

建筑涂料用极性基团改性聚醚型分散剂的性能研究

罗智明¹, 张恒通², 林森安¹, 蔡剑育¹, 林树东^{2*}

(1. 广东龙湖科技股份有限公司, 广东 汕头 515041; 2. 中国科学院广州化学研究所, 广东 广州 510650)

摘要:以烯丙基聚氧乙烯醚(APEG-2400)、苯乙烯磺酸钠(SSS)、丙烯酸(AA)为原料,按不同比例聚合得到系列多元共聚分散剂,以此研究醚基、磺酸基、羧基这3类极性基团对分散剂性能的影响。通过红外光谱、凝胶渗透色谱仪和表面张力仪分别对聚合物的官能团、相对分子量及其分布、表面张力等进行了表征,并探讨了不同官能团及组成比例对水性涂料用粉体的分散效果、涂料细度、粘度、热储稳定性、耐洗刷等应用的影响。结果表明,三元共聚体系下以及数均分子量在4000左右所得分散剂具有更低的表面张力(18.2 mN·m⁻¹),对应制得的涂料具有更佳细度(15 μm)、更好的热储稳定性(粘度变化值为3.2 cps),以及理想的耐水刷性(450—500次)。

关键词:分散剂;水性涂料;分子量;三元共聚

中图分类号:TQ423.92

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2023)01-0046-07

引文格式:罗智明,张恒通,林森安,等.建筑涂料用极性基团改性聚醚型分散剂的性能研究[J].材料研究与应用,2023,17(1):46-52.

LUO Zhiming, ZHANG Hengtong, LIN Senan, et al. Study of the Properties of Polargroup Modified Polyether Dispersant for Architectural Coatings[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(1): 46-52.

随着环保政策的大力推进,现在建筑内外墙涂料基本推行了水性体系涂料。作为一种用水做分散介质的多相混合物,除了施工性和表现状态,其稳定性和耐水性一直是该领域的重点难点。其中,无机超细粒子的分散和稳定,对涂料性能的发挥有着相当重要的作用^[1],但粒子较高的表面能会使其朝低自由能方向发生团聚^[2-3],故必须把这些超细粒子均匀地分散在应用体系介质中^[4],以实现多相体系的稳定。

分散剂是表面活性剂的一类,能在固体颗粒表面进行锚定、隔离,使其稳定悬浮在浆料体系中^[5-6]。分散剂作为一种水溶性高分子,其分散过程分为两部分^[7-8]:(1)锚定基团在被分散物质表面通过范德华力及氢键实现锚固;(2)在包裹被分散物质后,亲水端的基团所产生的电荷排斥及空间效应,从而保

持被分散物质悬浮状态

近年来,聚合物分散剂和聚电解质分散剂以其优良的分散性能,在涂料等多个领域发挥了重要作用^[9]。学者们对此作了大量研究,如双子分散剂^[10]、不同pH值对粒子分散效果的影响^[11]、高分子分散剂的开发^[12]等方面。在众多聚合物分散剂中,聚羧酸均聚物由于性能优良有着广泛的用途,但由于其离子基团较密集,在具备理想分散效果的同时,存在涂层耐水不足的情况^[13-17]。

聚醚烯烃单体,相比羧酸烯烃类单体以及苯磺酸烯烃单体,具有相对更低的极性和更大的空间位阻,故可预测其在涂层耐水性和分散稳定性方面,相比高极性和低分子量的单体更优。故本实验拟制备一种兼具弱极性基团和强极性基团结构的多元分散剂,并制成涂料评估其分散性及耐水性,以验证上述

收稿日期:2022-08-20

基金项目:广东省自然科学基金面上项目(2021A1515012334)

作者简介:罗智明(1990-),男,广东汕头人,硕士,工程师,研究方向为涂料助剂的研发与应用,E-mail: luozm@longhu.biz;

张恒通(1996-),男,河南南阳人,硕士,助理研究员,从事高分子材料的制备与应用研究,E-mail: 1124708512@qq.com。

通信作者:林树东(1980-),男,广东揭阳人,博士,研究员,从事功能高分子和高分子复合材料基础理论、制备、应用和产业化研究,E-mail: linsd@gic.ac.cn。

假设是否成立。

1 实验方法

1.1 实验原料和仪器

烯丙基聚氧乙醚(APEG-2400),江苏省海安石油化工厂;对苯乙烯磺酸钠(SSS),山东优索化工科技有限公司;丙烯酸(AA),过硫酸铵(APS),西陇化工股份有限公司;正十二烷基硫醇(NDM),广州三旺化工材料有限公司。

Thermo IS-5 傅里叶变换红外光谱仪, Thermo Fisher Scientific; PL-GPC-50 凝胶渗透色谱仪, Agilent Technologies Inc; BZY-1 全自动型表面张力仪, SF-0.4 砂磨分散搅拌多用机, 广州标格达实验仪器用品有限公司。

1.2 合成实验

本实验将 APEG-2400、SSS、AA, 按不同比例(见表 1)进行聚合反应, 其中 1V—9V 加入占比单体 0.1% 的链转移剂正十二烷基硫醇(NDM), 10V—18V 无添加价链转移剂。

具体合成实验流程:(1)将 APEG-2400 溶解于适量水中作为底料, 加热到 75 °C;(2)以 APS 溶液做

表 1 分散剂不同单体组成质量比

Table 1 Composition mass ratio of different monomers of dispersant

配方编号	单体组成含量 $w/\%$		
	APEG-2400	SSS	AA
1V & 10V	66.7	33.3	—
2V & 11V	50.0	50.0	—
3V & 12V	33.3	66.7	—
4V & 13V	66.7	—	33.3
5V & 14V	50.0	—	50.0
6V & 15V	33.3	—	66.7
7V & 16V	66.7	16.6	16.6
8V & 17V	50.0	25.0	25.0
9V & 18V	33.3	33.3	33.3

引发剂, SSS 和 AA 混合溶液作为外加单体, 分别同时匀速滴入底料开始反应, 滴加时间为 120 min;(3)引发后温度会逐渐上升, 反应过程控制釜内温度为 $(78 \pm 1)^\circ\text{C}$;(4)反应步骤完成后, 降温至 40 °C 以下, 用氨水调节 pH 为 7.0, 并且调节固含量。

在设定反应温度下, 引发剂摩尔用量定为单体摩尔量的 9%, pH 调节剂统一采用 28% 的氨水。主要反应式如图 1 所示。

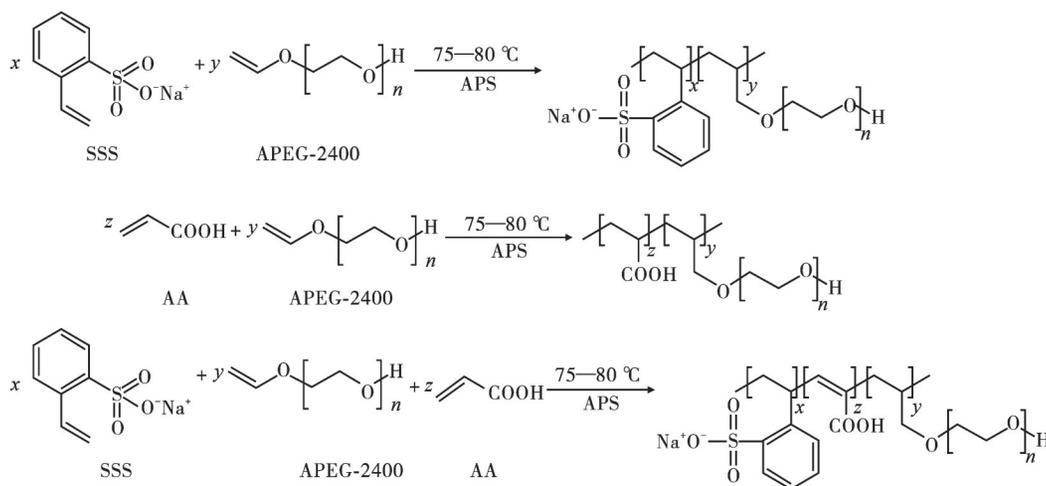


图 1 反应合成路线

Figure 1 Reaction synthesis route

根据分散剂的合成结果, 13V—18V 由于反应速率偏快而导致分子量过大, 反应后期出现絮凝的情况, 故该实验采用 1V—12V 样品进行对比研究。

1.3 表征测试

1.3.1 傅里叶红外(FT-IR)表征

本实验使用 Thermo IS-5 傅里叶变换红外光谱

仪对分散剂样品进行官能团的表征, 用于证实合成的有效性以及官能团对分散效果的影响程度。

实验中原料和产物的红外表征采用高纯度 KBr 进行压片处理, 测试选用的波数范围是 $4000\text{—}500\text{ cm}^{-1}$ 。

1.3.2 凝胶渗透色谱(GPC)测试

实验采用 PL-GPC-50 凝胶渗透色谱仪对实验

样品进行分子量的表征,以对比不同分子量与分散效率之间的关系。

将所得样品采用乙醇沉析、干燥粉碎后,用0.1%的NaNO₃溶液配成0.3%稀液,过0.45 μm滤膜后进入凝胶色谱仪中进行测试,其中柱温设为35℃。

1.3.3 表面张力测试

表面张力是评价分散剂性能最普遍的方法之一^[18]。实验采用铂金板法^[19]对分散剂样品的表面张力进行表征,该法能克服铂金环法的不足^[20],同时无需进行换算,测定结果为到达最大测量时间时的最后5个测量值的平均值。先用样品预润湿铂金板4—5 mm,当铂金板和液面脱离后,调节样品台使试样缓缓上升,直至铂金板底边刚好和试样表面接触,记录表面张力仪的稳定读数,降低样品台直至铂金板和液面脱离。

1.4 应用评估

建筑涂料中,最主要的两个方面是分散效率和耐水性。细度^[21]、粘度^[22]、热储稳定性^[23]、耐洗刷^[24]这4个指标是评判分散剂效果以及耐水性好坏的关键。

为快速确定水性涂料中各类分散剂的用量,本实验采用丹尼尔流动点法确定分散剂的效率和最佳用量^[25-26]。实验中将分散剂调为25%的水溶液,分别滴加到20 g的不同粉体中,对比不同分散剂在不同粉体中使之开始出现流动状态时分散剂的用量,因而数值越低,其润湿效率越高。

确定好分散剂用量后,将分散剂以同等固含量比例添加到同个内墙配方(见表2),保持同等的固含量、搅拌顺序、温度等。

表2 内墙涂料配方
Table 2 Formula of interior wall coating

制漆阶段	原料	占比(质量分数)/%
	水	31.8
打浆料(搅	消泡剂	0.2
拌速率	润湿剂	1.2
1200 r·min ⁻¹ 、分散剂(按25%固体分计)		0.8
搅拌时间30	重钙粉	35.0
min)	钛白粉	4.5
	滑石粉	7.0
	苯丙乳液	13.0
调漆料(搅	水	5.2
拌速率	杀菌剂	0.2
600 r·min ⁻¹ 、	消泡剂	0.1
搅拌时间	成膜助剂	0.8
15 min)	流变助剂	0.1
	pH调节剂	0.1

分别按GB/T 9756-2009合成树脂乳液内墙涂料^[27-28]要求对上述4项指标进行评估^[29]。其中,7 d热储之后的细度和粘度,均采用分散盘于600 r·min⁻¹下搅拌1min后进行测试。

2 结果分析

2.1 红外光谱

实验在不同官能团合成的共聚分散剂中挑选了3个较佳的样品3V、6V和9V,其红外光谱如图2所示。从图2可见:3460—3420 cm⁻¹附近为羟基伸缩振动峰,可能为醇羟基或羧羟基;1726 cm⁻¹附近为羰基伸缩振动峰,1200和1100 cm⁻¹附近的双峰为醚基伸缩振动峰,3V和9V在1035和1008 cm⁻¹附近的双峰为硫氧键伸缩峰。这是由于3V含有羟基、醚基和硫氧键,可判定为APEG和SSS的共聚物;同理,6V中含有羟基、羰基和醚基,可判定为APEG和AA的共聚物;9V中含有羟基、羰基、醚基和硫氧键,可判定为APEG、SSS和AA的三元共聚物。因此,根据红外光谱分析的结果可知,本实验设计的单体,均能形成对应的共聚物,即合成目标产物。

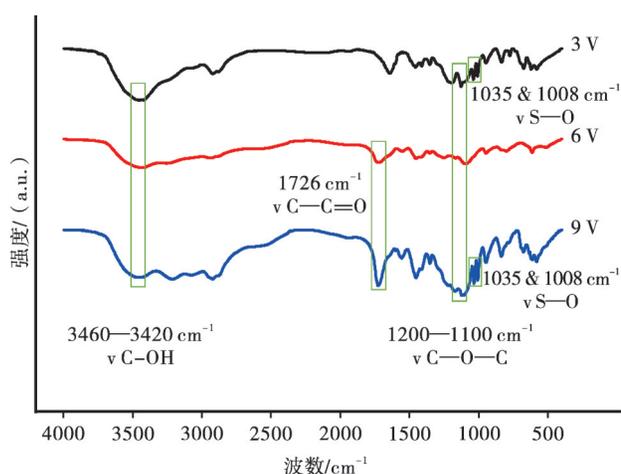


图2 分散剂(3V、6V、9V)红外光谱

Figure 2 Infrared spectra of dispersants (3V, 6V, 9V)

2.2 凝胶色谱

分散剂GPC测试结果见表3和图3。

通过对表3和图3分析可知:3V、6V和9V在添加链转移剂情况下,数均分子量可控制在10 000以内;无添加链转移剂的12V,分子量升高至15 000以上;同时,从分子量分布指数PDI来看,链转移剂的加入可以有效提高聚合的均匀程度,使分子量分布

表 3 样品 GPC 测试结果
Table 3 GPC test results of different samples

分散剂编号	数均分子量 M_n	重均分子量 M_w	分子量分布指数 PDI
3V	5797	6064	1.1
6V	6758	10 910	1.6
9V	3212	4444	1.4
12V	18 380	72 242	3.9

更为狭窄,3V、6V和9V的峰面积集中程度就要远高于12V的谱图。再结合分散效率看,数均分子量低于10 000的,分子量分布在2以内的,对于本实验粉体的分散更有利。因而说明聚合物分散剂的分子量必须提供足够高的链长以形成一定的空间位阻效应,防止颜料团聚,但链太长也容易导致粒子间的“架桥”效应引起折叠而团聚,因此太高的分子量也会降低分散体系的稳定性^[30]。

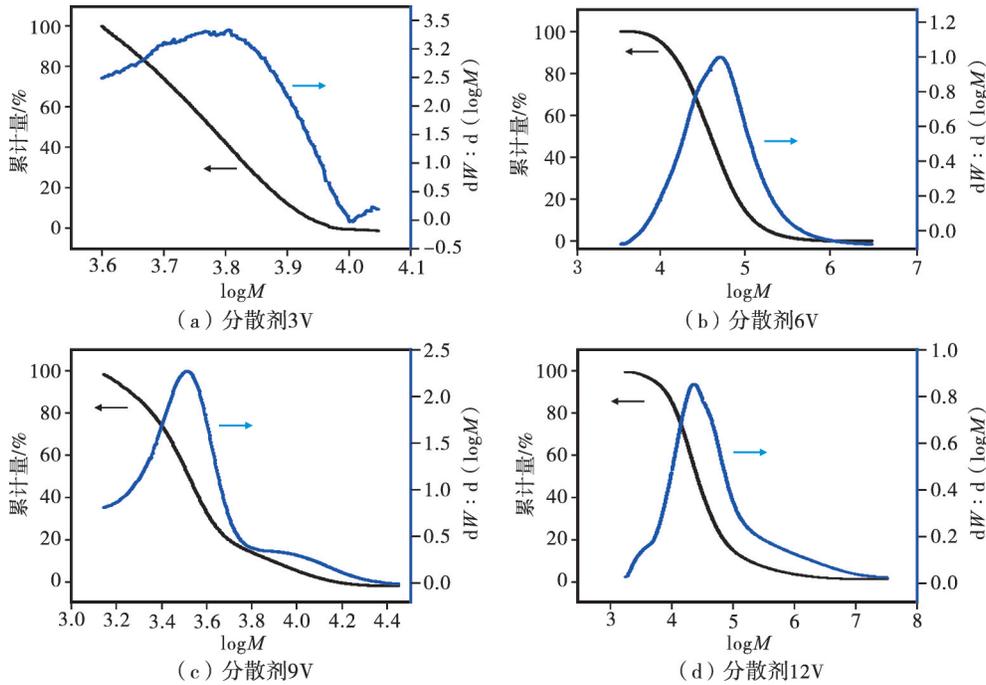


图 3 不同分散剂的 GPC 谱图
Figure 3 GPC spectrum of different dispersants

2.3 表面张力测试

实验对筛选样 3V、6V 和 9V 分别进行表面张力测试,结果如图 4 所示。

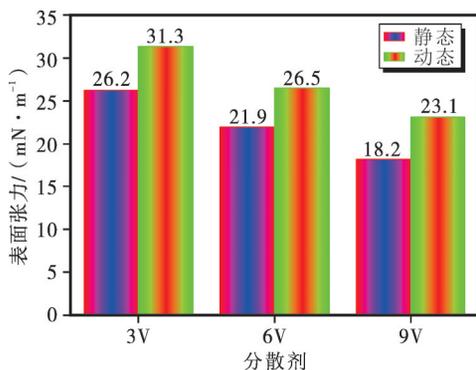


图 4 铂金板法表面张力对比
Figure 4 Surface tension comparison of platinum plate method

从图 4 可见,筛选的 3 种分散剂样品的表面张力大小的排序为 3V>6V>9V,恰好与热储稳定性从低到高排序 3V<6V<9V 相一致,说明表面张力越低分散效果可能会越好。同时,说明多官能团的结合及更低的分子量,可以得到更低表面张力的产品,即分散效果更好的共聚分散剂(PASA)。

2.4 丹尼尔流动点对比

丹尼尔流动点法测试结果如图 5 所示。从图 5 可见:APEG 占比高的三元共聚样品的润湿效率较快,其比二元共聚的润湿效率要高;二元共聚物中,含羧酸基团的样品比苯磺酸的润湿效率要高;13V—18V 样品的暴聚现象,表明无链转移剂容易导致分子量的上升,也说明 AA 与 APEG 反应速率要高于 SSS;10V—12V 润湿效率相比 1V—3V 有所下降,说明链转移剂对降低分子量及提高润湿性有帮助。

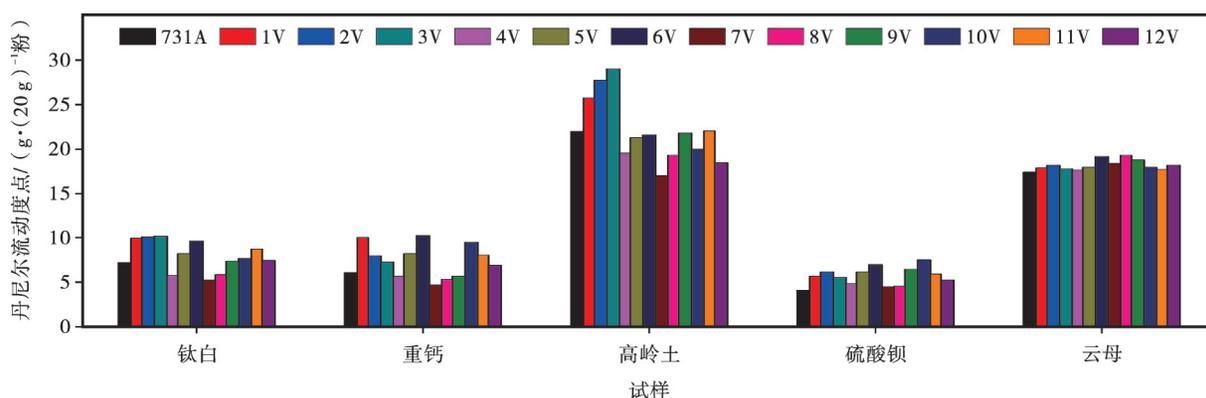


图5 丹尼尔流动度对比

Figure 5 Comparison of Daniel mobility

2.5 成品涂料应用测试

细度、粘度、热储稳定性、耐洗刷这4个指标能较好反映出分散剂的分散稳定性以及涂料耐水性,结果列于表4。由表4可知:从热储前后细度及粘度

的差异发现,三元共聚的样品优于二元共聚的样品,离子型官能团多的样品优于离子型官能团少的样品,分子量低的样品优于分子量高的样品,三元共聚的最优样品具备略优于聚羧酸类标杆产品的热储稳定性和耐水性。

表4 内墙涂料评估结果

Table 4 Evaluation results of interior wall coatings

分散剂编号	细度/ μm		粘度/cps		热储稳定性(7 d, 50 $^{\circ}\text{C}$)	耐洗刷次数(开始露底)/次
	初样	热储	初样	热储		
731A	15	30	99.0	103.5	轻微泌水	400—450
1V	32	82	128.6	156.4	中度泌水	350—400
2V	30	74	114.8	130.9	中度泌水	350—400
3V	26	66	99.9	115.9	轻微泌水	350—400
4V	25	62	122.4	145.1	中度泌水	350—400
5V	23	55	109.4	127.9	轻微泌水	400—450
6V	22	27	101.3	113.2	轻微泌水	400—400
7V	18	40	114.2	131.9	中度泌水	400—450
8V	16	36	102.3	125.7	轻微泌水	450—500
9V	15	28	97.4	100.6	轻微泌水	450—500
10V	49	57	157.9	193.8	轻度絮凝	200—250
11V	38	35	144.7	170.4	中度泌水	300—350
12V	32	32	127.5	152.4	中度泌水	300—350

因而可推断,APEG占比高的样品,虽然润湿效率高,但对粉料的锚定效率和稳定性不如离子型单体占比多的样品理想。建涂所选粉料多为无机极性粉料,其表面含有较多的电荷,羧基、磺酸基对其锚定的效果要优于醚基。同时,由于羧基和磺酸基的电荷密度有所不同,锚定的粉体类型也有所差异,两者共聚的情况下,能更充分地粉料进行分散,从而出现三元共聚优于二元共聚的现象。适宜的分子量可以使得分散剂充分舒展,将锚定基团附着在粉料

表面,提高分散效率;若分子量过大,其分子结构在水中的舒展将会受到限制,锚定基团的利用率下降,从而导致在加热情况下出现锚定不稳、脱落、返粗等问题。在分散效果较差的时候,浆料返粗程度增加,从而导致涂层在耐洗刷和耐水方面变差。

3 结论

以APEG、SSS和AA按质量比1:1:1,在78 $^{\circ}\text{C}$

条件下以 APS 引发所得三元共聚分散剂(PASA), 相比 APEG/SSS 或 APEG/AA 的二元共聚物, PASA 在建筑涂料中对常规粉体具有高理想的分散效果。同时发现:链转移剂的加入,对提高 PASA 分子量分布均匀度有理想效果;数均分子量控制在 4000 左右,分子量分布指数控制在 2 以内的样品,可具备更理想的分散性能。另外,通过表面张力测试及热储稳定性验证,分散效果越好的样品,其表面张力值越低、热储稳定性越高。

参考文献:

- [1] 周海洋, 罗蛟, 郭晔. 浅析分散剂在建筑涂料中的应用[J]. 山东化工, 2022, 51(9): 93-94.
- [2] COSTA J R C, CORREIA C, GÓIS J R, et al. Efficient dispersion of TiO₂ using tailor made poly (acrylic acid) based block copolymers, and its incorporation in water based paint formulation [J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 104: 34-42.
- [3] 胡素玲. 提高钛白粉油分散性的几种方法的探索[J]. 四川冶金, 2014, 36(10): 45-46.
- [4] 王镇, 周海洋, 罗蛟. 浅析分散剂在溶剂型涂料中的应用研究[J]. 上海涂料, 2020, 58(4): 31-34.
- [5] ZHANG K, HOU Y, YE Z, et al. Interactions of coal pitch with amphoteric polycarboxylate dispersant in coal pitch-water slurry: Experiments and simulations [J]. Fuel, 2022, 318: 123608.
- [6] 蔡泱, 胡应模, 张鹏, 等. 浅谈水性涂料用高分子分散剂[J]. 涂料技术与文摘, 2009, 30(7): 10-14.
- [7] FANG T, HUO M, WAN Z Y, et al. Study of structure performance relationships of polymeric dispersants on particle dispersion and stabilisation [J]. RAS Advances, 2017(7): 2513-2519.
- [8] XU R F, ZHUANG W, HE Q H. Effects of chemical structure on the properties of carboxylate-type copolymer dispersant for coal-water slurry [J]. AIChE Journal, 2009, 55(9): 2461-2467.
- [9] 于国玲, 王学克. 分散剂在涂料中的应用[J]. 中国涂料, 2018, 33(12): 54-57.
- [10] 姜昭文, 郑攀飞, 郑继龙, 等. 磺酸盐双子表面活性剂的合成及性能[J]. 华南师范大学学报(自然科学版), 2021, 53(5): 23-29.
- [11] FARROKHPAY S, MORRIS G E, FORNASIERO D, et al. Influence of polymer functional group architecture on titania pigment dispersion [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2004, 253(1): 183-191.
- [12] LI C C, CHANG S J, WU C W, et al. Newly designed diblock dispersant for powder stabilization in water-based suspensions [J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2017, 506: 180-187.
- [13] 崔晓帆, 张博晓. 水性环氧防腐底漆的制备及耐盐雾性能的研究[J]. 合成材料老化与应用, 2022, 51(3): 36-38.
- [14] 宁永辉, 周奥浦, 窦会卓, 等. 水性环氧涂料中分散剂的筛选[J]. 中国涂料, 2021, 36(8): 44-47.
- [15] 徐琴, 刘守军, 杨颂, 等. 超分散剂对紫色中性墨水颜料分散影响及应用[J]. 精细化工, 2021, 38(3): 625-631.
- [16] TIAN Q M, ZHANG Y Y, JIA Z Y, et al. Synthesis and hard water resistance mechanism of polycarboxylate dispersant for pesticide water dispersible granules [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2019, 41(12): 1-10.
- [17] DING Y, PENG J, LI S P. The water resistance stability of marine lubricating oil [J]. Petroleum Science and Technology, 2018, 36(21): 1771-1778.
- [18] DU Z P, QIN J Q, WANG W X, et al. Synthesis, surface activities, and aggregation behaviors of butynediol-ethoxylate modified polysiloxanes [J]. The Journal of Physical Chemistry: B, 2015, 119(44): 14180-14187.
- [19] 赵慧晖, 廖翼涛, 杜焯, 等. 用铂金板法测定橡胶胶乳的表面张力[J]. 合成橡胶工业, 2019, 42(4): 251-255.
- [20] 王梅玲, 王海, 张贵仁, 等. 表面张力仪示值误差的测量不确定度评定[J]. 计量科学与技术, 2021, 65(10): 27-30.
- [21] 葛毅, 向阳, 吴建军, 等. 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯-甲氧基聚氧乙烯醚(500)丙烯酸酯共聚物水性超分散剂的合成[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(8): 660-664.
- [22] TOSHIO K, HIDEHIRO K. Effect of sodium aromatic sulfonate group in anionic polymer dispersant on the viscosity of coal-water mixtures [J]. Energy Fuels, 2004, 18(3): 652-658.
- [23] 王鑫亮. 丙烯酸类共聚物分散剂的分子设计及其应用研究[D]. 上海:华东师范大学, 2019.
- [24] 郭艳平, 林书乐, 解荣, 等. 陶瓷抛光废渣制备水性涂料及性能研究[J]. 涂料工业, 2021, 51(8): 53-59.
- [25] SAINDANE P, JAGTAP R N. RAFT copolymerization of amphiphilic poly (ethyl acrylate-b-acrylic acid) as wetting and dispersing agents for water borne coating [J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 79: 106-114.
- [26] 曾羽燕, 张旭东, 唐义祥, 等. 水性涂料用氧化铁红色浆的分散稳定性研究[J]. 新型建筑材料, 2010, 37(5): 89-93.
- [27] 南璇. 中国建筑涂料标准的发展[J]. 涂料工业, 2021, 51(7): 65-69.
- [28] 葛军秀. 一种水性多功能涂料的制备和性能研究[J].

- 上海涂料, 2021, 59 (6): 5-11.
- [29] 季兴宏. 新型高分子分散剂的合成技术及其在水性涂料中的应用[J]. 中国涂料, 2018, 33 (8): 17-22.
- [30] 尹月燕, 王利军, 张友兰, 等. 水性体系用颜料分散剂的分子量及分子量分布的控制[J]. 涂料工业, 1999, 29 (10): 17-21.

Study of the Properties of Polargroup Modified Polyether Dispersant for Architectural Coatings

LUO Zhiming¹, ZHANG Hengtong², LIN Senan¹, CAI Jianyu¹, LIN shudong^{2*}

(1. Guangdong Longhu Sci. & Tech. Company Limited, Shantou 515041, China; 2. Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: In this paper, allyl polyoxyethylene ether (APEG-2400), sodium styrene sulfonate (SSS) and acrylic acid (AA), were used for the polymerization of dispersants in different proportions. The functional groups, relative molecular weight, distribution and surface tension of the polymer were characterized by IR, gel permeation chromatograph and surface tension meter, respectively. And the effects of different functional groups and composition ratios of the dispersants for powder dispersive capacity and coating properties were discussed. The results showed that the lower surface tension ($18.2 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) of the dispersant was obtained by ternary copolymerization structure and number average molecular weight of about 4000. The corresponding coating have better fineness ($15 \mu\text{m}$), better heat storage stability (viscosity variation of 3.2 cps), and ideal scrubbing resistance (450—500 times).

Keywords: dispersant; water-based paint; molecular weight; ternary copolymerization

(学术编辑: 孙文)