。用粉末X射线衍射仪(XRD)观察了在该替代条件下晶铜的形成。较高的Al₂O₃含量起到电荷补偿作用, 稳定玻璃相中的单价阳离子, 如Cu⁺, 这可能需要显著降低Al₂O₃含量来形成晶铜。²⁷ 进一步用B₂O₃(样品D)替代Al₂O₃以诱导相分离, 但直到P₂O₅(样品E)也被引入才观察到这种效果。与之前的样品相比, 这种双相玻璃的含铜玻璃的抗菌效果有了很

大的提高。在EPA的测试条件下, 含有较高含量铜的基于样品E的成分(样品F), 杀菌效果显示大于99.999%。这种材料明显为橙色。XRD证实样品E的晶相为氧化亚铜(Cu₂O)(图2a)。由于这种复合材料包含晶体和非晶体形式, 因此通常被统称为微晶玻璃。图2分别显示了材料接触水之前和之后的扫描电子显微镜(SEM)图像。含明亮晶面(约300 nm; 图2a)晶铜的低耐久性玻璃相区域在很大程度上显示为孔穴(图2b), 表明材料中释放了一些晶铜。低耐久性相的溶解导致通道潜入下面, 使分离的不连续相得以连接, 并提供了更多的晶铜通道。

图3是材料的扫描透射电子显微镜(STEM)图像: 最暗的区域是连续的玻璃相, 次亮的区域是非连续玻璃相区域, 最亮的区域是有刻面的晶铜。扫描电子显微镜(SEM)的成分图显示, 连续的玻璃基体相主要由二氧化硅组成, 而含有晶铜的非连续相富含磷、硼和钾。通过对用电感耦合等离子体质谱法测定的析出离子的分析, 进一步证实了非连续相的溶解。我们观察到钾、磷和硼的浓度较高; 相反, 铝离子, 可能存在于富硅的连续相中, 其浓度非常低(见附录: 补充表1)。

我们假设, 在K⁺和H₃O⁺离子之间的不连续相经历了简单的离子交换, 然后浸入的水分子参与水解反应, 从而破坏了磷氧键。水解反应优先发生在Q3基团上, 即磷原子通过三个桥氧原子连接到玻璃网中。²⁸ 在Q3处的链断裂, 使磷玻璃网解聚以释放晶铜。连续的富硅网使颗粒中分散的富磷相更深入, 从而使铜离

图1 » 分子动力学模拟的两种模型玻璃成分的结构。(a) 组成为60SiO₂-20Al₂O₃-20Cu₂O的模型玻璃(摩尔百分比)。该模型显示了一个紧密堆积的玻璃网状结构, 围绕着小的、高场强的铜(I)离子。(b) 组成为60SiO₂-20Al₂O₃-20K₂O的模型玻璃(摩尔百分比)。该模型揭示了一个更开放的玻璃网状结构, 围绕着较大, 较低场强K⁺离子。在小半径、高离子场强的改性离子(如a)周围形成的高氧堆积密度降低了离子与荷电水物质的交换能力。



子从材料中得到全面的控制释放。我们不能排除在持久富硅相的晶铜中有限析出铜离子的可能性。

含铜微晶玻璃颗粒的抗菌效果

出于可扩展性和经济性的考虑，我们对铜微晶玻璃颗粒进行了无粒度分级的气流研磨，这使得它的粒径 d_{50} 在2.5到5.0 μm 之间。研磨后的颗粒以 ~ 1 到40 g L^{-1} 的浓度混合进市售装饰光泽漆中（见“方法”一节）。我们观察到油漆的物理性能没有变化，只是随着含铜微晶玻璃浓度的增加，呈现出轻微的粉红色，且发现杀菌效果取决于涂料配方、涂料光泽和含铜微晶玻璃的浓度。在这篇文章中，我们着重研究了在蛋壳光泽涂料配方中含 $\sim 26\text{g L}^{-1}$ 铜微晶玻璃浓度的数据，这是浓度和涂料光泽的典型配比（见“方法”一节）。对施涂了含铜微晶玻璃颗粒涂料的塑料卷片进行了4种细菌的测试——革兰氏阳性金黄色葡萄球菌和革兰氏阴性菌、铜绿假单胞菌、克雷伯杆菌和大肠杆

菌（见“方法”部分）。这些细菌是危及生命的医院获得性感染的一些主要原因，它们可以在抗生素的干预下存活下来，并使耐药菌株增殖。²⁹ 在2小时内观察到所有四种细菌的菌落总数减少了99.9%（图4）。金黄色葡萄球菌减少的动力学结果表明，在150分钟内，菌落数量稳定下降，EPA规定的3-log杀灭率要在约1小时内完成（图4）；这些结果证明含铜微晶玻璃具有强大的抗菌性能。

为了测试含铜微晶玻璃对病菌的有效性，我们测试了涂层试样对小鼠诺如病毒(MNV-1)的有效性，用以代替人类诺如病毒。人类诺如病毒是一种无包膜病毒，因在游轮上引起急性胃肠道疾病而臭名昭著。它具有高传染性，通过被污染的表面、手与手的接触以及摄入污染的食物和水来传播。我们采用了Haldar等人³⁰制定的抗菌菌试验标准，该标准与EPA杀菌效果标准的原则相一致（见“方法”一节）。在涂层试样表面观察到小鼠诺如病毒完全失去了活性（见附录：补充表2）。

铜微晶玻璃也被认为是涂料乳液的罐内防腐剂。通常，人们在水性乳液中加入甲基异噻唑啉酮等主流有机防腐剂，来防止细菌和真菌所引起的腐败。然而，异噻唑啉酮类31成分带来的健康风险，已使更严厉的监管措施得以实施，并使人们在迫切地寻找更安全的替代品。使用罐内乳胶漆耐微生物侵蚀的标准试验方法（ASTM D2574）³²，我们观察到，铜质微晶玻璃可以有效防止铜绿假单胞菌和产气肠杆菌（克雷伯杆菌）等细菌对涂料的污染（见附录：补充表3），且其浓度仅为EPA测试通过人类病原体所需浓度的1/25。

毒理学和潜在的环境影响

对精细研磨的含铜微晶玻璃颗粒的动物毒性研究未显示出明显的问题（表2；“方法”；附录：补充数据1；根据要求提供详细的报告）。我们还评估了涂料中析出的铜含量，对含铜微晶玻璃漆膜析出的铜离子含量进行了为期5天的研究，且浓度高于典型的铜微晶玻璃(33g L⁻¹)，以确定其潜在的环境影响。在前24小时内析出铜的含量约为550ppb，之后下降到每天20-35 ppb的稳定含量(见附录：补充表4)。这些含量水平远低于美国环保署对饮用水中铜设定的1,300ppb的限值。

抗菌效果的稳定性和持续性

我们通过对长期使用状态的模拟，探索了含铜微

图2 » 含铜微晶玻璃接触水前后的扫描电子显微镜（SEM）图像。（a）与水接触之前的含铜微晶玻璃的横截面显示出连续玻璃相、不连续玻璃相和在不连续相中的晶铜相。图片是在含铜微晶玻璃粉末上收集的X射线衍射仪（XRD）显示的数据，表明存在的结晶是铜。（b）含铜微晶玻璃的横截面显示，由于不连续玻璃相的溶解，导致晶铜释放到了溶液中，与水接触（ ~ 120 分钟）后形成了孔穴。

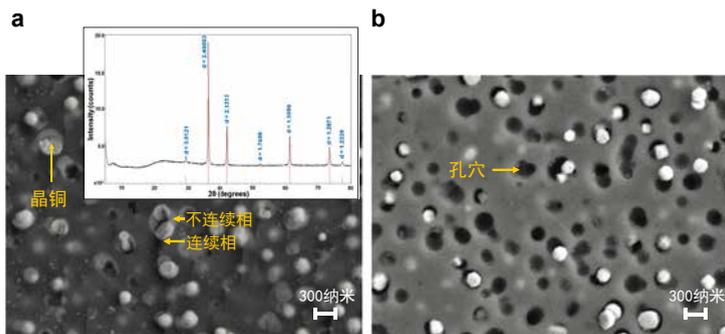
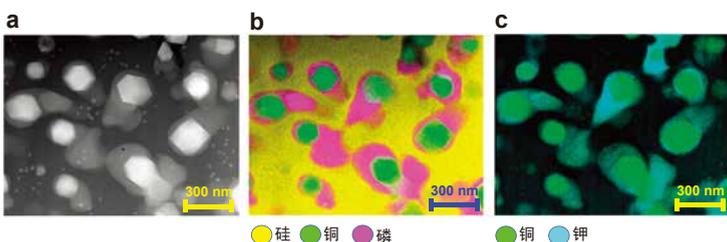


图3 » 使用扫描透射电子显微镜的X射线能谱仪（EDS）进行微区成分元素的分析。（a）铜微晶玻璃的微观结构，明显显示了三个相的存在。在连续相中还观察到了一些较小的晶铜。（b）EDS元素成分分析图表明，高耐久连续基体相富含硅，低耐久的不连续相富含磷，晶体由铜组成。（c）EDS元素成分分析图也显示低耐久相富含钾。尽管硼是成分中的一个主要元素，但由于EDS难以测量轻元素，故未将其纳入分析。



晶玻璃的储存稳定性，以及含有该材料的涂料持续抗菌效果的能力——这些是该材料在实际应用中的关键性能。对含铜微晶玻璃粉末进行的加速老化研究(模拟一年的贮存期)显示，并未产生变质或腐败现象(见附录：补充数据2)。我们评估了液体涂料和含铜微晶玻璃的涂层试样的长期防腐效果；在六个月的实验期内，未观察到杀菌效力下降，这表明在水性乳胶漆和干膜状态下，作为添加剂，其杀菌效果保持不变。为了模拟磨损情况，以及能够满足疾病预防控制中心(CDC)感染控制指南规定的擦洗能力，我们对涂有或未涂有含铜微晶玻璃的试样进行了严格的擦洗和磨损实验，模拟了长达四年的磨损状态(见“方法”一节)。即使在48个清洗周期后(在涂层表面用研磨片擦洗192次)，含铜微晶玻璃样品的金黄色葡萄球菌落数与磨损对照样品的金黄色葡萄球菌落数相比，仍有99.9%的下降(图5)。我们还评估了试样用金黄色葡萄球菌进行反复污染/弄脏所产生的影响。三次接种后，参考样品显示出细菌微生物有所增加(表3)。相比之下，含铜试样则显示了细菌菌落计数持续减少至检测限度的能力。我们开发了铜核-硅壳颗粒(如文献³³所述)作为Cu²⁺离子的微晶玻璃载体的替代品。这些纳米颗粒易于在水中分散，具有类似于含铜微晶玻璃的抗菌效力，但必须在乙醇条件下储存，才能保持其颜色和抗菌性能。

在铜浓度极低(~5%)的表面，含铜微晶玻璃仍具有较高的抗菌效果(在2小时内可灭杀99.9%以上的微生物)。了解了玻璃结构与性能的关系以及H₃O⁺离子交换的空间位阻，使我们发现含铜微晶玻璃材料释放铜离子的机理是完全不同的。这项工作证明和扩大了合理设计的玻璃作为功能纳米材料载体的范围。玻璃可制造性的实际优势，与按比例增加的纳米气敏材料或主-客体复合物的化学合成的困难形成对比。此外，玻璃本身具有材料性能和潜在的化学功能，因而使其应用范围非常广泛。在一个对传染病和对有机杀菌剂的安全性及使用限制日益关注的时代，本文所描述的含铜微晶玻璃具有特殊的意义。

方法

玻璃和微晶玻璃的制备

玻璃和微晶玻璃材料是由博林砂(Coarse Berkely Fine Special; US Silica公司)、煅烧氧化铝(A2, 未磨分级; Almatix公司)、氧化铜(325目; Ceramic Color and Chemi-cal公司)、偏磷酸铝(粉末, 技术等

级; Chemical Distributors公司)、工业级硼酸(Optibor TG; Chemical Distributors公司)和碳酸钾(食品添加剂级别; Amrex化学公司)等原材料制备的。原材料在Turbula搅拌机中混合, 然后于1600℃下在有盖的石英坩锅中熔化6小时。然后将熔化的玻璃从坩锅中倒入干净的不锈钢台上, 并转移到为每个玻璃先设置好退火点的退火炉中。玻璃在退火点温度下进行6小时的热处理, 然后以100°C/h的冷却速率冷却至室温。

图4 » 在含铜微晶玻璃颗粒的涂料试样上的细菌减少动力学。暴露时间对金黄色葡萄球菌减少的影响函数曲线图显示, 在2.5小时以上, 金黄色葡萄球菌菌落计数稳定下降, 此时菌落数量减少到检测极限。EPA规定的3-log灭杀(99.9%减少)的观察时间为大约1小时。此时细菌菌落减少到检测极限。在大约1小时内观察到EPA规定的3-Log杀灭(99.9%的减少率)。数据和误差条代表了两次实验的平均值和标准偏差, 样本为一式三份。内表显示了含铜微晶玻璃颗粒对金黄色葡萄球菌、铜绿假单胞菌、大肠杆菌和产气杆菌的高杀菌效果。在试样暴露2小时后, 对所有细菌测定的结果为≥4-log的杀灭率(≥99.99%的减少率)。每个试样和参考样品上的细菌生长量进行测量, 样本皆为一式三份-数据为值的几何平均值。

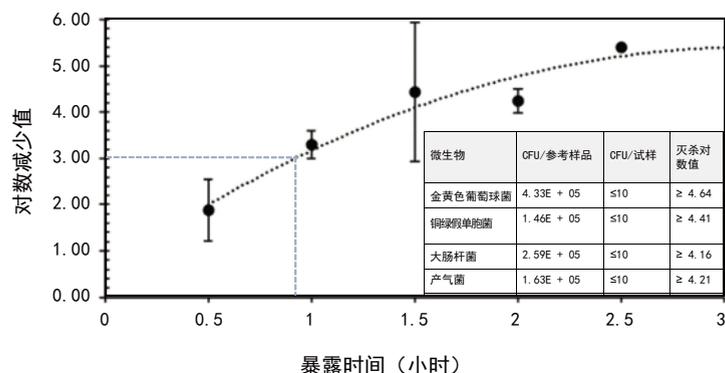


表2 » 根据美国EPA标准进行的含铜微晶玻璃粉末在动物研究中的毒理学特征。

| 暴露途径 | 研究的动物 | 结论 |
|---------|-------|-------------------|
| 急性毒性吸入性 | 白化大鼠 | LC50 > 每升2.29毫克 |
| 急性皮肤毒性 | 白化大鼠 | LD50 > 每升5.050毫克 |
| 急性口服毒性 | 白化大鼠 | LD50 确定为每升5.000毫克 |
| 急性皮肤刺激性 | 白化大鼠 | 对皮肤无刺激性 |
| 急性眼睛刺激 | 白化家兔 | 对眼睛无刺激性 |
| 皮肤敏感性 | 豚鼠 | 非皮肤致敏剂 |

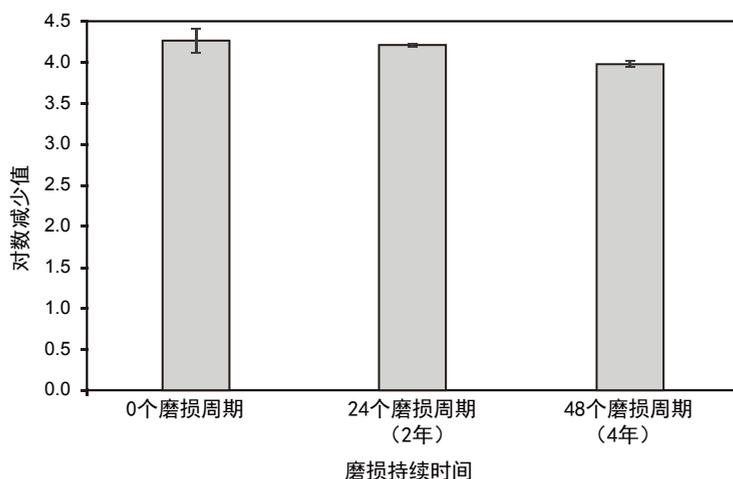
表3 » 含铜微晶玻璃的持续杀菌效果。

| 接种次数 | 暴露2小时后金黄色葡萄球菌菌落计数 (CFU*/试样) | |
|------|-----------------------------|-----|
| | 参考样品 | 试样 |
| 1 | 1.23E + 05 | ≤10 |
| 2 | 1.85E + 05 | ≤10 |
| 3 | 8.54E + 06 | ≤10 |

*cfu菌落形成单元

每个试样每次接种添加~2E + 07 CFU (在0、2和4小时)

图5 » 模拟磨损后含铜微晶玻璃颗粒的功效。清洗和磨损后的抗菌效果图，说明了含铜微晶玻璃颗粒的使用寿命。试验涂料涂层在模拟4年磨损后仍能保持较好的杀菌效果 (>99.9%) (见“方法”一节)。每个磨损周期代表每月4次的清洗和磨损。在对照样品和试样 (均经过磨损循环) 之间的金黄色葡萄球菌菌落的对数减少值是不一样的。数据和误差条表示 n = 2次重复的平均值和标准偏差。



含铜微晶玻璃的研磨

将玻璃样品锤成小块，进行磁清洗并送入陶瓷圆盘粉碎机中，生成喷射研磨后的原料颗粒，再用20目筛 (孔径为850-微米) 进行处理。玻璃颗粒在陶瓷实验室2“ Sturtevant Micronizer® 喷射研磨机上进行处理，使之成为粒度分布窄的细微米大小的粉末。然后用252目 (孔径为45微米) 的筛子对喷射研磨粉末进行筛分，以去除任何外来碎屑和大的颗粒。

试样制备

将研磨好的含铜微晶玻璃颗粒称重，并使用立式搅拌机 (Fisher Scientific公司) 与市售涂料 (PPG Olympic One, 蛋壳光内饰漆, PPG钻石内饰漆+底漆) 搅拌混合3-5分钟，制备含有每升26克含铜微晶玻璃颗粒的样品漆。在施涂样品漆之前，再次搅拌3-5分钟。在1“×1”基材上 (BYK-Gardner 5015 byko-chart黑色磨砂试验板 P121-10N) 施涂底漆 (Zinsser® Bulls Eye 1-2-3水性底漆; 3密耳漆膜厚度)，并在室温和常规湿度下整晚干燥。然后，连续施涂两层含铜微晶玻璃的涂料 (每个涂层厚度为3密耳)，并分别干燥≥24小时。对用来进行对比的不含铜微晶玻璃的涂料样品进行同样的处理。在测试当天，将试样暴露在紫外线下 (Thermo Scientific 13 - Series Class II, A2型生物安全柜; 波长为254纳米) 约15分钟。作为参考表面的不锈钢基材，要在75%乙醇溶液中浸泡，然后用去离子水冲洗干净。

微生物和细胞系

使用的菌株有金黄色葡萄球菌 (ATCC 6538)、克雷伯杆菌 (ATCC 13048)、铜绿假单胞菌 (ATCC 15442) 和大肠杆菌 (ATCC 35150)。将含有每种细菌培养液的小瓶储存在-80°C中直至使用。在明尼苏达州 Accuratus Lab Services进行了杀菌效果试验，MN. Accuratus使用了来自德国 Greifswald Friedrich-Loeffler-Institut的小鼠诺如病毒菌株S99，并对小鼠巨噬细胞系 RAW 264.7细胞进行了感染性检测分析。

杀菌效果实验

包括研究对照的杀菌效果试验，按照EPA规定的标准对含铜合金表面作为杀菌剂的效果进行了试验。¹¹ 每个试样为一式三份。

将20微升等份解冻的细菌培养物添加到10毫升胰酶大豆肉汤 (Teknova公司) 中，然后将这些细菌悬液在36°C (克雷伯杆菌为30°C) 下的细菌恒温摇床中 (New Brunswick Scientific公司) 连续接种3次，每次18-24小时，然后在聚丙烯管 (Fisher Healthcare公司) 中接种一次，培植48小时。培养物随后在涡轮搅拌机 (VWR Scientific公司) 上搅拌混合，并允许沉淀。将每根试管的上三分之二的悬液吸出，并用OD600 (智能分光光度计3000, Bio-Rad) 测量大致的细菌密度。用磷酸盐缓冲液 (Gibco Life Technologies公司) 稀释培养液，使细菌接种浓度达到每毫升 1.0×10^7 菌落形成单位 (CFU) 的目标值。在4.70毫升的细菌悬液中加入含0.25毫升5%胎牛血清 (Gibco Life Technologies公司) 和0.05毫升的Triton X-100 (Amresco Pro Pure公司) 的有机土，进一步帮助细菌繁殖扩散。

每个试样接种20微升的细菌培养液。使用弯头无菌吸管 (Mettler-Toledo公司) 使接种量均匀完全地分散，并尽可能往试样边缘铺。然后使试样在42%相对湿度 (Rh) 和23°C的受控环境中进行120分钟的培养。

120分钟暴露后，试样在Lethen肉汤 (Gen Lab公司) 中进行了中和。在胰蛋白酶大豆琼脂板上用标准的扩散技术涂覆十倍的中和溶液稀释液，然后在36°C (克雷伯杆菌为30°C) 中培养48小时，得到可计数的存活数 (每个板约20~200个菌落)。

含铜微晶玻璃颗粒在涂层中的磨损模拟实验

对含铜微晶玻璃 (1升26克) 的涂料样板进行耐磨测试 (清洗和磨损)，模拟了最坏情况，即持续4年

每月进行4次磨损实验。使用Elcometer 5750 Taber®直线研磨机进行磨损模拟。先用多功能清洁剂 (Citrus Cleane™) 在去离子水中按规定的稀释度 (1:64) 制备清洁溶液, 用清洁溶液浸透研磨片 (3M Scotchbrite® 轻型研磨片 (1“×1”) -使用触发式喷雾瓶 (Great Value™), 以2-3“的距离喷洒2次。再使用双面胶带将研磨片粘到铝板配件上 (Scotchbrite Kit, Taber Industries公司)。直线研磨机的花键轴 (基本负荷为350g) 未增加额外的附加重量, 以保持与ASTM D3450等涂料耐洗刷测试标准中应用的压力相同。速度设置为1分钟循环30次, 循环计数器设置为2, 行程长度设置为4”。在Scotchbrite研磨片下固定一个1“×4”的涂料样板, 并进行了2次循环, 代表一个完整的磨损周期(湿擦洗片在表面经过4次)。在进行下一个磨损循环之前, 将样板干燥≥10分钟。该过程重复24个周期 (湿擦洗片擦洗96次), 模拟2年的磨损和清洗时间; 重复48个周期 (湿擦洗片擦洗192次), 模拟长达4年的磨损和清洗时间。完成磨损循环后, 将涂层样板切割成1“×1”的样板, 并测试其对金黄色葡萄球菌的杀菌效果 (ATCC 6538)。将磨损的测试试样上的菌落计数与同样磨损的对照试样上的菌落计数相减, 以测量减少量。

含铜微晶玻璃的持续杀菌能力

对三组试样 (含铜微晶玻璃) 和三组对照试样进行了对比。所有试样均接受了20微升的细菌接种 ($t=0$)。在23°C和42%相对湿度下培养2小时后, 将一个实验试样和一个对照试样进行中和, 并移除以进行定量回收。使用校准吸管, 加入20微升细菌培养液对剩余试样进行二次接种 (时间=2小时)。再取下另一组试样和参考试样进行定量回收, 剩余的一组进行第三次细菌接种 (时间=4小时)。在6小时后对这组试样进行中和并计算细菌数。在每个恢复时间 (2、4和6小时), 对试样和参考样品进行中和并计算细菌数。

杀菌效果试验

抗菌效果方案改编自Haldar等人³⁰, 并在明尼苏达州Accuratus Lab Services进行。使用相同的程序接种20微升小鼠诺如病毒, 并在设置为50%相对湿度和20°C温度的控制箱中进行培养。120分钟后, 将两小份1.0毫升最小基本培养基 (Gibco Life Technologies公司) 分别移到每个试样和参考试样中。用无菌塑料细胞刮刀 (Bioscience公司) 刮每个试样表面, 收集测试介质并

对含铜微晶玻璃 (26 g L⁻¹) 的涂料样板进行了磨损操作 (清洗和磨损), 模拟了最坏的情况, 即每月清洗4次, 并持续4年

通过Sephadex柱 (GE Healthcare公司) 进行过滤, 然后连续稀释10倍, 检测RAW 264.7细胞的感染性。

对数和减量百分比的计算

通过杀菌效果试验的对数和减量百分比来测量试样和参考样品之间CFU的差异。¹¹ 对于杀菌效果试验, 当细胞培养的孔板上接种了来自试样或参考试样稀释的病毒溶液时, PFU50表示50%的RAW 264.7细胞受到感染的浓度。对数和减少百分比测量了试样和参考样品之间的PFU50的差异。

动物急性毒性试验

动物急性毒性试验由德克萨斯州的Stillmeadow公司来操作。方法和结果总结见补充数据1 (见附录)。

分子动力学模拟

分子动力学模拟在一个由大约2000个原子组成的立方体样品上进行, 随机坐标平衡于4000 K为1ns。在常压下, 在一个NPT (恒定原子数、恒定压力、恒定温度) 组合中, 将高温熔体在8ns的时间内连续淬火至300k。³⁴ 最后, 将玻璃在300K的大气压下放松1ns。周期性边界条件适用于所有方向。使用了Pedone等人³⁵ 开发的广泛应用于氧化物的力场。Ovito³⁶ 促进了局部原子结构的可视化。■

参考资料:

- 1 Rappuoli, R.; Bloom, D.E.; Black, S. Deploy Vaccines to Fight Superbugs. *Nature* 552, 165-167 (2017).
- 2 Davies, J.; Davies, D. Origins and Evolution of Antibiotic Resistance. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 74, 417-433 (2010).
- 3 Salgado, C.D. et al. Copper Surfaces Reduce the Rate of Healthcare-Acquired Infections in the Intensive Care Unit. *Infect. Control Hosp. Epidemiol.* 34, 479-486 (2013).
- 4 Warnes, S.L.; Highmore, C.J.; Keevil, C.W. Horizontal Transfer of Antibiotic Resistance Genes on Abiotic Touch Surfaces: Implications for Public Health.

- mBio 3, e00489-12(2012).
- 5 Vincent, M.; Duval, R.E.; Hartemann, P.; Engels-Deutsch, M. Contact Killing and Antimicrobial Properties of Copper. *J. Appl. Microbiol.* 124, 1032-1046 (2018).
 - 6 Grass, G.; Rensing, C.; Solioz, M. Metallic Copper as an Anti- microbial Surface. *Appl. Environ. Microbiol.* 77, 1541-1547 (2011).
 - 7 Thurman, R.B.; Gerba, C.P. The Molecular Mechanisms of Copper and Silver Ion Disinfection of Bacteria and Viruses. *Crit. Rev. Environ. Control* 18, 295-315 (1989).
 - 8 Mathews, S.; Kumar, R.; Solioz, M. Copper Reduction and Contact Killing of Bacteria by Iron Surfaces. *Appl. Environ. Microbiol.* 81, 6399-6403 (2015).
 - 9 Sunada, K.; Minoshima, M.; Hashimoto, K. Highly Efficient Antiviral and Antibacterial Activities of Solid-State Cuprous Compounds. *J. Hazard Mater.* 235-236, 265-270 (2012).
 - 10 Hans, M. et al. Role of Copper Oxides in Contact Killing of Bacteria. *Langmuir* 29, 16160-16166 (2013).
 - 11 United States Environmental Protection Agency. Test Method for Efficacy of Copper Alloy Surfaces as a Sanitizer (United States Environmental Protection Agency, Washington- ton DC, 2008).
 - 12 Michels, H.T.; Anderson, D.G. Metal Ions in Biology and Medicine, Vol. 10 (eds Collery, P. et al.) (John Libbey Eurotext, Montrouge, 2008).
 - 13 Rosenberg, M. et al. Rapid in situ Assessment of Cu-ion Mediated Effects and Antibacterial Efficacy of Copper Sur- faces. *Sci. Rep.* 8, <https://doi.org/10.1038/s41598-018- 26391-8> (2018).
 - 14 Michels, H.T.; Noyce, J.O.; Keevil, C. W. Effects of Temperature and Humidity on the Efficacy of Methicillin-Resistant Staphylococcus aureus Challenged Antimicrobial Materials Containing Silver and Copper. *Lett. Appl. Microbiol.* 49, 191-195 (2009).
 - 15 Morse, D.L.; Evenson, J.W. Welcome to the Glass Age. *Int. J. Appl. Glass Sci.* 7, 409-412 (2016).
 - 16 Norton, F.J. Permeation of Gaseous Oxygen Through Vitreous Silica. *Nature* 191, 701 (1961).
 - 17 Matusita, K.; Mackenzie, J. D. Low Expansion Copper Aluminosili- cate Glasses. *J. Noncryst. Solids* 30, 285-292 (1979).
 - 18 Matusita, K.; Sakka, S.; Shouji, T. Thermal Expansion of Substituted Copper Aluminosilicate Glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 66, 33-35 (1983).
 - 19 Doremus, R.H. Interdiffusion of Hydrogen and Alkali Ions in a Glass Surface. *J. Noncryst. Solids* 19, 137-144 (1975).
 - 20 Lanford, W.A. et al. Hydration of Soda-Lime Glass. *J. Noncryst. Solids* 33, 249-266 (1979).
 - 21 Quaranta, A. et al. Formation of Copper Nanocrystals in Alkali-Lime Silica Glass by Means of Different Reducing Agents. *J. Noncryst. Solids* 345-346, 671-675 (2004).
 - 22 Swarts, E. L. Introduction to Glass Science (Plenum Press, New York, 1972).
 - 23 Shannon, R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr. A* 32, 751-767 (1976).
 - 24 Bradley, L.C. et al. Hydronium Ions in Soda-Lime Silicate Glass Sur-faces. *J. Am. Ceram. Soc.* 96, 458-463 (2013).
 - 25 Doremus, R.H. Exchange and Diffusion of Ions in Glass. *J. Phys. Chem.* 68, 2212-2218 (1964).
 - 26 Gehrke, E.; Ullner, C.; Hähnert, M. Fatigue Limit and Crack Arrest in Alkali-Containing Silicate Glasses. *J. Mater. Sci.* 26, 5445-5455(1991).
 - 27 Tomozawa, M. Treatise on Materials Science and Technology, Vol. 17(Academic Press, New York, London, 1979).
 - 28 Ma, L.; Brow, R.K.; Schlesinger, M. E. Dissolution Behavior of Na₂O-FeO-Fe₂O₃-P₂O₅ Glasses. *J. Noncryst. Solids* 463, 90-101 (2017).
 - 29 Pendleton, J.N.; Gorman, S.P.; Gilmore, B.F. Clinical Relevance of the ESKAPE Pathogens. *Expert Rev. Antiinfect. Ther.* 11, 297-308 (2013).
 - 30 Haldar, J.; Weight, A.K.; Klivanov, A.M. Preparation, Application and Testing of Permanent Antibacterial and Antiviral Coatings. *Nat. Protoc.* 2, 2412-2417 (2007).
 - 31 Amsler, E. et al. Airborne Allergic Contact Dermatitis Caused by Isothiazolinones in Water-Based Paints: a Retrospective Study of 44 Cases. *Contact Dermat.* 77, 163-170 (2017).
 - 32 ASTM D2574-16. Standard Test Method for

Resistance of Emulsion Paints in the Container to Attack by Microorganisms (ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016).

33 Su, X. et al. A Facile Synthesis of Cu₂O/SiO₂ and Cu/SiO₂ Core-Shell Octahedral Nanocomposites. *Nanotechnology* 19, 365610 (2008).

34 Nosé, S. A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. *J. Chem. Phys.* 81, 511-519 (1984).

35 Pedone, A.; Malavasi, G.; Menziani, M.C.; Cormack, A.N.; Segre, U. A New Self-Consistent Empirical Interatomic Potential Model for Oxides, Silicates, and Silicas-Based Glasses. *J. Phys. Chem. B* 110, 11780-11795 (2006).

36 Stukowski, A. Visualization and Analysis of Atomistic Simulation Data with OVITO-the Open Visualization Tool. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 18, 015012 (2010).

致谢

我们感谢Victor Jin博士对涂料中的含铜微晶玻璃进行了浓度研究；Kaitlyn Matias博士对铜玻璃试样进行了杀菌测试；Erika L.Stapleton进行了XRD分析；Bavani Balakrisnan博士和Daniel A.Sternquist博士进行了电感耦合等离子体和氧化还原化学分析；Ying Zhang博士、Guohua博士Chen和John Wang博士负责了二氧化硅壳纳米颗粒的研究；Shawn T.Barkley负责了粉末制备和特性研究；Randall E.Youngman博士负责了核磁共振分析。我们还感谢Stephen J. Benkovic教授、Gary S. Calabrese博士、Martin J. Curran、Chad A. Mirkin教授、David L. Morse博士、Thomas E. Shenk教授和Wendell P. Weeks提供的重要反馈。

作者贡献

T.M.G.创造了铜玻璃和含铜微晶玻璃的成分。T.M.G.、J. La.和A.G. 提供了重要的意见并撰写了手稿。J. Lu.进行了分子动力学模拟。F.V.测量了AM效果，J.L.K. J.W.进行了STEM分析，D.E.B.进行了扫描电镜分析。P.F.N.制备的试样。M.J.S.操作了含铜微晶玻璃的熔化。

作者注

本文由康宁公司，纽约康宁公司的Timothy M.

Gross, Joydeep Lahiri, Avantika Golas, Jian Luo, Florence Verrier, Jackie L. Kurzejewski, David E. Baker, Jie Wang, Paul F. Novak, Michael J. Snyder撰写完成，发表在2019年4月30日的《Nature Communications》杂志上。补充信息和数据源自原始出版版本。要查看创作共用许可证的副本，请访问<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>。©作者2019。

附件：补充资料

补充表1 » 含铜微晶玻璃颗粒渗滤液成分

| 成分分析 (ppb) | 含铜微晶玻璃* | 水 (参考) |
|------------|---------|--------|
| 铝 | 18 | 4 |
| 硼 | 2,670 | 20 |
| 钙 | 26 | 72 |
| 铜 | 486 | 4 |
| 钾 | 22,300 | 20 |
| 镁 | 7 | 11 |
| 钠 | 136 | 100 |
| 磷 | 5,450 | 50 |
| 硅 | 2,710 | 20 |
| 钨 | 10 | 10 |

*26g/L浓度的含铜微晶玻璃在去离子水中的上清液，析出4小时。

补充表2 » 含铜微晶玻璃颗粒的涂料暴露2小时后，小鼠诺如病毒的减少量。

| 小鼠诺如病毒* | 复制品 1号 | 复制品 2号 | 复制品 3号 | 平均值 |
|---------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 参考涂料样品 (PFU50/250μL) | 10 ^{5.00} | 10 ^{4.75} | 10 ^{5.50} | 10 ^{5.08} |
| 涂料+含铜微晶玻璃颗粒 (PFU50/250μL) | ≤10 ^{1.50} | ≤10 ^{1.50} | ≤10 ^{1.50} | ≤10 ^{1.50} |
| 平均减少率 | ≥ 99.97% | | | |
| 平均对数减少值 | ≥ 3.58 Log10 | | | |

*PFU50是指在培养细胞的试管或孔板上接种稀释的病毒液时，50%的细胞受到感染的浓度。

补充表3 » 含铜微晶玻璃颗粒的“罐内”防腐性能。

| 绿脓假单胞菌 (ATCC 10145) | 周数 (每周挑战一次) | | | |
|---------------------|-------------|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 参考涂料样品 | 1 | 3 | 4 | 4 |
| 涂料+含铜微晶玻璃颗粒 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 产气杆菌 (ATCC 13048) | 周数 (每周挑战一次) | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 参考涂料样品 | 1 | 1 | 2 | 4 |
| 涂料+含铜微晶玻璃颗粒 | 0 | 0 | 0 | 0 |

0=无细菌复苏

1 =有污染痕迹 (1至9个菌落)

2 =轻度污染 (10至99个菌落)

3 =中度污染 (<100个明显菌落)

4 =重污染 (菌落在涂片上持续生长)

补充表4 » 从含铜微晶玻璃颗粒的涂料中析出的铜。

| 时间 (天) | 铜 (ppb) * | 铜平均值 (ppb) |
|--------|-----------|------------|
| 1 | 500 | 550 |
| | 710 | |
| | 440 | |
| 2 | 32 | 35 |
| | 40 | |
| | 33 | |
| 3 | 28 | 20 |
| | 16 | |
| | 15 | |
| 5 | 28 | 24 |
| | 29 | |
| | 14 | |

*26g/L浓度的含铜微晶玻璃漆膜上清液，在去离子水中析出24小时。

补充数据1 » 急性毒理学研究总结。所有的急性毒性研究都是由得克萨斯州的Stillmeadow公司完成，按照EPA试验标准进行，并符合优良的实验室规范。

大鼠的急性经口毒性实验 (试验标准OCSP 870.1100)

以5000 mg/kg的灌胃剂量给药，观察含铜微晶玻璃颗粒对雌性白化大鼠的急性口服毒性的影响。由于受试物未通过限值试验，因此根据上下增减剂量法(UDP)在175、550、1750和5000 mg/kg下进行了主要试验。本研究是根据实验标准的终止规则终止的。死亡仅出现在5000 mg/kg的情况下；在研究终止的第14天，一只动物表现出严重的症状和体重减轻。临床症状包括活动减少、粪便/尿液变蓝、排便减少、腹部胀大、发绀、驼背、体温过低、消瘦、眼分泌物和竖毛等。在研究期间，存活到最终的动物每周体重都会增加。异常的尸检结果只出现在试验中死亡的动物身上，涉及面部/肛门生殖器区域、肺、肝、脾和胃肠道内容物。数据显示，急性口服实验物质的半数致死量(LD50)估计为5000 mg/kg。

大鼠的急性皮肤毒性试验(试验标准OCSP 870.1200)

以5050 mg/kg的剂量，用去离子水湿润白化大鼠的皮肤，观察含铜微晶玻璃颗粒对皮肤的毒性和皮肤的刺激性。研究期间未发生死亡。在整个研究过程中，完全未出现毒性或刺激皮肤的临床症状。研究期间，动物每周体重增加。研究结束时进行的肉眼尸检未发现明显异常。实验物质的LD₅₀大于5050 mg/kg。

家兔急性眼部刺激实验 (试验标准OCPP 870.2400)

用试验物质(含铜微晶玻璃颗粒)对三只白化兔(1只先开始，2只随后)进行急性眼刺激性实验。将100 mg的测试物质放置在被选择进行测试的动物的右眼结膜囊中。在记录2小时的观察后，用常温去离子水(DI)洗眼1分钟。每个参数检测为“阳性”的动物数量VS观察的动物数量陈述如下：

| | 治疗后的时间 | | | | |
|------|--------|-----|-----|-----|-----|
| | 小时 | | | | 天数 |
| | 1 | 24 | 48 | 72 | 4 |
| 角膜混浊 | 1/3 | 0/3 | 0/3 | 0/3 | 0/1 |
| 虹膜炎 | 0/3 | 0/3 | 0/3 | 0/3 | 0/1 |
| 结膜红肿 | 2/3 | 2/3 | 2/3 | 0/3 | 0/1 |
| | 1/3 | 0/3 | 0/3 | 0/3 | 0/1 |

在72小时治疗后，没有任何眼睛显示出“阳性”结果。因此，实验物质被定义为III类毒性。实验物质具轻度刺激性。

家兔急性皮肤刺激实验 (试验标准OCSP 870.2500)

对3只白兔进行了原发性皮肤刺激试验。每个试验点(每只动物一个完整的试验点)用500毫克含铜微晶玻璃颗粒进行处理，用去离子水湿润，并覆盖半透明膜敷料。将颗粒与动物皮肤接触4小时。在拆开敷料后的1、24、48和72小时分别观察皮肤刺激和感染情况。通过72小时观察所得的红斑和水肿刺激评分如下表所示：

| | 红斑 | | | | 水肿 | | | | 刺激指数 |
|----------------|--------------|----|----|----|--------------|----|----|----|------|
| | 拆开敷料后的时间(小时) | | | | 拆开敷料后的时间(小时) | | | | |
| | 1 | 24 | 48 | 72 | 1 | 24 | 48 | 72 | |
| 兔子1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 兔子2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 兔子3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 原发性刺激指数(PII)=0 | | | | | | | | | |

根据PII=0，含铜微晶玻璃颗粒被评定为无刺激性。根据72小时的指数，含铜微晶玻璃颗粒的毒性等级被划为IV级。

豚鼠皮肤致敏实验 (试验标准OCSP 870.2600)

对15只雄性和15只雌性短毛白化豚鼠进行了皮肤致敏试验。动物被分为两组,设计为空白样参考组(5只/性别)和实验组(10只/性别)。在研究的诱导阶段,空白样参考组的动物未接受治疗。试验组动物使用了400 mg的试验物质,用去离子水湿润(用测距仪测定)。试验动物每周接受一次治疗,连续三周,共进行三次诱导。在两周的休息期后,所有动物(两组)在一个原始试验点接受用去离子水湿润的400毫克含铜微晶玻璃的测试。含铜微晶玻璃颗粒在接受挑战处理后,在实验动物和空白样动物身上都没有反应,表明在豚鼠身上也不是致敏剂。

急性吸入毒性实验 (试验标准OCSP 870.1300)

将5只雄性和5只雌性白化动物暴露在2.29 mg/L含铜微晶玻璃颗粒产生的气雾剂中4小时。研究期间未

发生死亡。临床症状包括活动能力下降、立毛和口鼻处有实验物质,但在第1天治疗后不再明显。除了一只实验动物在开始到第7天之间体重减轻外,其他动物每周体重都有增加。肉眼尸检显示除了肺部变色外,未见明显异常。急性吸入的LC₅₀大于2.29 mg/L。

补充数据2 » 含铜微晶玻璃颗粒的加速储存稳定性实验 (OPPTS 830.6317)

在德克萨斯州Still Meadows实验室对含铜微晶玻璃颗粒的贮存稳定性进行了研究。刚开始,通过验证的滴定法对铜微晶玻璃样品进行了分析,发现样品中平均氧化铜含量为32.85%。再次对在54℃下培养14天的样品进行滴定,模拟1年的储存期。结果表明,含铜微晶玻璃的平均氧化铜含量为32.54%,说明其具有较好的储存稳定性。

以定制的设备 为涂料客户的生产工艺 增值

Add value to your process with customized
equipment for coating products.

详情
请查询

YSTRAL.COM

- 粉料真空导入分散至液体无粉尘损失,产品质量更高并可完全重复再现;
- 在更小的占地面积上达到更高的产能;
- 每吨产品生产成本大幅降低;
- 更高的灵活性,不同的配方和不同大小的批量可在同一套系统上生产。

伊思创(北京)工艺技术有限公司
北京市朝阳区东三环北路8号亮马河大厦2座0706室,100004

ystral (beijing) process technology co., ltd.
Landmark Tower 2, Unit 0706, 8 North Dongsanhuan Road
Chaoyang District, Beijing P.R. China 100004

Nangang Zhao 赵南冈 | Phone: +86 (10) 65018070 | nangang.zhao@ystral.com

Ystral
110% MIXING SOLUTIONS



2020爱您, 爱您

中国读者年

全年免费订阅福利开始啦!



免费订阅“三步走”

- 扫描以上二维码, 添加PCI读者秘书微信
- 将您的名片以图片形式发给PCI读者秘书
- PCI读者秘书核对您的邮寄地址, 订阅成功!

PCI中文版中国地区更多媒体产品包括:

- PCI新推APP: “拿个样”
可在各大应用市场及APP store下载
- PCI网站:
中文网站: www.pcimagcn.com
英文网站: www.pcimag.com
- PCI微信公众号:
可搜索订阅号: PCI视野

商务合作:

Andrina Jiang
手机: 139 1775 9078
邮箱: Andrina.jiang@pcimagcn.com

投稿邮箱:

sophie.fu@pcimagcn.com

PCI中国代表处:

电话: 021-66873007, 66873008
传真: +86 21 56874167



元邦树脂
Yoo-Point Resins

创新树元 科技兴邦

氨基树脂

Amino

水性环氧固化剂

Water-borne epoxy curing agent

环氧树脂

Epoxy resin

水性氨基树脂

Water-based amino resin

醇酸树脂

Alkyd resin

水性醇酸树脂

Water-borne alkyd resin

丙烯酸树脂

Acrylic resin

水性聚酯树脂

Water-borne polyester resin

聚酯树脂

Polyester resin

水性丙烯酸树脂

Water-based acrylic resin

水性环氧树脂

water-based epoxy resin

水性聚氨酯树脂

Water-based polyurethane resin

地址：上海市浦东新区老港工业园区同发路188号

电话：400 820 4636 传真：(+86-21)68296186

上海元邦化工制造有限公司

SHANGHAI YOO-POINT CHEMICAL MANUFACTURING CO.,LTD.



不用看了,它确实是一只壁虎
滑下来只因为……

手感剂系列：5010 5020 5030 5040 5070 5080

提供永久性爽滑丝质手感和抗刮效果。
具有优异的兼容性，对重涂无不良影响。
适用于水性及溶剂型体系，木器漆、汽车漆、塑胶漆、皮革涂饰剂。
联系方式：021-56875777,13817184444 郭先生

• 小添加 大不同

Splendid



www.yck.com.cn