

三元聚羧酸分散剂的合成及其在建筑涂料中的应用

罗智明¹,张钰霖²,张恒通³,洪量¹,胡继文³,林树东^{3*}

(1. 广东龙湖科技股份有限公司,广东 汕头 515041; 2. 北京化工大学巴黎居里工程师学院,北京 100029; 3. 中国科学院广州化学研究所,广东 广州 510650)

摘要: 建筑水性涂料分散剂在分散效率和耐水性能上存在矛盾。以烯炔类单体烯丙基聚氧乙烯醚(APEG-2400)、甲基丙烯酸(MAA)、苯乙烯磺酸钠(SSS)或烯丙基磺酸钠(SAS)及分子量调节剂异丙醇(IPA)为原料,过硫酸铵(APS)做引发剂,按不同比例聚合得到新型系列的水性涂料用三元聚羧酸分散剂。同时,研究磺酸单体在不同种类、比例下对分散剂的分散性和耐水性的影响,并得到该体系下较优的配比。合成分散剂的结构采用FT-IR和¹H NMR进行表征,相对分子质量及其分布、表面张力等则分别采用凝胶渗透色谱仪和表面张力仪进行表征。探讨不同磺酸基团的组成、比例及整体分子量对粉料的分散性能和涂料应用性能的影响。结果表明:烯丙基聚氧乙烯醚-甲基丙烯酸-苯乙烯磺酸钠三元体系下($n(\text{APEG-2400}):n(\text{MAA}):n(\text{SSS}):n(\text{IPA}):n(\text{APS})=1:4:10:1:1.05$),在75℃下滴加反应150 min,所得样品分散效果较佳;数均分子量在18 000左右的所得分散剂具有相对适中的表面张力($23.9 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$),对应所得的涂料具有更好的热储稳定性和耐水刷性(大于1500次)。

关键词: 水性涂料;三元共聚;聚羧酸分散剂;分散性;耐水性

中图分类号: TQ423.92

文献标志码: A

文章编号: 1673-9981(2023)01-0053-08

引文格式: 罗智明,张钰霖,张恒通,等. 三元聚羧酸分散剂的合成及其在建筑涂料中的应用[J]. 材料研究与应用,2023,17(1):53-60.

LUO Zhiming,ZHANG Yulin,ZHANG Hengtong,et al. Synthesis of Ternary Polycarboxylic Acid Dispersant and Its Application in Architectural Coatings[J]. Materials Research and Application,2023,17(1):53-60.

分散剂为表面活性剂的一类,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,同时又防止颗粒在长期储存条件下重新聚集^[1],可增加颗粒表面电势、静电排斥位能和势垒高度,以提高涂料的稳定性^[2-3]。在环保政策的大力推进下,民用建筑领域内外墙涂料基本实现了配方体系的水性化^[4-5]。相比溶剂型涂料,水性涂料虽然在耐水性能上存在劣势,但其施工与工具清洁方面更便捷,最主要的是其VOC含量大大低于溶剂型涂料,从而减少了对居民健康和环境的危害。溶剂型涂料为油-固两相混合物,水性涂料为水-油-固态的多相混合物,故填料的分散稳定性为水性涂料技术领域的难点。因

此,合成出高效的水性分散剂具有重要的意义。

近年来,水性高分子分散剂因其环保和安全的特性而受学者的关注^[6]。水性高分子聚醚和聚羧酸盐是较常见的分散剂体系,其在涂料、砂浆、水煤浆等方面的应用成为研究热点^[7-16]。Ma等^[17]用不同的吸附基团对分散剂进行改性,探究了分散剂结构对水溶液和砂浆体系中气泡结构的影响。由于磺酸盐体系具有较高的电离程度和较理想的耐硬水性,其可显著提高静电排斥力^[18]、降低体系粘度^[19-20],受到研究学者们的关注^[21-22]。Zhu等^[23]设计了一种新型梳状聚合物-两性聚羧酸(Am PC)作为水煤浆分散剂,同时具有阴离子基团和阳离子基团的Am PC

收稿日期:2023-01-18

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;

张钰霖(2002-),男,广东广州人,本科,研究方向为功能高分子材料的制备与应用,E-mail:zyl@buct.edu.cn。

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。

分散剂通过离子对的吸附作用与煤体产生更好的锚固作用。虽然上述分散剂有着较好的理论研究,但是在实际应用过程中仍然存着稳定分散效果或耐水不佳的现象,因而开发一种对建筑涂料粉体具备高效、稳定分散效果的分散剂是至关重要的。

本研究设计制备的聚合物结构中含—COOH、—O—、—SO₃—官能团,选择烯丙基聚氧乙烯醚(APEG-2400)、甲基丙烯酸(MAA)作为基础单体,分别将苯乙烯磺酸钠(SSS)或烯丙基磺酸钠(SAS)按不同比例与之进行三元共聚物反应,使用过硫酸铵(APS)作引发剂,通过调控多层次的空间位阻及多梯度的电位差异,得到对建筑涂料粉体具备高效、稳定分散效果的三元共聚分散剂。

1 实验部分

1.1 实验原料及仪器

原料:烯丙基聚氧乙烯醚(APEG-2400),江苏省海安石油化工厂生产;对苯乙烯磺酸钠(SSS)、烯丙基磺酸钠(SAS),山东优索化工科技有限公司生产;甲基丙烯酸(MAA)、过硫酸铵(APS)、异丙醇

(IPA),西陇化工股份有限公司生产;氧化氘(D₂O)和二甲基亚砷(DMSO),上海阿拉丁生化科技股份有限公司代理。

仪器:Thermo IS-5 傅里叶变换红外光谱仪, Thermo Fisher Scientific;布鲁克 400MHz 核磁共振 NMR 波谱仪,布鲁克(北京)科技有限公司;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;流量型蠕动泵 BT100,兰格恒流泵有限公司。

1.2 样品制备

将 APEG-2400、SSS 或 SAS、MAA,按不同比例(见表 1)进行聚合反应。将 APEG-2400 溶解于适量水中作为底料,在氮气保护下加热到 80 °C,再将引发剂(APS)溶液及外加单体 MAA 和 SSS 或 MAA 和 SAS 的混合溶液用蠕动泵分别匀速滴入底料中并开始反应(滴加时间为 150 min),引发后温度会逐渐上升,引发剂的总摩尔用量为单体摩尔量的 7%,反应过程中控制釜内温度为 75—80 °C,同时保持液面上方充满氮气。待反应完成后,降温至 40 °C 以下时,用氨水调节 pH 值为 7.0。图 1 为主要反应式。

表 1 分散剂不同单体组成摩尔比

Table 1 Composition molar ratio of different monomers of dispersant

原料	E0 系列编号						E1 系列编号						E2 系列编号					
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
APEG-2400	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
MAA	12	10	8	6	4	2	12	10	8	6	4	2	12	10	8	6	4	2
SSS	2	4	6	8	10	12	2	4	6	8	10	12	—	—	—	—	—	—
SAS	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2	4	6	8	10	12
IPA	—	—	—	—	—	—	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

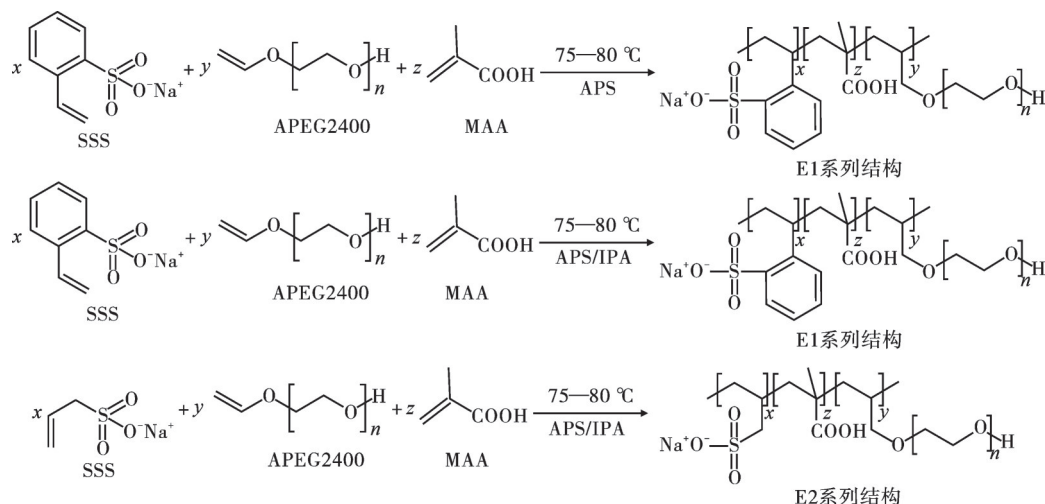


图 1 反应合成路线

Figure 1 Reaction synthesis route

其中 E0 和 E1 系列的单体组成一致, E1 系列在 E0 基础上加入了单体总摩尔量 6.6% 的 IPA 作为链转移剂, E2 系列则在 E1 基础上, 将 SSS 替换为等摩尔量的 SAS。

1.3 表征测试方法

1.3.1 傅里叶红外(FT-IR)表征

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 核磁共振氢谱(^1H NMR)测试

将筛选的分散剂进行真空干燥 24 h, 随后溶于 D_2O 中, 用布鲁克 400 MHz 核磁共振 NMR 波谱仪表征产物的分子结构。

1.3.3 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, 然后用 DMSO 溶液配成 0.3% 稀液, 并过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 滤膜, 最后进入凝胶色谱仪进行测试, 色谱柱温度设为 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3.4 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^[24]。实验采用铂金板法对分散剂样品的表面张力进行表征^[25], 该法能克服铂金环法的不足^[26], 同时无需进行换算, 测定结果为到达最大测量时间时最后 5 个测量值的平均值。首先用样品预润湿铂金板(厚 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 应用评估方法

建筑涂料中, 分散剂的分散效率和耐水性是最主要的两个方面, 而粘度^[27]、热储稳定性^[28]、耐洗刷^[29]这 3 个指标是评判分散剂效果及耐水性好坏的关键。

本实验采用不同分散剂用量对应的浆料粘度曲线, 来确定分散剂的效率和最佳用量。首先, 称量 5.7 kg 的混合粉料(重钙粉、钛白粉和滑石粉), 分散剂配成 30% 的有效成分, 按粉料质量的 0.8%、0.9%、1.0%、1.1%、1.2% 分别滴加到 5 个同规格的 500 mL 烧瓶中。然后, 开启高速分散机器, 将转速调节至 $600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 加入 120 g 的水稀释后, 称取

380 g 的混合粉料缓慢加入到溶液中, 并逐渐提高转速至 $1200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 打浆 5 min 后对比不同浆料的粘度, 并做出相应的粘度曲线。随后, 将分散剂以同等比例添加到内墙配方(见表 2), 分别按 GB/T 9756-2009 合成树脂乳液内墙涂料要求对上述 4 项指标进行评估, 其中 7 d 热储之后的粘度, 采用分散盘于 $600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌 1 min 后进行测试。

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

制漆阶段	原料	配方比重/%
打浆料 搅拌速率 $1200\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌时间 30 min	水	31.7
	消泡剂	0.3
	润湿剂	1.2
	分散剂	0.8
	重钙粉	35.0
	钛白粉	4.5
调漆料 搅拌速率 $600\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 搅拌时间 15 min	滑石粉	7.0
	苯丙乳液	14.0
	水	4.1
	杀菌剂	0.2
	消泡剂	0.1
	成膜助剂	0.9
	流变助剂	0.1
	pH 调节剂	0.1

2 结果及讨论

2.1 不同高分子分散剂结构分析

2.1.1 结构分析

挑选 3 个性能较佳的样品 E0-5、E1-5、E2-5 进行 FT-IR、 ^1H NMR、分子量、表面张力表征测试和浆料粘度曲线对比分析, 图 2 为不同分散剂(E0-5、E1-5、E2-5)的红外光谱。从图 2 可见, 结合物质组成及特征峰可知, 在 $1035\text{—}1050\text{ cm}^{-1}$ 附近的双峰为苯环上的硫氧键伸缩峰、单峰为烷基链上硫氧键的伸缩峰, 且 E0 和 E1 为双峰、E2 为单峰, 说明 E0 和 E1 顺利聚合了 SSS, 而 E2 顺利聚合了 SAS; 在 1100 和 1200 cm^{-1} 附近的双峰为醚基伸缩振动峰, 在 $1720\text{—}1730\text{ cm}^{-1}$ 附近为羰基伸缩振动峰; 在 $3420\text{—}3460\text{ cm}^{-1}$ 附近为羟基伸缩振动峰, 可能为醇羟基或羧羟基。3 个样品除了在 $1035\text{—}1050\text{ cm}^{-1}$ 附近为单双峰的

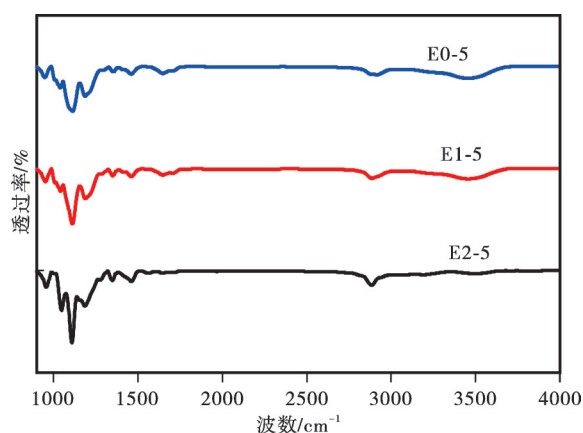


图2 不同分散剂(E0-5、E1-5、E2-5)的红外光谱图
Figure 2 Infrared spectra of different dispersants (E0-5, E1-5, E2-5)

差别外,其他处的衍射峰位置均一致,可判定E0和E1为APEG-2400/MAA/SSS三元共聚结构,E2则为APEG-2400/MAA/SAS三元共聚物。

图3为分散剂的 ^1H NMR图谱。从图3可见: E0-5和E1-5系列,当化学位移在5以上时,除了 δ 在7.5和6.8附近苯磺酸基团的H谱核磁信号外,无其他H质子信号,说明APEG-2400、MAA和SSS聚合完全, δ 在3.60附近为醚基的H信号, δ 在3.50附近为羧基的H信号, δ 在1.00附近为主链上烷基碳链H信号;E2-5图谱中2.0—1.0附近为主链烷基的H信号,但杂峰信号较多,很可能与其分子量偏低及分子量分布偏宽有关; δ 在2.90附近为烷基磺酸根的H信号,与E0-5和E1-5一致的是 δ 在3.60附近和3.50附近的峰分别为醚基和羧基。

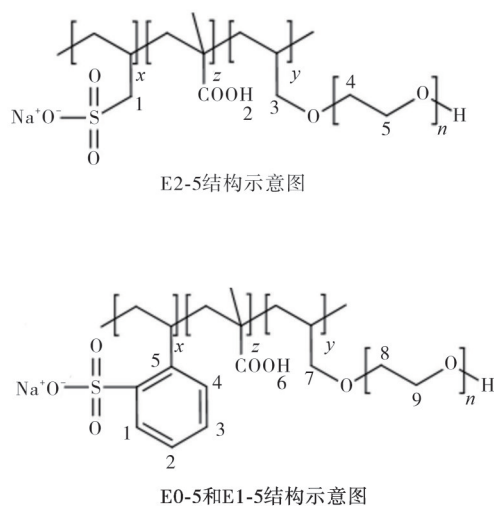
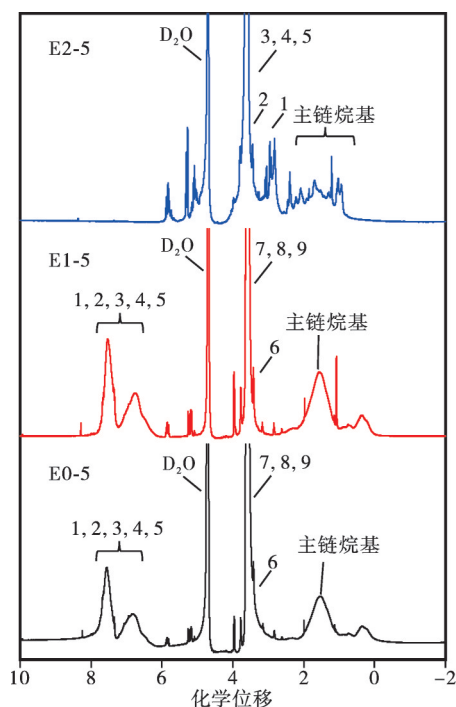


图3 分散剂 ^1H NMR图谱

Figure 3 ^1H NMR characteristic spectra of dispersants

表3和图4为GPC分析结果。由表3可知:在添加链转移剂的E1-5和E2-5的数均分子量可控制在20 000以内,而无添加链转移剂的E0-5的分子量则超过20 000;从分子量分布指数PDI来看,E0的分子量分布指数相对偏大,E1的分子量分布指数相对偏小,说明链转移剂的加入可以提高聚合物的均匀程度,使分子量分布更为狭窄。从图4可见:E1-5

的峰面积集中程度要高于E0-5,这是由于SAS在竞聚率方面低于同等水平的SSS,从而使得产品分子量偏低,同时也辅助验证了 ^1H NMR表征的E2杂峰较多是分子量偏低、分布偏宽所致。另外,从E2的分子量及其分布指数也可看出,SAS与聚醚和聚羧酸在共聚反应的流畅度方面不如SSS,这也是导致其分子量偏低和分布均匀度不如E1系列的原因。

表 3 样品 GPC 测试结果
Table 3 GPC test results of 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
E0-5	23 151.0	33 957.0	2.0
E1-5	18 223.0	20 719.0	1.6
E2-5	5 920.0	11 609.0	1.9

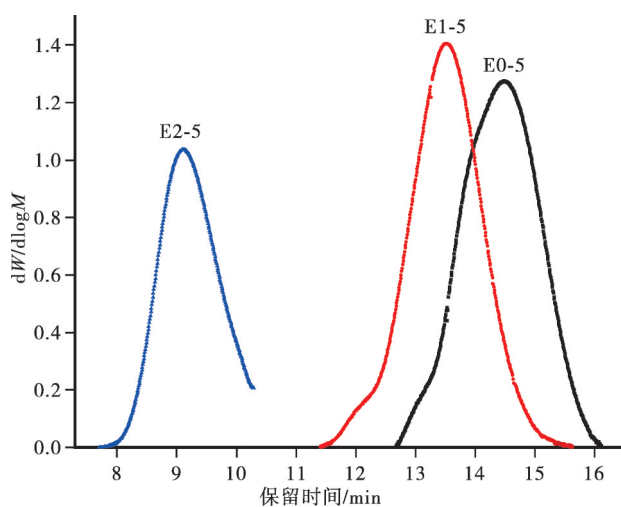


图 4 GPC 谱图

Figure 4 GPC spectra

2.1.2 表面张力分析

实验对筛选样 E0-5、E1-5 和 E2-5 分别进行表面张力测试,结果如图 5 所示。从图 5 可见,筛选的 3 种分散剂样品的表面张力排序为 $E0-5 > E1-5 > E2-5$ 。

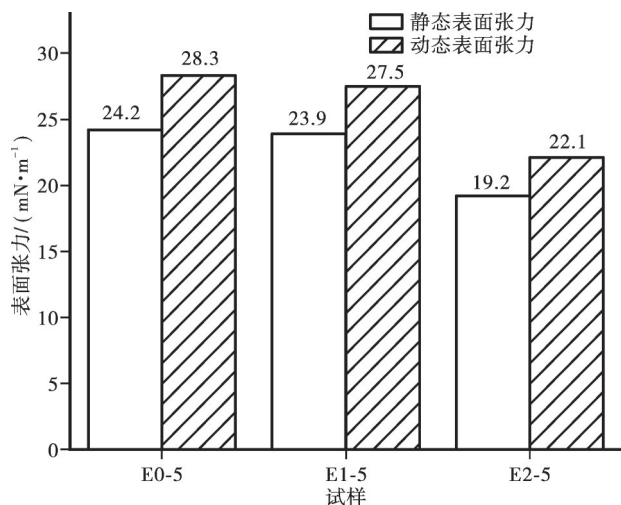


图 5 铂金板法表面张力对比

Figure 5 Surface tension comparison of platinum plate method

图 6 为合成所得分散剂按不同的添加比例所对应的浆料粘度,其中每个分散剂用量浓度梯度的排序为 E0-1—E0-6(右斜纹柱状图)、E1-1—E1-6(空白柱状图)、E2-1—E2-6(左斜纹柱状图)。从图 6 可见, E0-5、E1-5 和 E2-5 的浆料降粘效率最高,即 APEG-2400、MAA、SSS 或 SAS 的摩尔比例在 1:4:10 时的组合较为理想,平行对比 3 个较佳样品时 E1-5 的降粘效率最高。

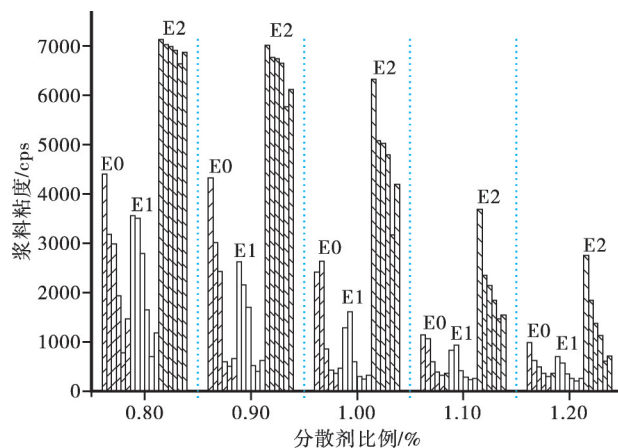


图 6 不同分散剂用量的打浆粘度对比

Figure 6 Comparison of slurry viscosity under different dispersant ratios

2.2 成品涂料应用测试

热储稳定性、耐洗刷性能较好地反映出分散剂的分散稳定性及涂料耐水性。将分散剂应用于内墙涂料中,其评估结果列于表 4。由表 4 可知,从浆料热储前后粘度变化、泌水情况及涂层耐洗刷次数方面来看, E0、E1 系列的效果要优于 E2 系列,而添加 IPA 的 E1 系列则要优于未加 IPA 的 E0 系列。

当 $n(\text{APEG-2400}) : n(\text{MAA}) : n(\text{SSS}) = 1 : 4 : 10$ 时,并且搭配链转移剂 IPA 为较佳工艺,说明 SSS 在同摩尔比例的情况下优于 SAS,同时分子量需要在一个较适中的水平,才能更好地发挥分散效果。另外可推测,SSS 由于其苯环结构所带来的空间位阻效应要优于 SAS,并且协同了聚醚和聚羧酸结构能产生更理想的粉体表面锚定效应,从而让粉料在涂料体系中更稳定、均匀地分布,从而得到更佳的热储稳定性和耐洗刷性。结合凝胶色谱和表面张力的表征结果可知,并非分子量和表面张力越低,分散效果就越好,而是需要一个适当的区间。分子量太高容易导致链段过长,从而使得粒子间的“架桥”效应引起折叠而团聚,降低分散体系的稳定性;分子

表4 内墙涂料评估结果
Table 4 Evaluation results of interior wall coatings

分散剂 编号	初样粘度/ cps	热储粘度/ cps	粘度变化/ %	静置泌水情况 (7 d, 50 ℃)	耐洗刷(开始露底)次 数/次
E0-1	124.5	159.2	27.9	泌水,搅拌可恢复	<1000
E0-2	121.0	142.8	17.9	泌水,搅拌可恢复	<1000
E0-3	112.4	123.5	9.9	轻度泌水,搅拌可恢复	<1500
E0-4	107.6	113.3	5.3	正常	>1500
E0-5	103.3	107.1	3.7	正常	>1500
E0-6	109.5	115.6	5.6	正常	>1500
E1-1	119.0	140.5	18.1	泌水,搅拌可恢复	<1000
E1-2	115.3	125.6	8.9	轻度泌水,搅拌可恢复	<1500
E1-3	106.8	113.0	6.1	轻度泌水,搅拌可恢复	<1500
E1-4	102.7	105.8	3.0	正常	>1500
E1-5	97.8	99.8	2.0	正常	>1500
E1-6	103.6	106.4	2.7	正常	>1500
E2-1	149.2	184.7	23.8	泌水,搅拌可恢复	<500
E2-2	140.7	175.4	24.7	泌水,搅拌可恢复	<500
E2-3	136.8	166.6	21.8	泌水,搅拌可恢复	<500
E2-4	133.1	157.2	18.1	轻度泌水,搅拌可恢复	<1000
E2-5	132.2	152.5	15.4	轻度泌水,搅拌可恢复	<1000
E2-6	134.2	159.1	18.6	轻度泌水,搅拌可恢复	<1000

量过低虽然润湿效率高,但无法提供有效的空间位阻,从而导致分散稳定性不佳。故在该体系中,分子量在18 000左右的分散效果相对更好^[31-32]。

综上所述,本研究所得聚醚-聚羧酸盐-聚磺酸盐的优化三元聚羧酸分散剂中,采用多尺度空间位阻和多梯度电荷分布设计来获得较佳粉体锚定效应,同时通过链转移剂调节分子量,使其达到润湿性和分散性的平衡。同时,本研究的结果也可为后续的同类课题提供参考。

3 结论

通过调控多层次的空间位阻及多梯度的电位差异,得到一种对建筑涂料粉体具备高效、稳定分散效果的三元共聚物水性分散剂。利用傅里叶红外(FT-IR)、核磁共振氢谱(¹H NMR)和凝胶渗透色谱(GPC)对三元共聚物烯丙基聚氧乙烯醚-甲基丙烯酸-苯乙烯磺酸钠共聚物进行结构表征分析,同时结合分散效率、热储稳定性、表面张力等性能测试,证明了苯乙烯磺酸盐所得共聚物比烷基磺酸盐具有更理想的性能,并且将其数均分子量控制在18000左右,从而使其具有较佳的分散性和耐水性。

参考文献:

- [1] REUTER E, SILBER S, PSIORZ C. The use of new blockcopolymeric dispersing agents for waterborne paints-theoretical and practical aspects [J]. Progress in Organic Coatings, 1999, 37: 161-167.
- [2] PASHLEY R M. DLVO and hydration forces between mica surfaces in Li⁺, Na⁺, K⁺, and Cs⁺ electrolyte solutions: A correlation of double-layer and hydration forces with surface cation exchange properties [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1981, 83 (2): 531-546.
- [3] VERWEY E J. Theory of the stability of lyophobic colloid [J]. Journal of Physical C Colloid Chemistry, 1946, 11: 631-636.
- [4] 周硕衡, 满瑞, 郭炜敏, 等. 水性建筑防水涂料的发展现状与发展趋势[J]. 化工设计通讯, 2020, 46 (2): 56.
- [5] 林宣益. 2021年建筑涂料市场回顾及2022年发展展望[J]. 中国涂料, 2022, 37 (3): 7-13.
- [6] 黄竹君. 浅谈水性涂料用高分子分散剂[D]. 北京: 北京化工大学, 2018.
- [7] LIN X J, PANG H, WEI D D, et al. Effect of superplasticizers with different anchor groups on the properties of cementitious systems [J]. Colloids and

- Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 630, 127207.
- [8] CHEN S L, ZHANG J L, SUN S M, et al. Dispersion, fluidity retention and retardation effect of polyacrylatebased ether superplasticizer nanomicelles in Portland cement [J]. Construction and Building Materials, 2021, 290:123-149.
- [9] ABILE R, RUSSO A, LIMONE C, et al. Impact of the charge density on the behaviour of polycarboxylate ethers as cement dispersants [J]. Construction and Building Materials, 2018, 180: 477-490.
- [10] ZHANG G H, ZHU N, LI Y B, et al. Influence of side-chain structure of polycarboxylate dispersant on the performance of coal water slurry [J]. Fuel Processing Technology, 2017, 161: 1-7.
- [11] GUNAWANT P, LOKHANDE R, JAGTAP N. Design and synthesis of polymeric dispersant for waterborne paint by atom transfer radical polymerization[J]. Designed Monomers and Polymers, 2016, 19 (3): 256-270.
- [12] 刘伟. 基于间十五烷基酚聚脂型超分散剂研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
- [13] 张光华, 来智超, 周小丰, 等. 一种新型聚合物分散剂的制备及表征[J]. 化工环保, 2007, 27 (2): 180-183.
- [14] TIAN Q M, ZHANG Q. Synthesis and performance of sodium salt of MAA/St/SAS copolymer dispersant [J]. Earth and Environmental Science, 2019, 310: 1-7.
- [15] PEI K M, HUANG Y J, YU X, et al. Synthesis of a ternary polysulfonate dispersant and its suspension performance[J]. Processes, 2022, 195 (10): 1-10.
- [16] CUI C, ZHANG S. Synthesis, scale inhibition and dispersion performance evaluation of the environmentally benign additive IA-AMPS-APEG copolymer [J]. Environmental Science: Water Research & Technology, 2019(5): 1736-1747.
- [17] MA J F, SHANG Y Z, PENG C J, et al. Synthesis and properties of comb-like and linear polymers: Effects of dispersant structure on the bubble structure, surface activity, adsorption, and rheological performance [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 562: 336-344.
- [18] HUA S X, CHEN Y M, WU C N, et al. The performance and dispersing mechanism of anionic dispersants in slurries prepared by upgraded coal [J]. Colloids and Surfaces A, 2020, 606: 1-11.
- [19] KAKUI T, KAMIYA H. Effect of sodium aromatic sulfonate group in anionic polymer dispersant on the viscosity of coal-water mixture [J]. Energy & Fuels, 2004, 18: 652-658.
- [20] ATESOK G, DINCER H, OZER M A, et al. The effects of dispersants (PSS-NSF) used in coal-water slurries on the grindability of coals of different structures [J]. Fuel, 2005, 84: 801-808.
- [21] BALASTRE M, ARGILLIER J F, ALLAIN C, et al. Role of polyelectrolyte dispersant in the settling behaviour of barium sulphate suspension [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2002, 211: 145-156.
- [22] XIE R B, SUGIME H, NODA S. Dispersing and doping carbon nanotubes by poly (p-styrene-sulfonic acid) for high-performance and stable transparent conductive films[J]. Carbon: An Fnternational Journal Sponsored by the American Carbon Society, 2020, 164: 150-156.
- [23] ZHU J F, ZHANG G H, MIAO Z, et al. Synthesis and performance of a comblike amphoteric polycarboxylate dispersant for coal-water slurry [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2012, 412: 101-107.
- [24] 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.
- [25] 赵慧晖, 廖翼涛, 杜烨, 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] 张光华, 李元博, 朱军峰, 等. 长侧链聚羧酸盐 SSS/AA/MPEGAA 的制备及其性能研究[J]. 功能材料, 2015, 10 (46): 10104-10109.
- [31] 张光华, 屈倩倩, 朱军峰, 等. SAS/MAA/MPEGMAA 聚羧酸盐分散剂的制备与性能[J]. 化工学报, 2014, 65 (8): 3291-3297.
- [32] ZHANG G H, LI J G, ZHU J F, et al. Syntheses and evaluations of three sulfonated polycondensate dispersants for coal-water slurries [J]. Powder Technology, 2014, 254: 572-578.

Synthesis of Ternary Polycarboxylic Acid Dispersant and Its Application in Architectural Coatings

LUO Zhiming¹, ZHANG Yulin², ZHANG Hengtong³, HONG Liang¹, HU Jiwen³, LIN Shudong^{3*}

(1. Guangdong Longhu Sci. & Tech. Company Limited, Shantou 515041, China; 2. Beijing University of Chemical Technology, Paris Curie Engineer School, Beijing 100029; 3. Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China)

Abstract: Good dispersion efficiency and high water-resistance of the dispersant agent were hard to simultaneously obtain in water-based architectural coatings. In this study, olefin monomers such as allyl polyoxyethylene ether (APEG-2400), methacrylic acid (MAA), sodium styrene sulfonate (SSS) / sodium allyl sulfonate (SAS) and molecular weight regulator isopropyl alcohol (IPA) were used for the polymerization of ternary polycarboxylic acid dispersants in different proportions. Effects of different sulfonic acid monomers on dispersion properties in different types and proportions ternary compound dispersant system were studied in water-base coatings. The functional groups were characterized by FTIR and ¹H NMR. The relative molecular weight & distribution, surface tension and other metrics were characterized by gel permeation chromatograph and surface tensimeter, respectively. The effects of the composition, proportion and overall molecular weight of different sulfonic acid groups on the dispersion properties of powder and coating application were discussed. The ideal dispersant was obtained by the suitable reaction condition: $n(\text{APEG-2400}) : n(\text{MAA}) : n(\text{SSS}) : n(\text{IPA}) : n(\text{APS}) = 1 : 4 : 10 : 0.75 : 1.05$, 75 °C reaction temperature, 150 min of reaction time for dropping. It showed an ideal dispersing performance by the suitable surface tension ($18.2 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$), compatible number average molecular weight (18 000), good heat stability and ideal scrubbing resistance (>1500 times).

Keywords: water-base coatings; ternary polymerization; polycarboxylic acid dispersant; dispersion efficiency; water-resistance

(学术编辑:褚欣)